

# Physikalisch Technische Bundesanstalt

## PTB-Bericht

Wolfgang Hemminger (Hrsg.)

### **Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung**

Vorträge des 67. PTB-Seminars

PTB-W-37  
Braunschweig, Juni 1988

ISSN 0341-6739  
ISBN 3-88314-787-7



## Die Serien der PTB-Berichte

Abteilung Atomphysik	PTB-APh
Abteilung Technisch-Wissenschaftliche Dienste	PTB-TWD
Abteilung Elektrizität	PTB-E
Abteilung Fertigungsmeßtechnik	PTB-F
Abteilung Mechanik und Akustik	PTB-MA
Abteilung Optik	PTB-Opt
Abteilung Sicherstellung und Endlagerung radioaktiver Abfälle	PTB-SE
Abteilung Wärme	PTB-W
Dosimetrie	PTB-Dos
Elektronische Entwicklung	PTB-EW
Forschungs- und Meßreaktor Braunschweig	PTB-FMRB
Literaturzusammenstellungen und Veröffentlichungsverzeichnisse	PTB-L
Medizinische Meßtechnik	PTB-MM
Neutronendosimetrie	PTB-ND
Internationale Organisation für Gesetzliches Meßwesen	PTB-OIML
Physikalische Grundlagen	PTB-PG
Radioaktivität	PTB-Ra
<u>Ausgelaufene Serien</u>	
Institut Berlin der PTB (bis 1980)	PTB-IB
Abteilung Akustik (bis 1985)	PTB-Ak
Abteilung Mechanik (bis 1985)	PTB-Me

---

### Herausgeber:

Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
Postfach 3345  
3300 Braunschweig

Telefon: 0531/5920  
Telex: 9 52 822 ptb d  
Telegramme: bundesphysik braunschweig

Institut Berlin  
der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt  
Abbestraße 2 - 12  
1000 Berlin 10 (Charlottenburg)

Telefon: 030/34811  
Telegramme: bundesphysik berlin

### Vertrieb:

Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10  
Am Alten Hafen 113-115  
2850 Bremerhaven

Telefon: 0471/46093-95

# Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Abteilung Wärme

PTB-W-37

## Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung

Vorträge des 67. PTB-Seminars am 10. und 11. Dezember 1987

von

Wolfgang Hemminger (Hrsg.)



## **Inhaltsverzeichnis**

Bericht über das Seminar	1
Seminarprogramm	2
<b>Gaskalorimeter zur Brennwertmessung</b>	<b>5</b>
Dipl.-Ing. H. Assenmacher und Dipl.-Chem. G. Herbst Ruhrgas AG, Essen	
<b>Kalorimetrische Kalibriergase</b>	<b>31</b>
Dr. H. Klinge Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig	
<b>Die Zulassungsprüfung an Gaskalorimetern</b>	<b>39</b>
W. Niedung Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig	
<b>Über die Brennwertermittlung von Gasen mittels Prozeß- Gaschromatographie</b>	<b>47</b>
Dipl.-Ing. L. Below und Dipl.-Chem. G. Herbst Ruhrgas AG, Essen	
<b>Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen</b>	<b>65</b>
Dr. K. Wilde Linde AG, Werksgruppe Technische Gase, Unterschleißheim	
<b>Kalibriergase für die Verwendung an Gas-Chromatographen als eichfähige Brennwert-Meßgeräte</b>	<b>79</b>
Dr. W. Karl Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin	
<b>Langzeitprobennahme mittels eines elektronischen Probennehmers</b>	<b>89</b>
Dr. K. Homann Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen (VEW) AG, Dortmund	
<b>Bestimmung von Gaskenndaten aus der gaschromato- graphischen Analyse</b>	<b>99</b>
Dr. H.-J. Krabbe Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen (VEW) AG, Dortmund	

<b>Erfahrungen bei der Zulassungsprüfung von Gaschromatographen als Brennwertmeßgeräte</b>	<b>105</b>
W. Niedung Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig	
<b>Gasaufbereitung von L- und H- Gasen gemäß DVGW G 260</b>	<b>113</b>
Dipl.-Ing. W. Holschumacher BEB Erdgas und Erdöl GmbH, Hannover	
<b>Erläuterungen zum DVGW-Arbeitsblatt G 685 Beiblatt I</b>	<b>127</b>
Dr. W. Albach Niedersächsisches Landesverwaltungsamt - Eichwesen -, Hannover	
<b>Erste Erfahrungen mit der rechnergestützten Zuordnung von Brennwerten mit dem GANPRODA-Programmsystem</b>	<b>135</b>
Dipl.-Ing. E. Herr Ferngas Salzgitter GmbH, Salzgitter	
<b>Brennwertzuordnung mit Hilfe von Identifikations-Meßstellen</b>	<b>145</b>
Dr. W. Fiedrichs Thyssengas GmbH, Duisburg	
<b>Die Rolle des Erdgases in der deutschen Energieversorgung - wirtschaftliche und rechtliche Aspekte -</b>	<b>155</b>
Dr. F. B. Bramkamp Bundesministerium für Wirtschaft, Bonn	

Bericht über das 67. PTB-Seminar

**"Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie  
und der Thermischen Gasabrechnung"**

am 10. und 11. Dezember 1987

Zum 67. PTB-Seminar "Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung" fanden sich etwa 90 Teilnehmer ein. Die größte Teilnehmergruppe stellten die Gasversorgungsunternehmen, auch die Eichämter der Länder waren mit zahlreichen Teilnehmern vertreten.

In 16 Vorträgen wurden vier Themenkreise vorgestellt: Die Gaskalorimetrie (einschließlich der Kalibriergase und der Zulassungsprüfung), die Prozeß-Gaschromatographen zur Brennwertmessung, ebenfalls einschließlich der Kalibriergase und ersten Erfahrungen bei der Zulassungsprüfung, die Situation bei der Gasaufbereitung und -beschaffenheit, und schließlich der Stand der Technik bei der Brennwertzuordnung mit Hilfe einer Überwachungspflichtigen Datenverarbeitungsanlage innerhalb von Gas-Verbundnetzen mit verschiedenen Einspeisungen. Zu diesen Vorträgen fanden ausführliche Diskussionen statt.

Zur Abrundung und als Abschluß der Schwerpunktthemen des Seminars wurde über neue Geräte und Trends bei der Brennwertmessung berichtet, sowie über rechtliche und wirtschaftliche Aspekte der Gasversorgung in der Bundesrepublik Deutschland.

Fast alle gehaltenen Vorträge sind in diesem Bericht abgedruckt. Vielen Dank den Autoren für die reibungslose und entgegenkommende Zusammenarbeit.

Der Helmholtz-Fonds e. V. hat dieses Seminar finanziell unterstützt.

W. Hemminger

67. PTB-Seminar

Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie  
und der Thermischen Gasabrechnung

Programm

Donnerstag, 10.12.1987

09.00 Uhr	Begrüßung	J. Bortfeldt Mitglied des Präsidiums der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
09.30 Uhr	Gaskalorimeter zur Brennwertmessung	H. Assenmacher und G. Herbst Ruhrgas AG, Essen
10.10 Uhr	Kalorimetrische Kalibriergase	H. Klinge PTB, Braunschweig
11.00 Uhr	Die Zulassungsprüfung an Gaskalorimetern	W. Niedung PTB, Braunschweig
11.20 Uhr	Über die Brennwertermittlung von Gasen mittels Prozeß-Gaschromatographie	L. Below und G. Herbst Ruhrgas AG, Essen
13.30 Uhr	Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen	K. Wilde Linde AG, Unterschleißheim
14.00 Uhr	Kalibriergase für die Verwendung an Gas-Chromatographen als eichfähige Brennwert-Meßgeräte	W. Karl BAM, Berlin
15.00 Uhr	Langzeitprobennahme mittels eines elektronischen Probennehmers	K. Homann VEW AG, Dortmund
15.15 Uhr	Bestimmung von Gaskennwerten aus der gaschromatographischen Analyse	H.-J. Krabbe VEW AG, Dortmund



15.30 Uhr	Erfahrungen bei der Zulassungsprüfung von Gaschromatographen als Brennwertmeßgeräte	W. Niedung PTB, Braunschweig
16.15 Uhr	Gasaufbereitung von L- und H- Gasen gemäß DVGW G 260	W. Holschumacher BEB Erdgas und Erdöl GmbH, Hannover
16.40 Uhr	Beschaffenheit von Brenngasen in der öffentlichen Gasversorgung nach DVGW G 260	Th. Heike Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe

Freitag, 11.12.1987

09.00 Uhr	Erläuterungen zum DVGW-Arbeitsblatt G 685 Beiblatt I	W. Albach Niedersächsisches Landes- verwaltungsamt - Eichwesen, Hannover
09.30 Uhr	Erste Erfahrungen mit der rechnergestützten Zuordnung von Brennwerten mit dem GANPRODA-Programmsystem	E. Herr Ferngas Salzgitter GmbH, Salzgitter
10.00 Uhr	Brennwertzuordnung mit Hilfe von Identifikations-Meßstellen	G. Friedrichs Thyssengas GmbH, Duisburg
11.00 Uhr	Neue Geräte und Trends bei der Brennwertmessung	G. J. van Rossum Centre for Surface Technology, Overveen, Holland
11.40 Uhr	Die Rolle des Erdgases in der deutschen Energieversorgung - wirtschaftliche und rechtliche Aspekte -	F. B. Bramkamp BMWi, Bonn
12.10 Uhr	Schlußwort	W. Hemminger PTB, Braunschweig



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

## **Gaskalorimeter zur Brennwertmessung**

H. Assenmacher und G. Herbst, Ruhrgas AG,  
Essen

### **Einleitung**

Im Jahre 1969 hat der Bundestag ein Gesetz über das Meß- und Eichwesen - kurz Eichgesetz - verabschiedet, das am 01.07.1970 in Kraft getreten ist /1/. In § 1 legt dieses Gesetz u. a. fest, daß Meßgeräte zur unmittelbaren oder mittelbaren Bestimmung der thermischen oder elektrischen Energie oder Leistung geeicht (beglaubigt) sein müssen, wenn sie im geschäftlichen Verkehr verwendet werden. Die Eichung setzt eine Eichfähigkeit der Geräte voraus, zudem müssen sie den Zulassungsanforderungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) genügen.

Da im Gasfach weitgehend die Thermische Gasabrechnung /2/ durchgeführt wird, indem das Produkt aus gemessenem Brennwert und Normvolumen über den Abrechnungszeitraum gebildet wird, muß die Brennermittlung von Gasen mit eichpflichtigen Geräten erfolgen. Die PTB hat bisher nur selbsttätige Gaskalorimeter für die Brennermittlung, aber noch keine Geräte für die Heizwertermittlung von Gasen für eichfähig befunden. So kommt dem Brennwert  $H_{0,n}$  als Abrechnungsgröße eine besondere Bedeutung zu, obwohl der Heizwert  $H_{u,n}$  sicherlich die anwendungstechnisch interessantere Größe ist.

Es war ein langer Weg bis zu dem heute erreichten technischen Stand der kontinuierlichen Brennwertmessung mit eichfähigen selbsttätigen Gaskalorimetern. Ein erstes solches Meßgerät kam in Deutschland in den zwanziger Jahren auf den Markt. Bemühungen, die seinerzeit verfügbaren Gaskalorimeter zu eichen, gehen in der Bundesrepublik Deutschland auf den Anfang der 50er Jahre zurück. Aufgrund durchgeführter Messungen und vorliegender Erfahrungen kamen 1951 Kalorimeter-Hersteller, Chemiker von Kokereien und von Gastransport- und Versorgungsunternehmen sowie die zuständigen Stellen der PTB übereinstimmend zur Ansicht, daß es nach dem erreichten Stand der Technik möglich sein müßte, selbsttätige Gaskalorimeter im eichtechnischen Sinne verschließend zu sichern, d. h. die Kalorimeter sollten nach der Kalibrierung für eine gewisse Zeit innerhalb noch festzulegender Fehlergrenzen ohne Nachjustierung richtig messen.

Ein erster Antrag auf Zulassung des Modells Junkers wurde dann am 06.12.1952 von der Firma Heer gestellt und kurze Zeit später ein solcher von der Firma Reineke für deren Kalorimeter, und aus dem gleichen Jahre datiert auch der erste Entwurf einer Eichordnung

für selbsttätige Gaskalorimeter /3/.

Bis zur endgültigen Zulassung mußten allerdings beide Kalorimeter noch weiter verbessert werden. Sie erfolgte schließlich 1955. Erst 1970 kam mit dem Thomas-Cambridge-Kalorimeter ein weiteres und 1981 das bisher letzte, nämlich das Cutler-Hammer-Kalorimeter, als eichfähiges Meßgerät hinzu.

Mit dem Eichgesetz und der Eichordnung waren selbsttätige Gaskalorimeter endgültig in die Eichpflicht aufgenommen und ihre Bauart vorgeschrieben worden. Am 03.03.1972 erschien die erste Fassung der Prüfvorschriften für selbsttätige Gaskalorimeter, die Eichanweisung, eine der wichtigsten Vorschriften für die Betreiber von Kalorimetern /4/.

### Funktion der Kalorimeter

Das Grundprinzip der Brennwertermittlung von Gasen ist bei allen bisher zugelassenen, eichfähigen Gaskalorimetern gleich.

Bild 1 zeigt ein vereinfachtes Funktionsschema. Ein bekanntes Volumen Gas wird verbrannt und die frei werdende Energie wird an ein bekanntes Volumen eines Wärmeträgers abgegeben. Die Temperaturerhöhung des Wärmeträgers ist proportional dem Brennwert des Gases.

Zur Zeit gibt es - wie bereits erwähnt - vier von der PTB in der Bundesrepublik Deutschland zugelassene Kalorimetertypen. Diese werden in Gattungen eingeteilt:

- \* Die Verbrennungswärme wird auf Wasser als Wärmeträger übertragen (Gattung 011 und 012)
- \* Die Verbrennungswärme wird auf Luft als Wärmeträger übertragen (Gattung 021)

**Junkers- und Reineke-Kalorimeter (Gattung 011 und 012).** Bei diesen Kalorimetern werden Gas und Verbrennungsluft bei konstanter Temperatur und mit Wasserdampf gesättigt einem Brenner zugeführt, der sich in einem Wärmeaustauscher befindet. Die bei der Verbrennung frei werdende Energie wird weitgehend über den Wärmeaustauscher an Wasser übertragen, dessen Temperaturanstieg als Maß für den Brennwert des Gases dient.

Beide Kalorimeter (Junkers- und Reineke-Kalorimeter) arbeiten nach diesem Prinzip. Sie unterscheiden sich nur darin, daß der Typ Junkers kontinuierlich und der Typ Reineke diskontinuierlich Meßwerte liefert.

In Bild 2 ist ein Junkers-Kalorimeter (Modell 30) abgebildet, welches im "Gaseum" der Ruhrgas aufgebaut ist. Da dieser Kalorimeter-Typ in der gesamten Gaswirtschaft keinerlei Bedeutung mehr hat, soll deshalb auch nicht mehr näher darauf eingegangen werden.

Bild 3 zeigt ein Reineke-Kalorimeter, Modell 66, und Bild 4 das Funktionsschema eines Reineke-Kalorimeters:

Aus einem Behälter (2) wird Wasser mittels einer Pumpe (1) nach Durchgang durch ein Wasserfilter (3) in einen Überlauf (4) gefördert. Von hier wird durch eine Einlaufdüse (4 a) über das Zulaufrohr ein konstantes Wasservolumen dem Gasmeßrohr (5), dem Kalorimeterkörper mit Wärmetauscher (6) und dem Wassermeßrohr (7) zugeführt. Zulaufrohr, Gas- und Wassermeßrohr sind miteinander kommunizierend verbunden.

Das Wasser steigt in den Meßrohren gleichmäßig an und verdrängt das Gas aus dem Gasmeßrohr (5), das dann durch den Wasserabscheider (8) zum Brenner (9) gelangt und verbrennt. Das heiße Abgas gibt seine Wärme an das durch den Wärmetauscher (6) zum Wassermeßrohr (7) fließende Wasser ab.

Die Messung erfolgt durch einen Abgriff zum Ende der Meßperiode, wenn das Gasmeßrohr ca. zu 2/3 mit Wasser gefüllt ist und ein Beharrungszustand der Wasseraustrittstemperatur am Wärmetauscher (6) erreicht ist. Über einen Kontaktgeber wird die Temperaturdifferenz zwischen Wasserein- und -ausgangstemperatur mittels einer Thermosäule (17) abgegriffen und nach entsprechender Verstärkung und Umwandlung durch einen Meßumformer angezeigt.

Nach Beendigung des Meßvorganges werden die Meßrohre über den Heber (10) entleert, wobei über den Druckregler (13) und das hydraulische Umschaltventil (15) gleichzeitig frisches Gas dem Gasmeßrohr (5) und dem Brenner (9) zugeführt wird. Nach dem Füllvorgang schließen der Druckregler und das Umschaltventil, und ein neuer Meßvorgang beginnt.

Dieser Zyklus wiederholt sich nach jeweils ca. 4 Minuten. Um die Wassereingangstemperatur konstant zu halten, wird das durch den Heber zum Wasserbehälter zurückfließende erwärmte Wasser über ein Kühlsystem (26) zurückgekühlt.

Der anstehende Meßwert wird von der Raumluft- und Gastemperatur, dem barometrischen Luftdruck, dem anstehenden Gasdruck und der Gasfeuchte beeinflusst. Um einen auf den Normzustand 0 °C und 1 013,25 mbar und trocken bezogenen Brennwert zu erhalten, ist ein Umwerter (19), der in dem Überlaufkasten (4) des Kalorimeters sitzt, direkt mit dem anstehenden Meßwert gekoppelt.

Das Bild 5 zeigt das Schema eines Umwerters:

Dieser Umwerter besteht aus einem Fühler (5) und einem Membrankörper (7). Über den Wärmeträger Wasser wird gewährleistet, daß der Fühler immer die gleiche Temperatur wie das Brenngas hat.

Der Membrankörper steht über eine Öffnung in der Grundplatte (1) mit der Atmosphäre in Verbindung. Bei Wassertemperatur- oder Luftdruckänderung wird mechanisch über eine Druckstange (15) und einen Hebel (19) der Schleifer (18) eines Potentiometers (24) verstellt. Diese Widerstandsänderung bewirkt eine Spannungsänderung und damit einen jeweils auf Normzustand umgewerteten Meßwert  $H_{0,n}$ .

Folgende Grundbeziehung liegt diesem Vorgang zugrunde:

$$H_{o,n} = c \cdot \frac{W}{G} \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{Z}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{T}{T_n} \cdot \frac{P_n}{P_b + P_e - \varphi \cdot P_s}$$

$$H_{o,n} = c \cdot \frac{W}{G} \cdot \Delta t \cdot \frac{T}{T_n} \cdot \frac{P_n}{P_b + P_e - \varphi \cdot P_s}$$

Darin bedeuten:

$H_{o,n}$	Brennwert im Normzustand	in kWh/m <sup>3</sup>
$c$	Spezifische Wärmekapazität des Wassers	in kWh/m <sup>3</sup> °C
$W$	Wärmeträgervolumen	in m <sup>3</sup>
$G$	Gasvolumen	in m <sup>3</sup>
$\Delta t$	Temperaturdifferenz	in °C
$\frac{1}{Z}$	Umwertfaktor	
$P_n$	Druck im Normzustand	in mbar
$P_b$	barometrischer Luftdruck	in mbar
$P_e$	Überdruck am Gasbrenner	in mbar
$P_s$	Partialdruck des Wasserdampfes	in mbar
$\varphi$	relative Feuchte (gemäß Sättigung im Gasbefeuchter ist $\varphi = 1$ zu setzen)	
$T_n$	Temperatur im Normzustand	in °C
$T$	Gastemperatur	in °C

**Thomas-Cambridge- und Cutler-Hammer-Kalorimeter (Gattung 021).** Bei diesen Kalorimetern dient Luft als Wärmeträger. Die nächsten beiden Bilder (6 und 7) zeigen die kontinuierlich messenden und im Prinzip baugleichen Kalorimeter Thomas-Cambridge und Cutler-Hammer. Letzteres, in den USA gebaut, ist das Folgemodell für das seit 1976 in England nicht mehr gebaute, aber nach wie vor im Einsatz befindliche Thomas-Cambridge-Kalorimeter.

In Bild 8 ist das Funktionsschema des Thomas-Cambridge-Kalorimeters dargestellt. Bei diesem Kalorimeter werden Gas, Verbrennungsluft und Kühlluft in einem bestimmten konstanten Volumenverhältnis zueinander gehalten. Dies geschieht über drei getrennte nasse Gas- bzw. Luftmesser, die über ein mechanisches Getriebe gekoppelt sind, von einem Elektromotor angetrieben werden und daher als Förderpumpen arbeiten. Sie liegen in einem gemeinsamen Wassertank, der mit einem gewölbten Deckel verschlossen ist.

Aus dem zwischen der Wasseroberfläche und dem Deckel gebildeten Raum werden die Verbrennungsluft und die Kühlluft gefördert. Es erfolgt dort bereits eine Angleichung an die Wassertemperatur und Aufsättigung, die vollständige Temperaturangleichung und Sättigung des Gases und der Luft mit Wasser stellt sich beim Durchgang durch die nassen Gas- bzw. Luftmesser ein.

In Bild 9 ist der Wärmeaustauscher mit Brenner schematisch abgebildet. Ausgangsseitig stehen Gas- und Luftmesser über den Brenner bzw. Wärmeaustauscher mit der Atmosphäre in Verbindung, wodurch weitgehende Druckgleichheit für Gas, Verbrennungs- und Kühlluft gegeben ist. Der Druckausgleich wird zusätzlich durch eine nur wenige Millimeter betragende Wassertauchung gewährleistet, die für das Gas/Primärluftgemisch, die Sekundärluft und die Kühlluft vor Eintritt in den Brenner bzw. Wärmeaustauscher im Brennersumpf für alle gemeinsam angeordnet ist.

Durch diese Konstruktionsmerkmale wird erreicht, daß die Zustandsbedingungen für Gas, Verbrennungs- und Kühlluft jederzeit gleich sind. Diese Tatsache macht es möglich, die Verbrennungswärme des Gases - unabhängig von den jeweiligen Zustandsbedingungen - ohne zusätzlichen Umwelter zu messen. Da das Abgas auf die Ausgangstemperaturen von Gas und Brennluft abgekühlt wird und das Verbrennungswasser dabei kondensiert, handelt es sich bei der gemessenen Verbrennungswärme um den Brennwert  $H_{0,n}$ .

### **Meßbedingungen für Gaskalorimeter**

Neben den Anforderungen an die Kalorimeter selbst und deren Zubehör hat die PTB weitere Richtlinien erlassen, so z. B. die "Anforderungen der PTB an die Aufstellungsräume (Gebrauchsort) von selbsttätigen Gaskalorimetern" vom Juli 1977 /5/.

Um einen möglichst störungsfreien Betrieb der Gaskalorimeter zu erreichen, sollten nachfolgend aufgeführte Bedingungen - die Anforderungen der PTB eingeschlossen - eingehalten werden.

Aufstellungsort:

- \* Das Gaskalorimeter ist in einem trockenen, sauberen, mit Temperaturregelung und Belüftung versehenen Raum aufzustellen
- \* Zur besseren Reinhaltung des Raumes ist ein gefliester Boden anzuraten
- \* Der Zugang des Raumes muß über eine Schleuse erfolgen
- \* Der Raum sollte keine Fenster haben
- \* Die Mindestgrundfläche des Raumes muß für ein Kalorimeter 12 m<sup>2</sup> betragen, etwas mehr ist aber empfehlenswert.

### Raumtemperatur:

Für eine exakte Brennwertmessung ist eine möglichst konstant ausgeregelte Raumtemperatur erforderlich.

Nach den Anforderungen der PTB muß die Temperatur des Kalorimeter-raumes zwischen 20 °C und 26 °C liegen. Die Bezugstemperatur kann dann vom Betreiber des Gaskalorimeters zwischen 21,5 °C und 24,5 °C gewählt werden. Diese gewählte Bezugstemperatur muß ganzjährig auf 1,5 °C eingehalten werden, die stündliche Änderung der Raumtemperatur darf 0,5 °C nicht überschreiten.

Versuche aus dem Jahr 1973 haben ergeben, daß sich eine Änderung der Raumtemperatur direkt auf die Anzeige des Brennwertes auswirkt /6/. Es ergab sich:

1. Eine bleibende Erhöhung der Raumtemperatur um 1 °C bewirkt beim Thomas-Cambridge-Kalorimeter eine Verminderung des Brennwertes um ca. 10 Wh/m<sup>3</sup> (Bild 10). Aufgrund der großen Wassermasse im Kalorimeter wirkt sich eine kurzfristige Änderung der Raumtemperatur allerdings nur unwesentlich auf die Brennwertmessung aus.
2. Beim Reineke-Kalorimeter zeigt eine bleibende Raumtemperaturerhöhung den umgekehrten Effekt (Bild 11). Eine Erhöhung der Raumtemperatur um ca. 1 °C bedeutet eine Erhöhung der Brennwertanzeige um ca. 10 Wh/m<sup>3</sup>.

Dies gilt aber nur bei "gleitender Wassertemperaturregelung", worunter eine Nachführung der Wassereingangstemperatur hinter der Raumtemperatur verstanden wird. Ohne gleitende Temperaturregelung verdoppelt sich in etwa der Wert (gestrichelte Linie).

Des weiteren sei erwähnt, daß sich auch kurzzeitige Raumtemperaturänderungen auf die Brennwertmessung des Gases auswirken, da dadurch mit der Verbrennungsluft dem Brenner und damit auch dem Wärmeaustauscher direkt mehr oder weniger Wärmeenergie zugeführt wird.

Daraus folgt, daß kurzzeitige Raumtemperaturänderungen um einen vorgegebenen Stundenmittelwert bei den beiden Kalorimetertypen unterschiedlich zu bewerten sind.

Dieser Erkenntnis wird dadurch Rechnung getragen, daß die "Anforderungen der PTB an die Aufstellungsräume (Gebrauchsort) von selbsttätigen Gaskalorimetern" /5/ speziell in diesem Punkt zur Zeit von der PTB wie folgt modifiziert werden sollen:

Die stündliche Änderung des Mittelwertes der Raumtemperatur darf 0,5 °C nicht überschreiten. Die Schwankung der Zulufttemperatur soll kleiner als 1 °C (bei Gaskalorimetern Fabrikat Reineke kleiner als 0,5 °C) sein.



#### Wassertemperatur:

Die Umlaufwassertemperatur wird beim Reineke-Kalorimeter - wie bereits erwähnt - geregelt, und zwar entweder auf eine konstant eingestellte Temperatur, die 1 bis 1,5 °C unter der Raumtemperatur liegen soll, oder aber es erfolgt eine gleitende Temperaturregelung, bei der die Wassertemperatur der Raumtemperatur mit der eben erwähnten Temperaturdifferenz folgt. Der Hauptgrund für diese Fahrweise ist, Kalorimeterausfälle durch Kondensatanfall im Gasweg zu vermeiden, was immer dann auftritt, wenn die Raumtemperatur in Störungsfällen unter die konstant ausgeregelte Wassertemperatur abfällt.

Beim Thomas-Cambridge- und beim Cutler-Hammer-Kalorimeter erfolgt keine Regelung der Wassertemperatur, da nicht das Wasser, sondern Luft als Wärmeträger bei der Brennwertmessung dient. Aber auch hier liegt die Wassertemperatur 1 bis 2 °C unter der Raumtemperatur, und zwar aufgrund der dem Wasser laufend entnommenen Verdampfungswärme für die Wasseraufsättigung von Gas, Verbrennungs- und Kühlluft. Sinkende Luftfeuchtigkeit erfordert höhere Wasseraufsättigung, die zu einer Absenkung der Wassertemperatur und damit zu einem Anstieg bei der Brennwertmessung führt, wie bereits gezeigt wurde.

#### Raumluft:

Ein nicht unbedeutender Störfaktor bei der Brennwertmessung ist die mögliche Verunreinigung der Raumluft mit brennbaren Bestandteilen. Gerade solche Verunreinigungen in der Raumluft sind häufig Ursache von Meßabweichungen.

Das Verhältnis Verbrennungsluft zu Gas beträgt bei Erdgas etwa 10 : 1. Brennbare Gase treten daher mit dem etwa 10fachen prozentualen Anteil ihres Vorhandenseins in der Raumluft in Erscheinung. Bei z. B. 0,01 % Erdgasanteilen in der Raumluft stellt sich bereits ein um ca. 0,1 % erhöhter Meßwert ein, also Gasanteile von 100 ppm verursachen bei der Messung von Erdgas eine Brennwerterhöhung von ca. 10 Wh/m<sup>3</sup>. Aus diesem Grund schreibt die PTB vor, daß bei der eichtechnischen Prüfung eines Gaskalorimeters und bei der in der Bauartzulassung vorgeschriebenen wöchentlichen Wartung die Luft im Aufstellungsraum des Gaskalorimeters im Hilfe eines Gasspürgerätes, welches als Flammenionisationsdetektor (FID) arbeitet, auf brennbare Bestandteile zu untersuchen ist /5/.

Zuvor ist das Gasspürgerät mit Außenluft, deren Gehalt an brennbaren Bestandteilen im Normalfall bei 2 bis 3 ppm liegt, zu überprüfen. Die Luft im Aufstellungsraum des Gaskalorimeters darf während der Messungen höchstens 50 ppm brennbare Bestandteile enthalten und der Grundpegel soll räumlich und zeitlich konstant sein. Dazu ist folgendes zu beachten:

- \* Die Lagerung von Prüfgasflaschen und die Installation der Druckreduzierung des Gases sollte in einem separaten Raum erfolgen, um die Brennwertmessung nicht durch mögliches Leckagegas zu verfälschen.

- \* Die Verlegung von gasführenden Leitungen sollte zwischen der Druckreduzierung und dem Kalorimeter und anderen Analysengeräten durchgehend und ohne Verschraubungen erfolgen, um mögliche Undichtigkeiten an solchen Verschraubungen zu vermeiden.
- \* Die kontinuierliche Frischluftzufuhr im Kalorimeterraum soll mindestens 3 Luftwechseln pro Stunde entsprechen.
- \* Bei der Entnahme der Frischluft für die Klimaanlage muß gewährleistet werden, daß keine brennbaren Bestandteile aus benachbarten Anlagen oder Betrieben mit angesaugt werden können.

Auf der anderen Seite kann man sich die Ansprechempfindlichkeit des Kalorimeters auf Luftverunreinigungen mit Brenngasen zur Raumluftüberwachung anstelle einer Gaswarnanlage zunutze machen. Bei 1 % Erdgas in der Raumluft, entsprechend 20 % der unteren Zündgrenze, kann der um etwa 10 % über dem Normalwert sich einstellende Brennwert zur Alarmgebung oder zur Abschaltung der Gaszufuhr in den Raum verwendet werden.

#### Wasser im Kalorimeter:

Auch die Wasserqualität im Kalorimeter spielt eine nicht zu unterschätzende Rolle für die Störanfälligkeit und auch die Meßunsicherheit eines Kalorimeters.

- \* Nach der jährlichen Reinigung und Wartung bzw. bei der Inbetriebnahme des Gaskalorimeters empfiehlt es sich, die Befüllung mit jeweils etwa gleichen Teilen Leitungswasser und vollentsalztem Wasser vorzunehmen.
- \* Aufgrund der Verdunstung des Wassers im Kalorimeter muß der Reservetank bei der wöchentlichen Kontrolle nachgefüllt werden. Damit sich das Wasser im Gaskalorimeter nicht allmählich mit Salzen anreichert, sollte das Nachfüllen ausschließlich mit vollentsalztem Wasser erfolgen.
- \* Im Wasser des Gaskalorimeters kann es leicht zur Bildung von Algen kommen, die sich überall absetzen und zu Störungen führen. Erfolgt die Algenbildung innerhalb der Gas- oder Luftmesser (Thomas-Cambridge oder Cutler-Hammer) bzw. innerhalb der Gas- oder Wassermeßrohre (Reineke), so entstehen durch Veränderung des Verhältnisses Gas zu Wärmeträger sehr schnell Meßabweichungen bis zu 1 % und mehr für den Brennwert. Eine Algenbildung läßt sich durch Zugabe geeigneter Produkte, die aber keine Oxidationsmittel enthalten dürfen, leicht unterbinden.

#### Betriebsgas:

Das dem Gaskalorimeter zugeführte Gas muß in seiner Zusammensetzung in bezug auf Schwefel- und Staubgehalt den Vorschriften des DVGW-Arbeitsblattes G 260 /7/ entsprechen, sofern in der Zulassung der Kalorimeter-Bauart nicht etwas anderes festgelegt ist.

## Wartung und Kontrolle

Das Kalorimeter bedarf als Feinmeßgerät einer regelmäßigen Wartung.

Bei der Zulassung von eichfähigen Gaskalorimetern durch die PTB wird festgeschrieben, in welchem Umfang Wartungsarbeiten und Kontrollen erforderlich sind, wobei die Wartungsvorschriften der jeweiligen Kalorimeterhersteller ausdrücklich mit einbezogen werden.

Am Gebrauchsort des Kalorimeters muß ein Wartungsbuch vorliegen. Alle vorgenommenen Wartungs-, Reparatur- und Prüfarbeiten sind darin mit allen erforderlichen Angaben einzutragen und vom Ausführenden durch Unterschrift zu bestätigen.

Grundsätzlich muß unterschieden werden zwischen wöchentlicher, monatlicher und jährlicher Wartung. Dabei ist zu unterscheiden zwischen den Mindestanforderungen der PTB und weiteren aus betrieblicher Sicht notwendigen Maßnahmen.

Die Wartungsarbeiten umfassen im einzelnen:

- \* Ablesung des Brennwertes und des Gasdruckes
- \* Überprüfung der Raumluft auf brennbare Bestandteile
- \* Kontrolle des Wasserstandes
- \* Reinigung des Wasserüberlaufes
- \* Kontrolle des Rückschlagventils beim Reineke-Kalorimeter
- \* Überprüfung mit einem kalorimetrischen Kalibriergas
- \* Kontrolle des Flammenbildes am Brenner
- \* Kontrolle des Wärmeaustauschers auf Ruß und andere Verunreinigungen
- \* Funktionskontrolle der Wiederzündeinrichtung beim Thomas-Cambridge- und Cutler-Hammer-Kalorimeter
- \* Kontrolle der Sicherheitsschaltung und der Grenzwertmelder zur sicherheitstechnischen Überwachung des Kalorimeterraumes
- \* Kontrolle des Schreibernullpunktes und der Schreiberhysterese
- \* Kontrolle auf Übereinstimmung mit nachgeschalteten Rechnern
- \* Kontrolle der Temperaturaufzeichnungen auf Einhaltung der PTB-Richtlinien
- \* Eintragung in das Wartungsbuch

Grundsätzlich ist eine jährliche Reinigung oder Generalüberholung des Gaskalorimeters und des Schreibers mit anschließender Vorprüfung der messenden Teile und Nachbeglaubigung vor Ort erforderlich.

### **Störmöglichkeiten bei der Brennwertmessung**

Bei Einhaltung der PTB-Anforderungen und bei konsequenter Durchführung der aufgezeigten Maßnahmen für einen störungsfreien Betrieb der Gaskalorimeter gelingt es in der Regel, diese über die von der PTB vorgegebene Eichgültigkeitsdauer von einem Jahr ohne Eingriffe zu betreiben.

Trotzdem können nicht immer alle Störfaktoren ausgeschaltet werden. Nachfolgend sind einige von ihnen - unterteilt nach Kalorimeter-Typen - aufgeführt.

Gattung 012 (Reineke-Kalorimeter):

- \* Kondensatbildung im Gasweg zum Brenner
- \* Wasserzulauf zum Rückschlagventil gestört
- \* Einlaufdüse verschmutzt
- \* Umwerterfehler
- \* Kontaktfehler an den Klemmstellen der Thermosäule am Abgleichpotentiometer oder am Umwerter

Gattung 021 (Cambridge und Cutler-Hammer-Kalorimeter):

- \* Kondensatbildung im Gas- und/oder Luftweg zum Brenner
- \* Verbrannte oder gelockerte Mittelelektrode der Wiederzündeinrichtung
- \* Ölaustritt am Getriebemotor
- \* Blockade oder übermäßiger Verschleiß der Getriebezahnräder

Gattung 012 und 021:

- \* Verstopfung der Filter im Gaseingang
- \* Defekte an Reglern und Magnetventilen der Druckreduzieranlage
- \* Kontaktfehler und Ausfälle in der Meßkette
- \* Unterbrechung der Stromversorgung

(Nach beendeter Unterbrechung gehen die Kalorimeter-Typen der Gattung 021 selbsttätig in Betrieb. Beim Kalorimeter der Gattung 012 muß das Gerät vor Ort durch Fachpersonal wieder in Betrieb genommen werden).

### **Eichtechnische Prüfung der Gaskalorimeter**

Wie bereits erwähnt, beträgt die Eichgültigkeitsdauer der Gaskalorimeter ein Jahr, d. h. sie müssen jährlich nachgeeicht oder -beglaubigt werden. Eichungen und Beglaubigungen sind in ihrem amtlichen Charakter gleichwertig.

Eine Eichung erfolgt durch die zuständige Eichbehörde und eine Beglaubigung durch eine von der Eichbehörde mit hoheitlichen Aufgaben beauftragte, staatlich anerkannte Prüfstelle.

Die eichtechnische Prüfung ist in der Eichanweisung /4/ - allgemeine und besondere Vorschriften - und in den jeweiligen Zulassungsunterlagen der einzelnen Kalorimetertypen beschrieben. Sie unterteilt sich in

1. die Vorprüfung der messenden Teile und
2. die Eichung oder Beglaubigung vor Ort

**Vorprüfung.** Beim Reineke-Kalorimeter werden Umwerter, Meßrohre für Gas und Wasser, Brennwertschreiber und Meßumformergruppe und beim Thomas-Cambridge- und Cutler-Hammer-Kalorimeter Meßumformer mit Thermometerpaar und Brennwertschreiber vorgeprüft.

Eventuelle im eichpflichtigen Kreis eingebaute, eichfähige Meßgeräte wie Trenn-, Halteverstärker und Digitalanzeigen werden im Rahmen der Eichung oder Beglaubigung vorgeprüft.

**Eichung oder Beglaubigung.** Alle genannten Kalorimetertypen werden in ihrer Gesamtheit am Aufstellungsort geeicht oder beglaubigt.

Auf Einzelheiten der Vorprüfung und Eichung oder Beglaubigung soll nicht weiter eingegangen werden. Hierüber wurde auf dem 6. Kolloquium für leitendes Prüfstellenpersonal für Gas- und Wassermeßtechnik in Oldenburg 1983 bereits ausführlich berichtet /8/.

### **Meßgenauigkeit der Gaskalorimeter (Gattung 021)**

Für die nachfolgenden Brennwertvergleiche wurden 12 Meßstellen (Bild 12) auf dem Ruhrgas- bzw. MEGAL-Leitungssystem (4 Thomas-Cambridge- und 8 Cutler-Hammer-Kalorimeter) herangezogen, die in den Monaten August und September 1987 durchgehend mit sowjetischem Erdgas beaufschlagt wurden. Alle Kalorimeter waren beglaubigt und wurden wöchentlich mit einem Kalibriergas 1. Ordnung (Methan N 3.5) kontrolliert. Die Abweichungen gegenüber dem Sollwert wurden ermittelt. Bis zur nächsten Kontrolle wurden diese Abweichungen - wie allgemein üblich - mit umgekehrtem Vorzeichen als Korrektur des Meßwertes bei der Abrechnung berücksichtigt.

In Bild 13 ist der Brennwertvergleich der vorgenannten Meßstellen aus dem Monat August 1987 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die korrigierten (dunkle Balken) und unkorrigierten (helle Balken) Monatsdurchschnitts-Brennwerte der einzelnen Meßstellen. Für den korrigierten Brennwert ergibt sich als Durchschnitt aller 12 Meßstellen ein Brennwert von  $11,167 \text{ kWh/m}^3$  mit größten Abweichungen einer Meßstelle vom Durchschnittswert von + 14 bzw. - 12  $\text{Wh/m}^3$  und aus allen Meßwerten eine Standardabweichung von 0,063 % vom Mittelwert.

Demgegenüber beträgt der unkorrigierte Durchschnittsbrennwert aller 12 Meßstellen  $11,161 \text{ kWh/m}^3$  mit größten Abweichungen von + 26 bzw. - 32  $\text{Wh/m}^3$  und einer Standardabweichung von 0,141 %.

Für den Monat September 1987 ergibt sich ein ganz ähnliches Ergebnis (Bild 14).

Der korrigierte Durchschnittsbrennwert aller 12 Meßstellen beträgt  $11,153 \text{ kWh/m}^3$  mit größten Abweichungen von  $+ 12$  bzw.  $- 12 \text{ Wh/m}^3$  und einer Standardabweichung von  $0,054 \%$ . Der unkorrigierte Durchschnittsbrennwert liegt bei  $11,154 \text{ kWh/m}^3$  mit größten Abweichungen von  $+ 22$  bzw.  $- 33 \text{ Wh/m}^3$  und einer Standardabweichung von  $0,172 \%$ .

Die beiden Monatsvergleiche zeigen übereinstimmend, daß

1. die Eichfehlergrenze von  $0,8 \%$  vom Meßbereichsendwert entsprechend  $112 \text{ Wh/m}^3$  in jedem Fall, auch mit unkorrigierten Meßwerten, eingehalten wird und
2. durch die Korrektur des Betriebsmeßwertes mit den jeweiligen Meßabweichungen gegen Reinstmethan die normale Meßfehlerbreite der Gaskalorimeter verringert wird, und zwar um deutlich mehr als die Hälfte.

### Peripheriegeräte

In Verbindung mit dem von der PTB vorgeschriebenen, eichfähigen Brennwertschreiber stellt das Gaskalorimeter ein eigenständiges Meßgerät dar.

Nach Umwandlung des Primärsignals (mV-Messung beim Reineke-Kalorimeter und elektrische Widerstandsdifferenzmessung beim Thomas-Cambridge- und Cutler-Hammer-Kalorimeter) durch die Meßkette bzw. Meßumformer steht zur Weiterverarbeitung für Peripheriegeräte ein Meßsignal von  $0$  bis  $20 \text{ mA}$  entsprechend einem Meßbereich von  $7$  bis  $14 \text{ kWh/m}^3$  zur Verfügung.

Bild 15 zeigt ein Blockschaltbild mit möglichen Anschlüssen an die Sicherheitsschaltung und an Peripheriegeräte, wie eichfähige Brennwertmengennummerer oder Rechner, Meßdatenregistriergerät, Stationssteuerung, Fernwirkanlage.

Eine analoge Meßwertweiterverarbeitung darf nur über galvanisch getrennte Schnittstellen erfolgen. Im vorliegenden Fall geschieht dies über von der PTB zugelassene Trennverstärker.

- /1/ Gesetz über das Meß- und Eichwesen (Eichgesetz) vom 11.07.1969 und Neufassung des Eichgesetzes vom 22.02.1985. BGBI. I 1985, Nr. 11, S. 410.
- /2/ DVGW-Arbeitsblatt G 685: Durchführung der thermischen Abrechnung von Gas, Ausgabe April 1983, ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main.

- /3/ Eichordnung - Allgemeine Vorschriften - vom 15.01.1975.  
Anlage 7 zur Eichordnung vom 15.01.1975.  
BGBI. I 1975, Nr. 6 vom 21.01.1975.
  
- /4/ Eichanweisung - Allgemeine Vorschriften - vom 12.06.1973.  
Beilage zum Bundesanzeiger Nr. 117 vom 28.06.1973,  
Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft mbH, Köln.  
  
Eichanweisung - Besondere Vorschriften -  
- Prüfung von selbsttätigen Gas-Kalorimetern - vom 03.03.1972.  
Beilage zum Bundesanzeiger Nr. 51 vom 14.03.1972, Bundesanzei-  
ger Verlagsgesellschaft mbH, Köln.
  
- /5/ Anforderungen der PTB an die Aufstellungsräume (Gebrauchsort)  
von selbsttätigen Gas-Kalorimetern, PTB-Mitteilungen vom Juli  
1977.

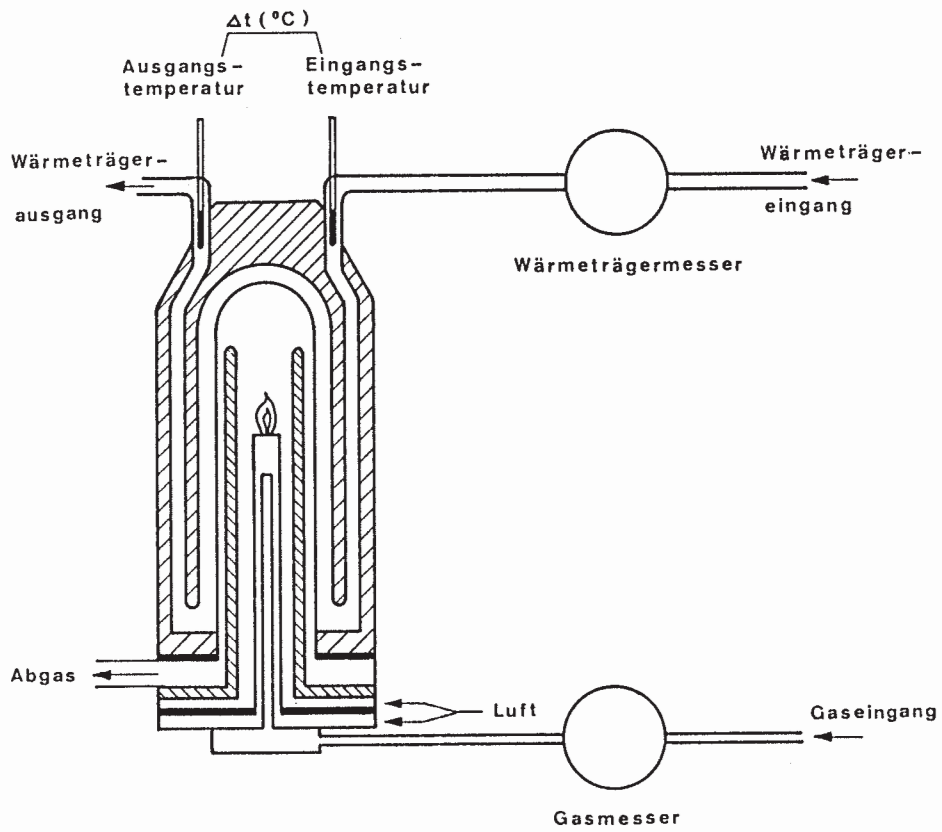


Bild 1 Vereinfachtes Funktionsschema eines Gaskalorimeters



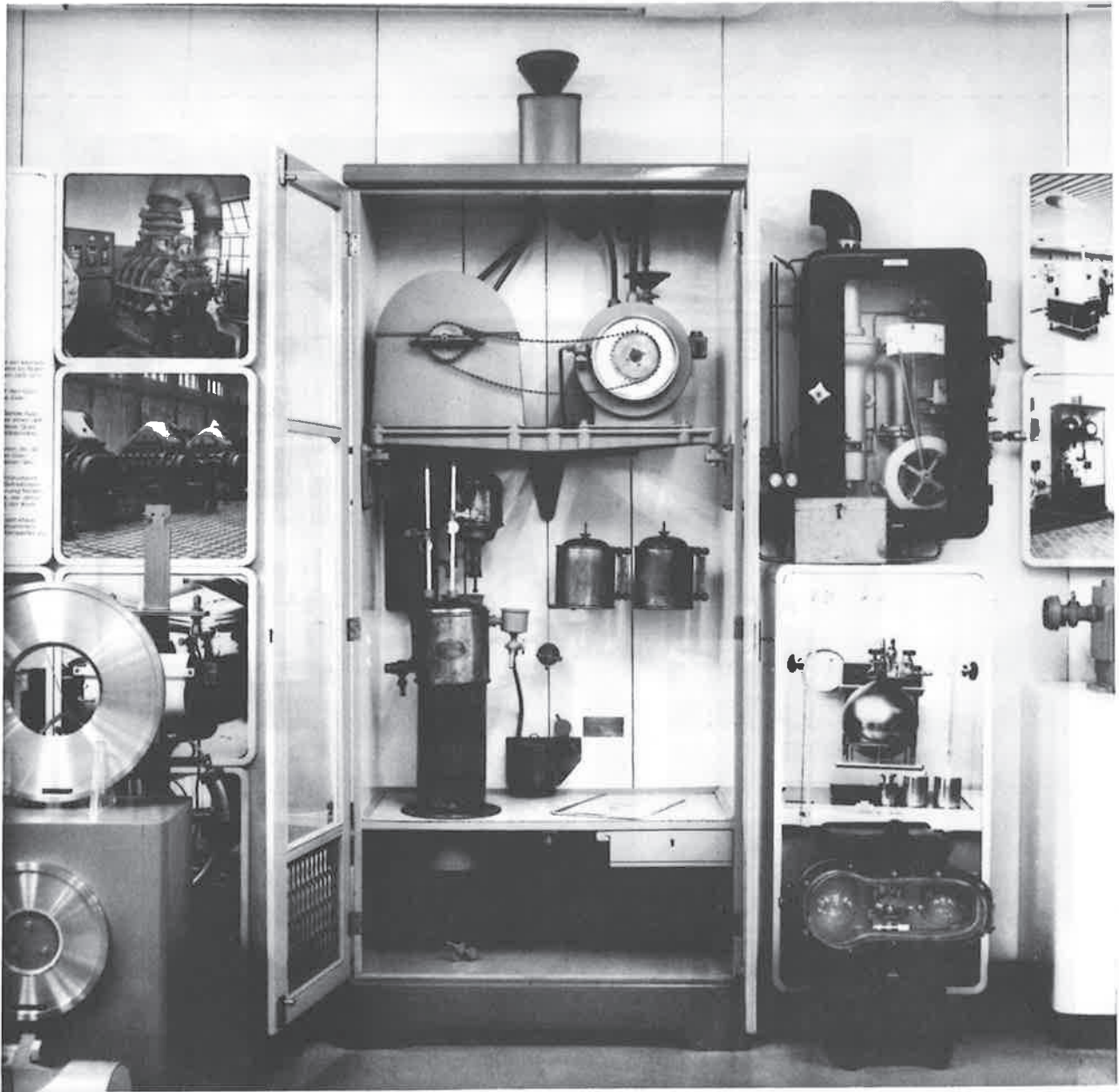


Bild 2 Torso eines Junkers-Kalorimeters im "Gaseum" der Ruhrgas

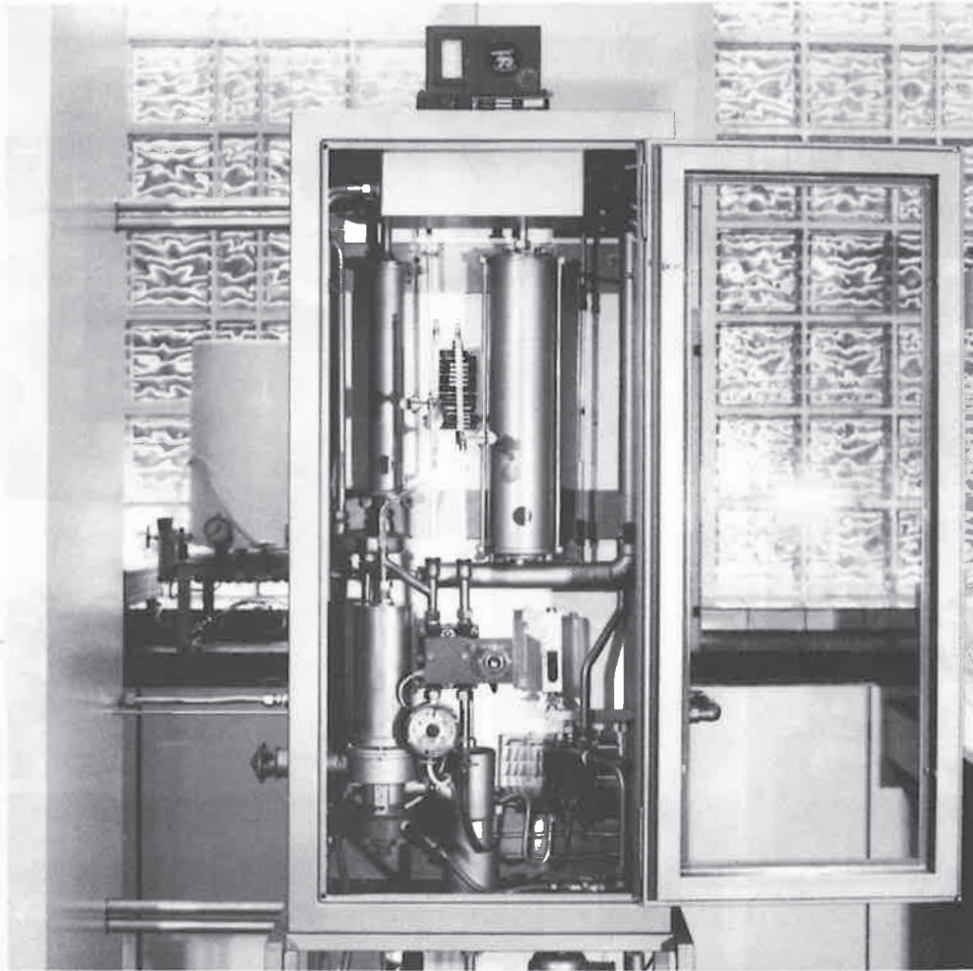


Bild 3 Reineke-Kalorimeter, Modell 66

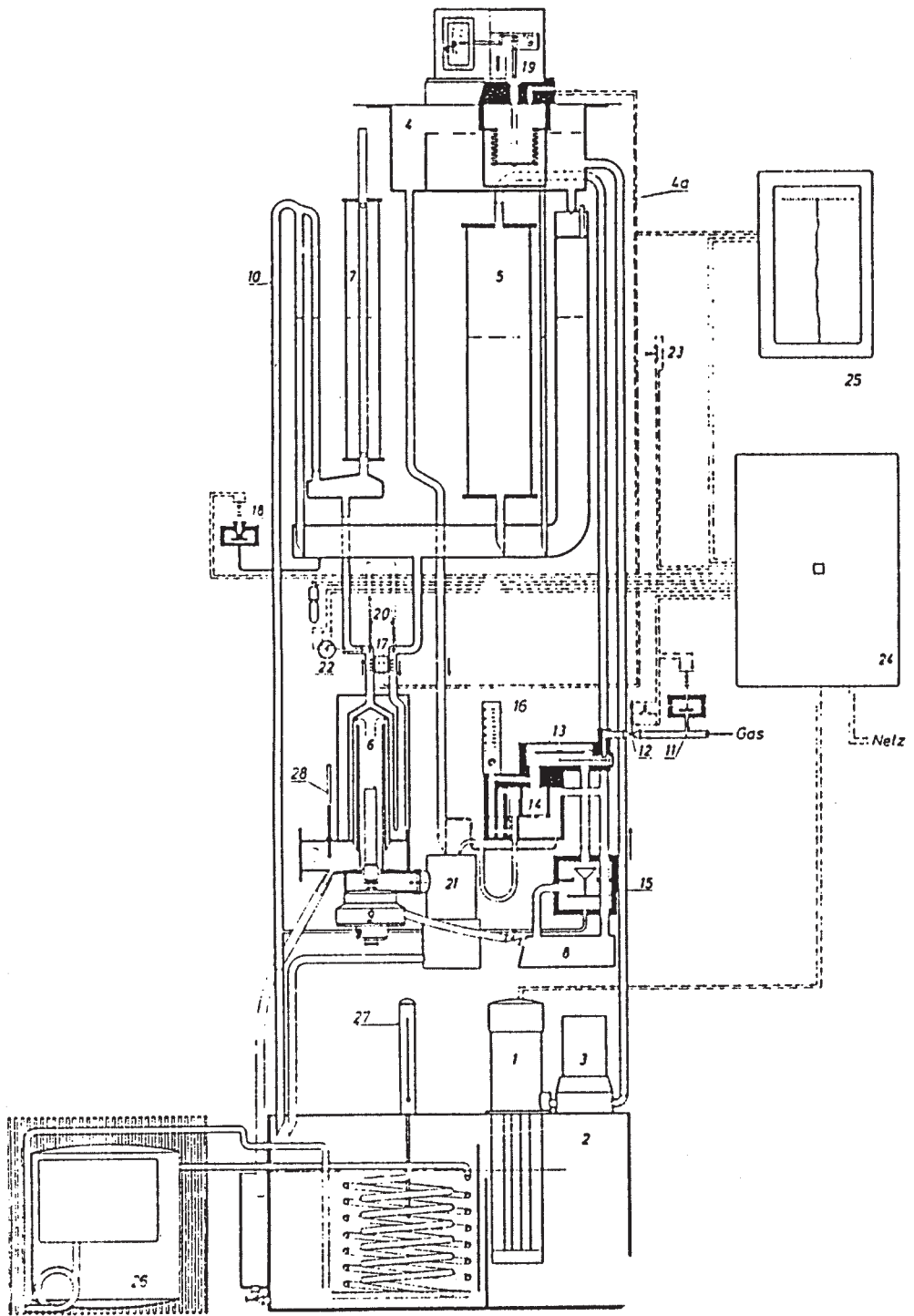


Bild 4 Funktionsschema eines Reineke-Kalorimeters (Erläuterungen s. Text)

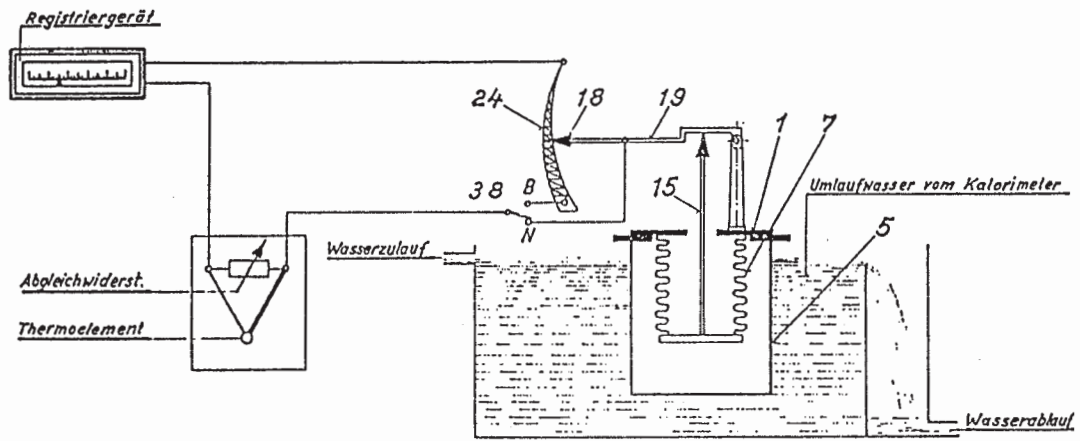


Bild 5 Funktionsschema eines Umwerters, Fabrikat Reineke (Erläuterungen s. Text)

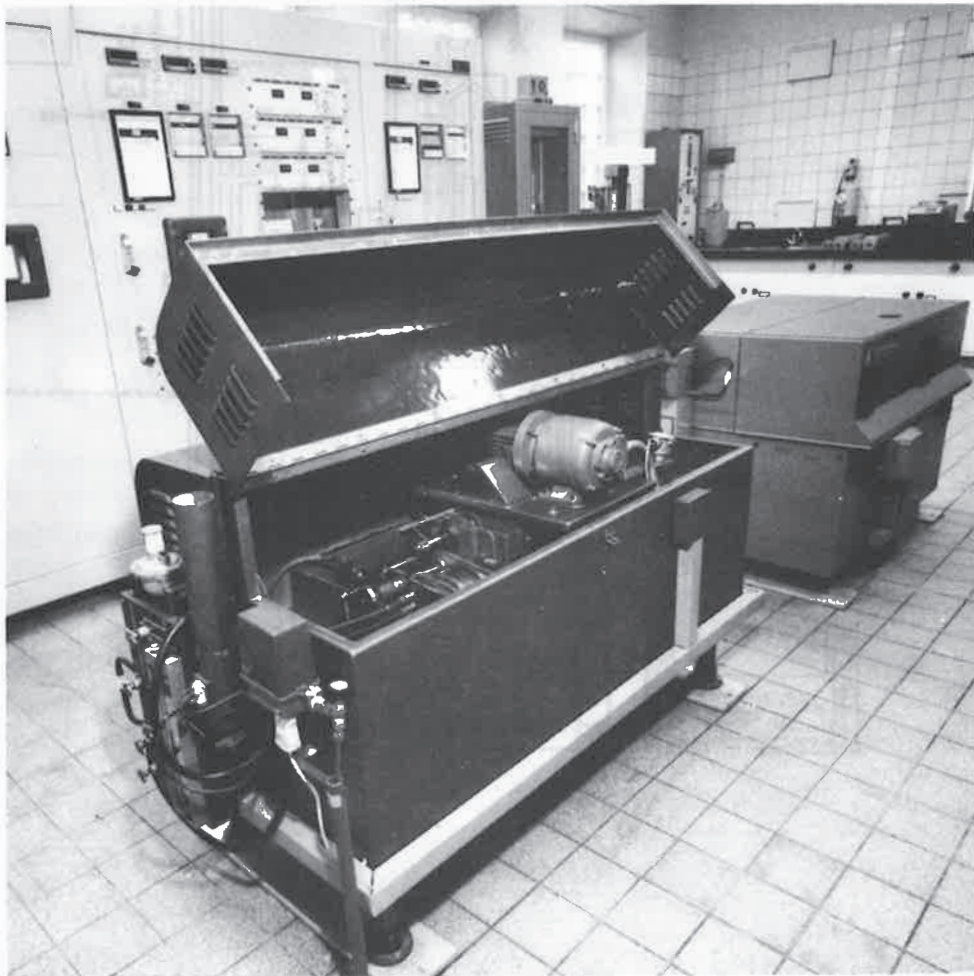


Bild 6 Thomas-Cambridge-Kalorimeter



Bild 7 Cutler-Hammer-Kalorimeter

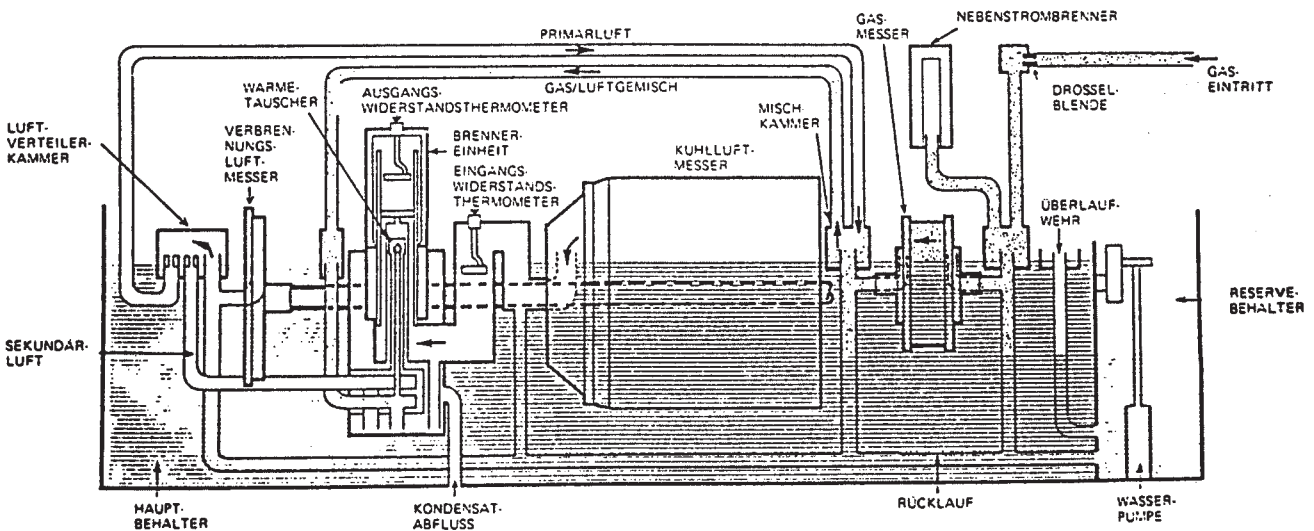


Bild 8 Funktionsschema eines Thomas-Cambridge-Kalorimeters (Erläuterungen s. Text)

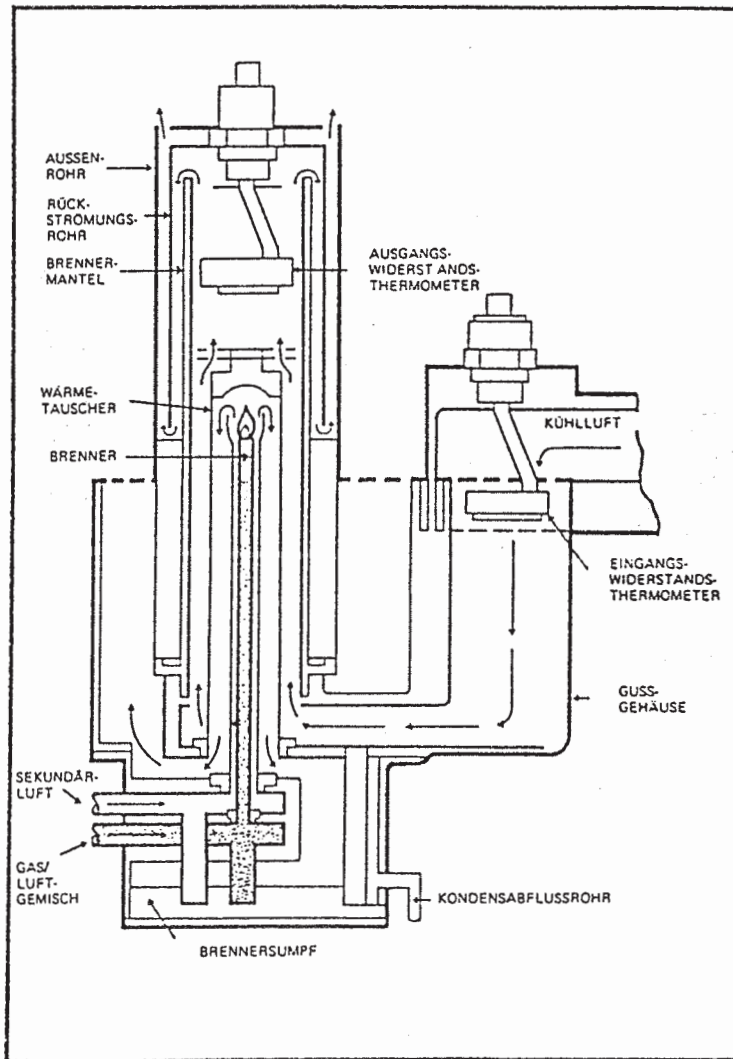


Bild 9 Schematische Darstellung des Wärmetauschers mit Brenner

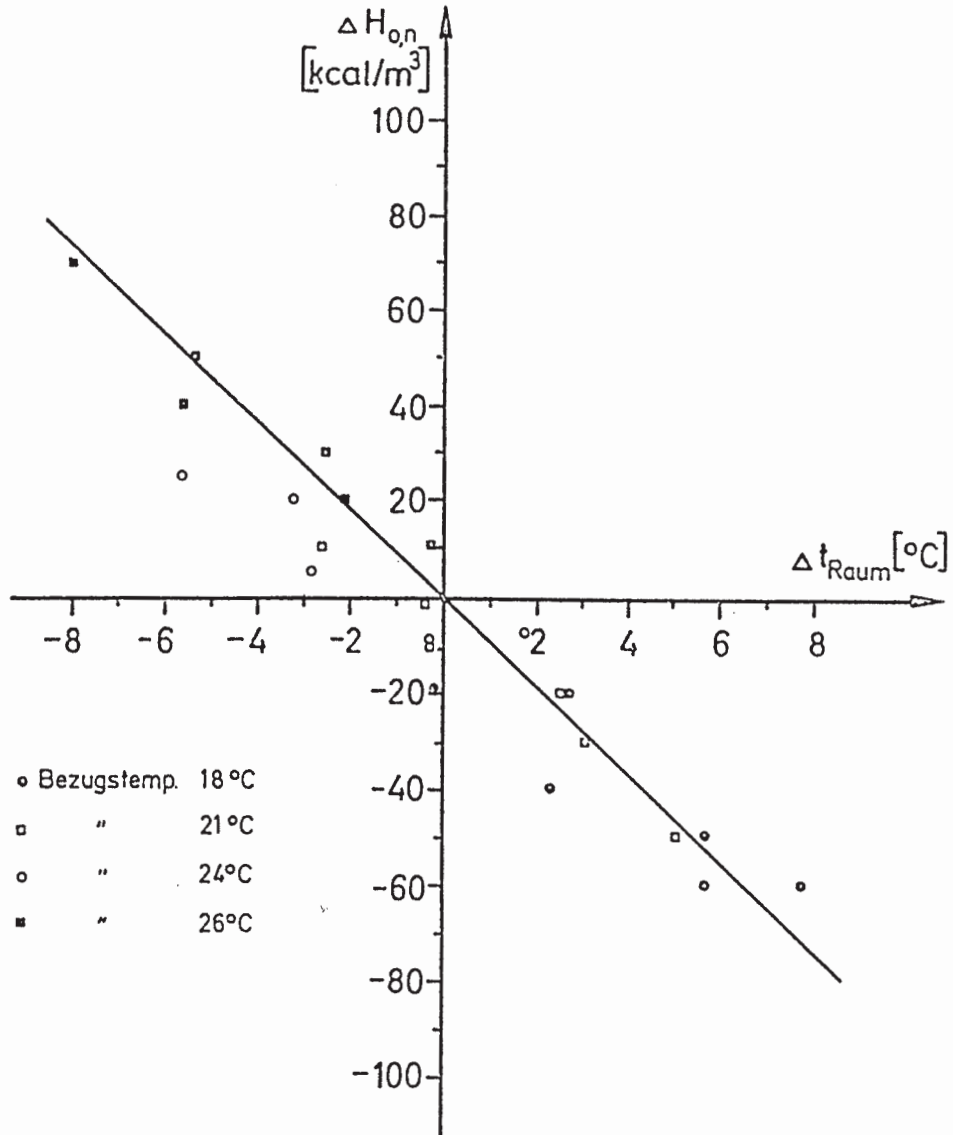


Bild 10 Änderung der Brennwertanzeige in Abhängigkeit von der Raumtemperaturänderung beim Thomas-Cambridge-Kalorimeter

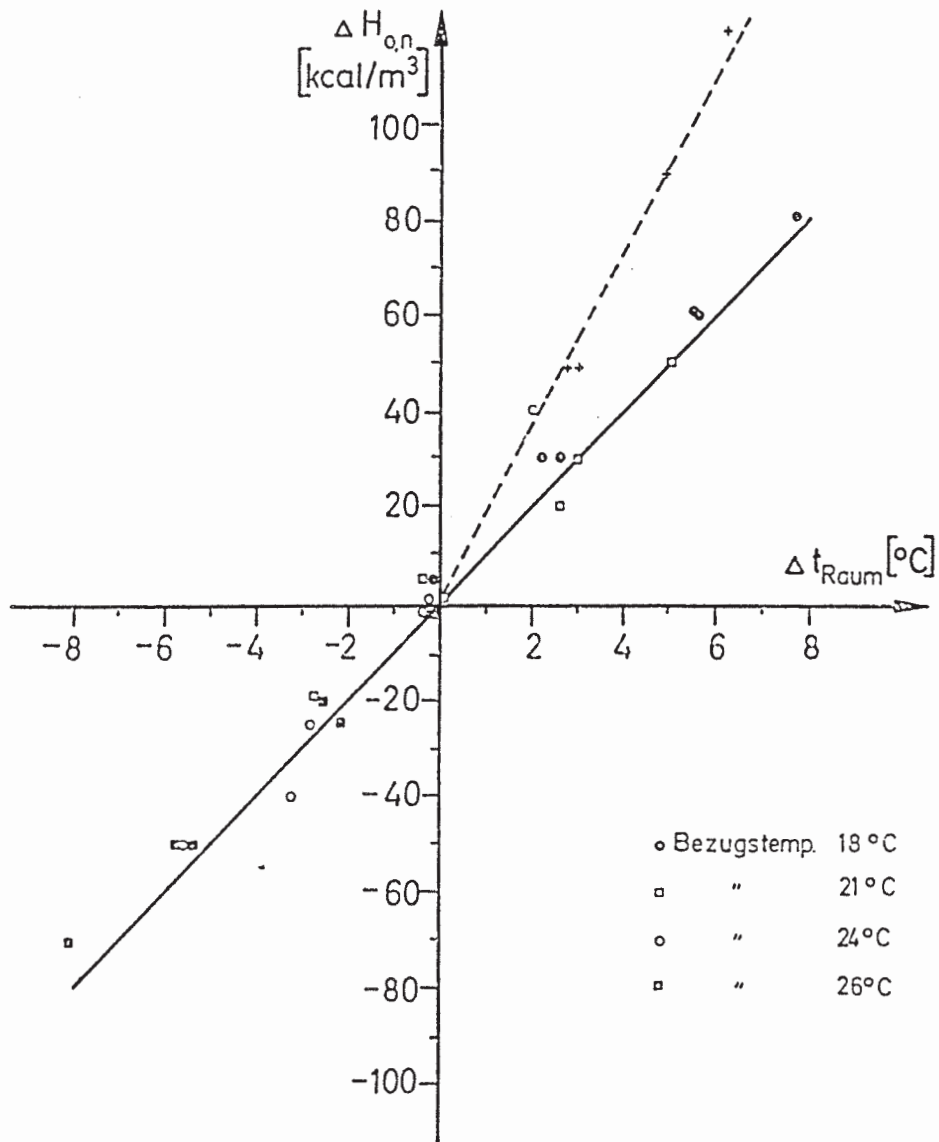


Bild 11 Änderung der Brennwertanzeige in Abhängigkeit von der Raumtemperaturänderung beim Reineke-Kalorimeter



## Leitungsschema ( Teilbereich Süddeutschland )

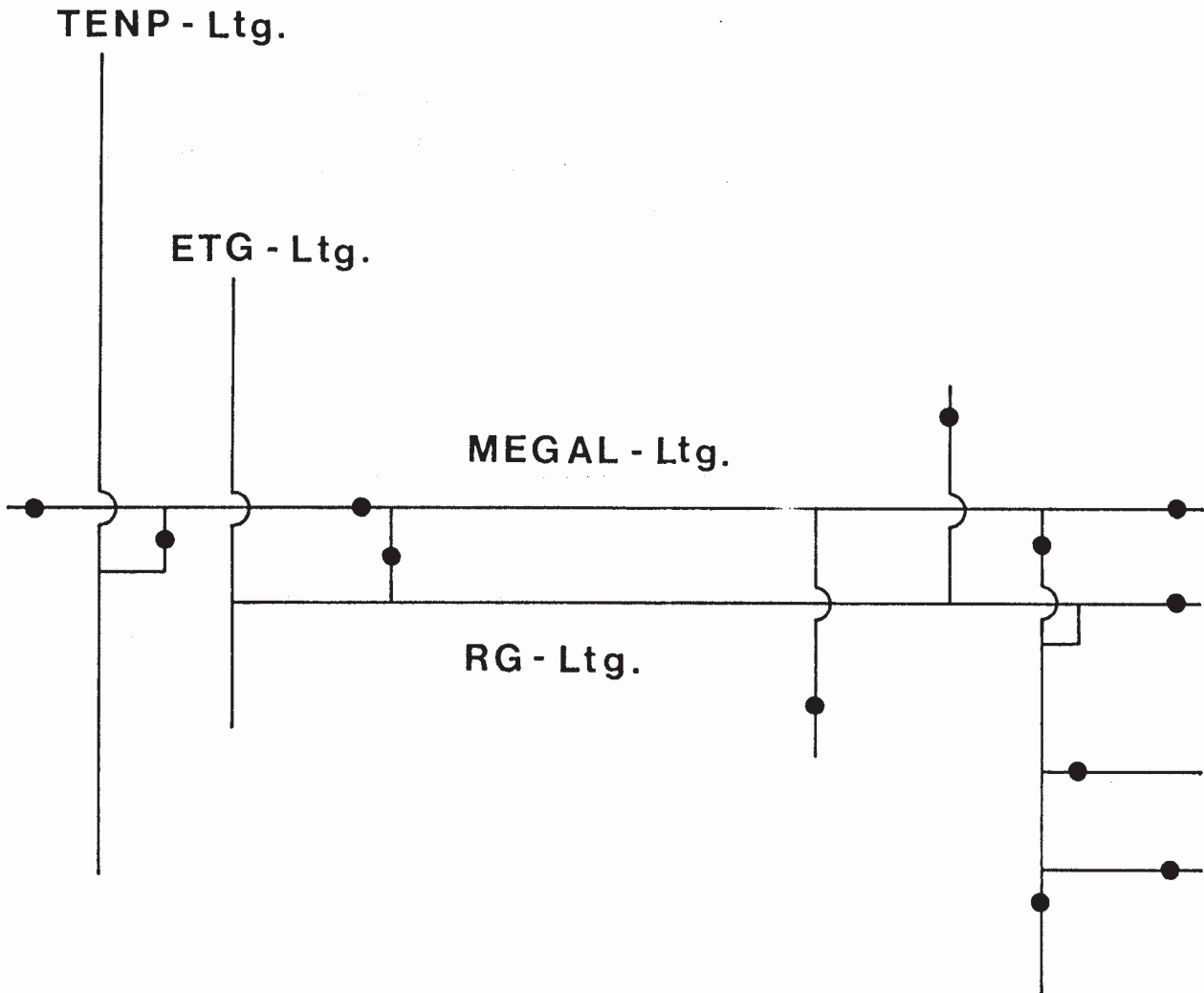


Bild 12 Leitungsschema mit Meßstellen (Teilbereich Süddeutschland)

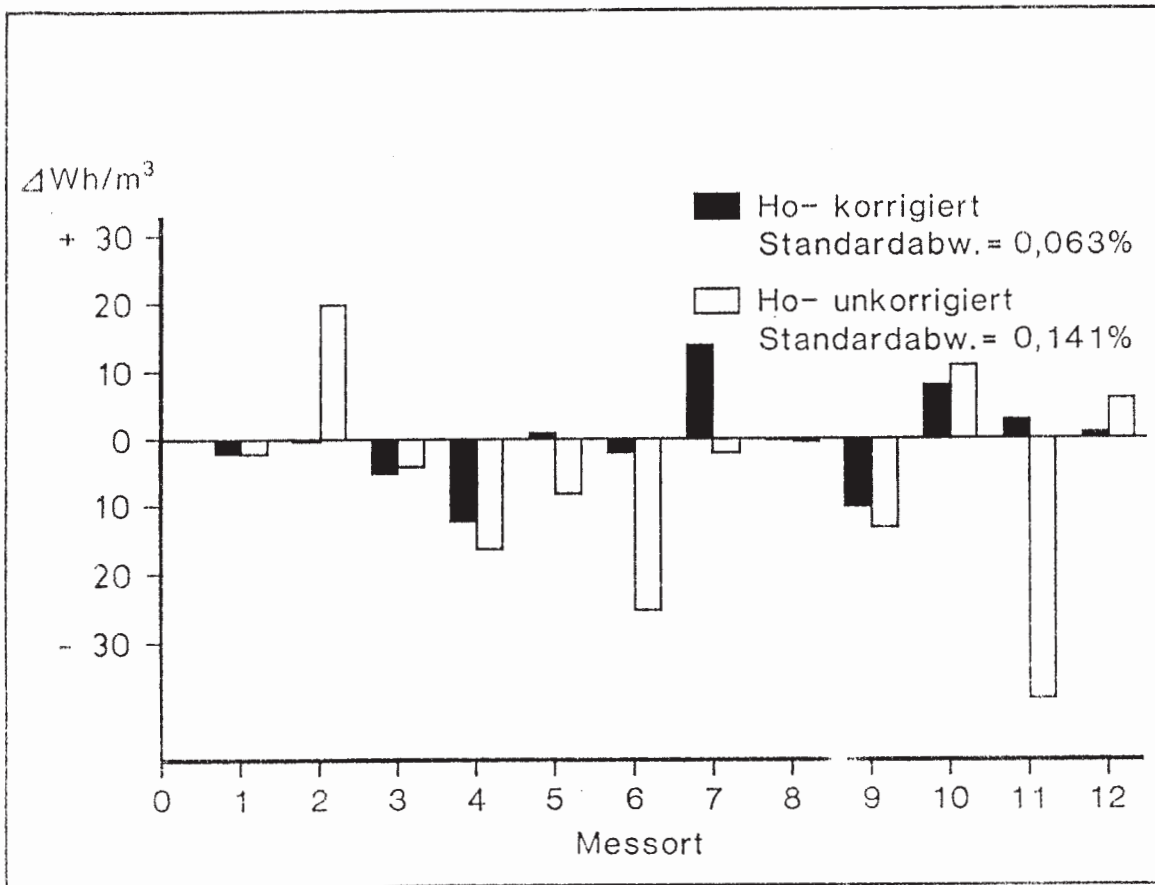


Bild 13 Brennwertvergleich der 12 Meßstellen im August 1987

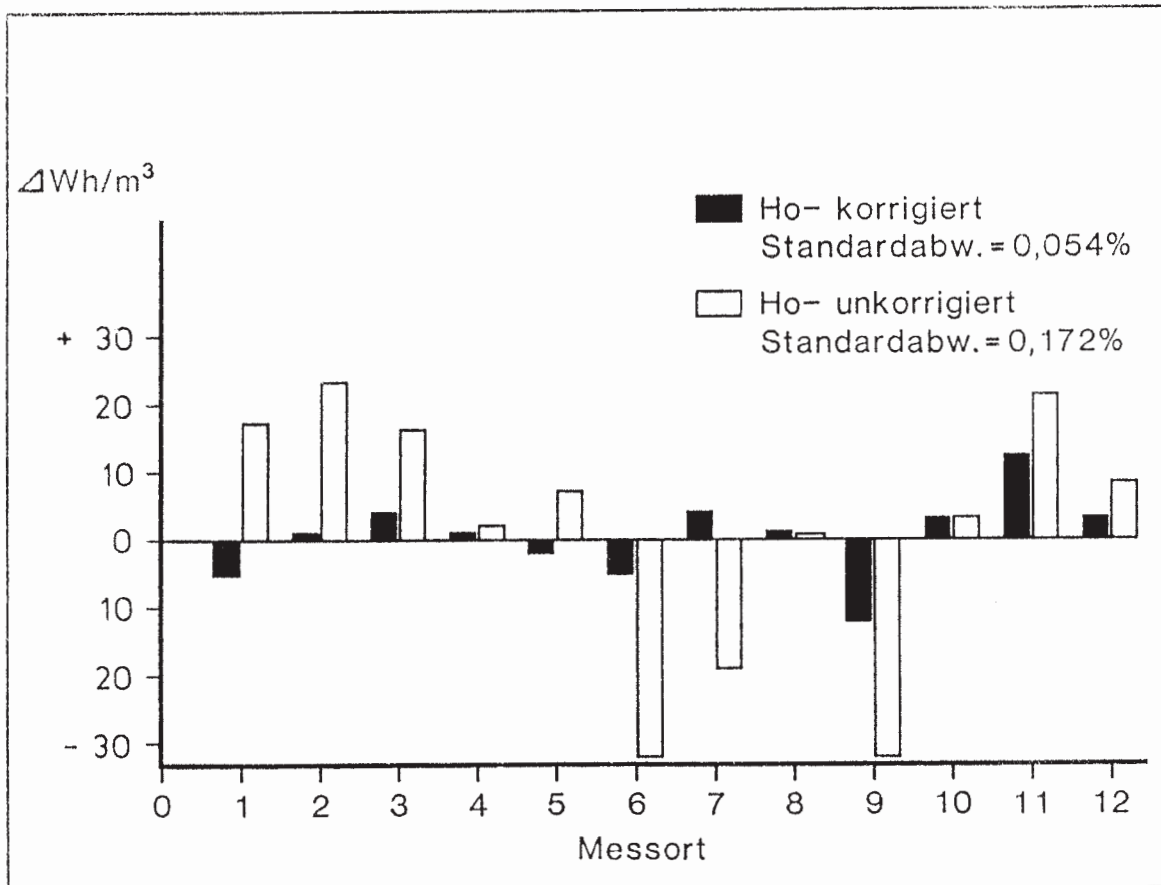


Bild 14 Brennwertvergleich der 12 Meßstellen im September 1987

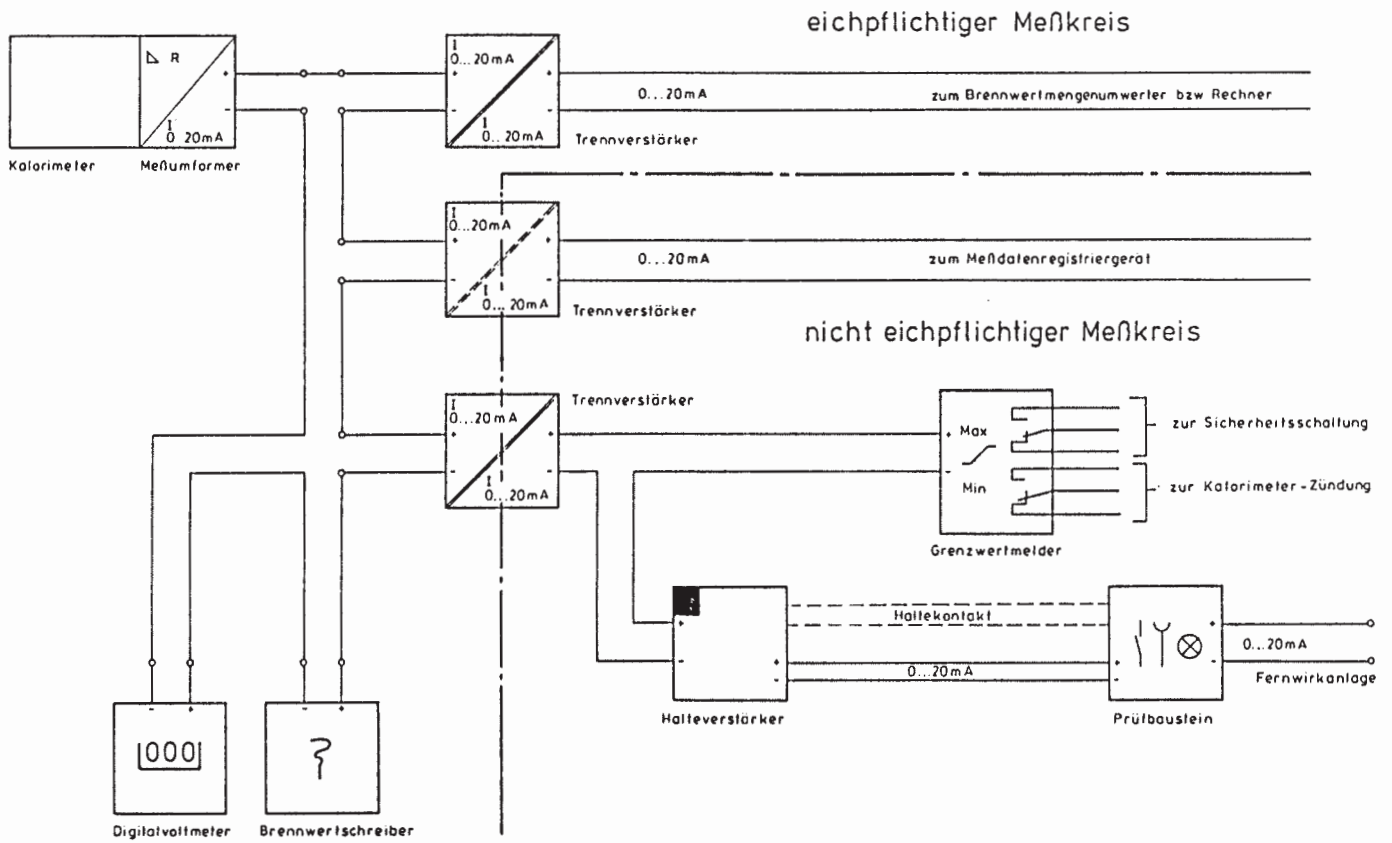


Bild 15 Blockschaltbild einer Brennwertmessung mit Peripheriegeräten



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Kalorimetrische Kalibriergase**

H. Klinge, Physikalisch-Technische Bundesanstalt,  
Braunschweig

Als vor etwa 25 Jahren in der Gasversorgung das Stadtgas (Ferngas) durch das Erdgas ersetzt wurde, erfolgte die Abrechnung nicht wie bislang nur aus dem verbrauchten Volumen an Gas, sondern auch noch nach dessen Brennwert (Thermische Gasabrechnung), der mit selbsttätigen Gaskalorimetern bestimmt wird. Zur Kalibrierung der Kalorimeter und zu deren Überwachung sind Kalibriergase erforderlich. Als Reingase standen für den Ferngasbereich der Wasserstoff und für den Erdgasbereich das Methan zur Verfügung, deren Brennwerte der DIN 51850 entnommen werden konnten. Die dort aufgeführten Werte gehen auf Messungen im National Bureau of Standards, Washington D.C. aus dem Jahre 1931 zurück.

### **Absolutmessungen des Brennwertes mit indirekter Bestimmung der Stoffmenge des Brenngases**

Die Brennwertbestimmungen wurden mit einem Flammenkalorimeter bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das brennbare Gas wird in reinem Sauerstoff verbrannt. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem Zylinder aus Pyrexglas, der senkrecht in einem zylindrischen Kupferblock steht. Der Glaszylinder besitzt oben eine Zuleitung für den Sauerstoff und unten eine Ableitung für die Verbrennungsprodukte (Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf). An die Ableitung ist ein Glasrohr angeschlossen, das spiralförmig um den Zylinder gewickelt ist. Als Zuleitung für das Gas dient ein Glasrohr, das oben in den Zylinder eingeschmolzen ist und in einem Quarzrohr endet, das etwa zu einem Drittel in den Zylinder hineinragt. Zwischen den Enden zweier Platindrähte, die durch die Zuleitungen geführt werden, kann über der Öffnung des Quarzrohres ein elektrischer Funke erzeugt werden, der das Brenngas in der strömenden Sauerstoffatmosphäre entzündet; die Flamme brennt am Ende des Quarzrohres nach unten. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser kondensiert an der Zylinderwand und in der Spirale und sammelt sich am Boden des Gefäßes. Das Reaktionsgefäß steht in einem Metallzylinder, der mit Wasser gefüllt ist, das gerührt wird. Das Kalorimetersystem enthält eine Heizung, durch die es mit elektrischer Energie kalibriert werden kann; die Temperaturmessung er-

folgt mit einem Platinwiderstandsthermometer. Der Metallzylinder steht in einem größeren Gefäß, dessen Mantel durch strömendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wird (isoperiboles Kalorimeter). Bei der elektrischen Kalibrierung (ohne Verbrennung) bestimmt man durch Messung von Spannung, Strom und Zeit die elektrische Energie; aus der Temperaturerhöhung des Kalorimetersystems erhält man dessen Wärmekapazität. Wird ein Gas verbrannt, so läßt sich aus der bekannten Wärmekapazität und der Temperaturerhöhung die bei der Verbrennung entstandene Wärme berechnen.

Höhere Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan) werden in einem Reaktionsgefäß verbrannt, bei dem das Quarzrohr von unten in den Glaszylinder hineinragt und die Öffnung nach oben zeigt. Die Verbrennungsprodukte werden nach oben abgeführt und dann zunächst nach unten durch die Glasspirale geleitet bevor sie das System verlassen. Das Quarzrohr hat im unteren Teil zwei seitliche Öffnungen, durch die vom strömenden Brenngas Sauerstoff angesaugt wird, der sich mit dem Gas vermischt (Primärsauerstoff) und für eine vollständige Verbrennung sorgt. Bei flüssigen Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan) leitet man ein Trägergas (Argon) durch die Flüssigkeit, die als Dampf in das Gas diffundiert, so zum Brenner gelangt und dort verbrennt.

Nach der Verbrennung eines Gases läßt man durch das Reaktionsgefäß so lange Sauerstoff strömen, bis das darin befindliche Wasser als Dampf von ihm herausgetragen worden ist. Der Wasserdampf wird an einem Trockenmittel (Magnesiumperchlorat) adsorbiert und durch Wägung ermittelt. Aus seiner Masse läßt sich die Stoffmenge des verbrannten Gases errechnen, auf die die Verbrennungswärme bezogen wird (Angabe in kJ/mol).

Die Brennwerte von Methan und Kohlenstoffmonooxid wurden noch nach einem anderen Verfahren bestimmt, das in einer Arbeit aus dem Jahre 1932 /11/ beschrieben ist. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem Messingzylinder (4 mm Wandstärke) von etwa einem Liter Inhalt, der durch einen eingeschliffenen Deckel verschlossen wird. Das Gefäß wird evakuiert; dann füllt man das zu verbrennende Gas ein, indem man es mit Quecksilber aus Glaskugeln verdrängt, deren Volumen bekannt ist und die sich in einem temperierten Wasserbad befinden. Gleichzeitig mißt man mit einem Manometer den Druck des Gases; aus diesen Werten kann die Stoffmenge berechnet werden. Etwa die doppelte Menge Sauerstoff, die zur Verbrennung erforderlich ist, wird bis fast zum Atmosphärendruck in den Metallzylinder eingefüllt. Das Reaktionsgefäß steht in einem Petroleumbad, das gerührt und dessen Temperaturerhöhung mit einem Beckmannthermometer gemessen wird (isoperiboles Kalorimeter). Das Gasgemisch wird durch eine Zündkerze gezündet. Zur Kalibrierung mit elektrischer Energie ist auf dem Messingzylinder eine Heizwicklung angebracht.

## Die Brennwerte von Wasserstoff und Methan

Die Brennwerte von Wasserstoff und Methan /1, 10/ wurden im Laufe der Jahre mehrmals korrigiert und in andere Einheiten umgerechnet (absolute Joule, thermochemische Kalorien, internationale Kalorien). Korrekturen waren erforderlich, wenn sich die stoffmengebezogene Masse (Molekulargewicht) änderte oder der Brennwert für eine andere Temperatur angegeben wurde. In den folgenden Tabellen sind für Wasserstoff und Methan Werte angegeben, die seit 1931 in der Literatur erschienen sind. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, hierzu wird auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen.

Einige Umrechnungsfaktoren seien noch genannt:

1 int. J	=	1,00017	abs. J
1 cal (th.ch.)	=	4,1840	abs. J
1 cal (int.)	=	4,1868	abs. J
1 cal (int.)	=	4,1833	int. J

int. = international; th. ch. = thermochemisch; abs. = absolut

Tabelle 1

Brennwert  $H_{O,m}$  für Wasserstoff nach verschiedenen Literaturangaben  
(bei 25 °C)

Rossini	1931	285775	± 40	int.J/mol	/1/
Rossini	1931	285781	± 23	int.J/mol	/2/
Rossini	1939	285795	± 40	int.J/mol	/3/
Rossini	1947	68,3174		kcal (th.ch.)/mol	/4/
Rossini	1956	285828	± 40	J/mol	/5/
DIN 51850	1962	68272		kcal (int.)/kmol	/6/
King, Armstrong (bei 30 °C)	1968	285,85	± 0,33	kJ/mol	/7/
Sunner (CODATA- task-group)	1971	285,830	± 0,042	kJ/mol	/8/
DIN 51850	1980	285,84		MJ/kmol	/9/

Von den in Tabelle 1 angegebenen Größen sind die Werte nach /1, 7/ experimentell bestimmt worden. Die Werte in (6, 9) stammen aus den Angaben in /4/; international anerkannt wurde der Wert aus /8/, der auf die Arbeit /1/ zurückgeht. Falls nichts anderes vermerkt ist, handelt es sich bei den Angaben in J um abs. J (SI-Einheit).

Tabelle 2

Brennwert  $H_{o,m}$  für Methan nach verschiedenen Literaturangaben  
(bei 25 °C)

Rossini (bei 30 °C)	1931	889700	± 300	int. J/mol	/10/
Rossini	1931	890160	± 330	int. J/mol	/10/
Rossini (bei 30 °C)	1931	889720	± 230	int. J/mol	/2/
Roth, Banse (bei 20 °C)	1932	891,79	± 1,0	int. kJ/mol	/11/
Prosen, Rossini	1945	890,347	± 0,3	int. kJ/mol	/12/
Rossini	1947	212,798		kcal (th.ch.)/mol	/4/
DIN 51850	1962	212656		kcal (int.)/kmol	/6/
NBS (Technical Note)	1966	212,790		kcal (th.ch.)/mol	/13/
Cox (IUPAC Sub-Commission)	1972	890,312		kJ/mol	/14/
Pittam, Pilcher	1972	890,71	± 0,38	kJ/mol	/15/
DIN 51850	1980	890,35		MJ/kmol	/9/

Die Werte der Arbeiten /10, 11, 15/ sind experimentell bestimmt worden. In /15/ benutzte man ein Flammenkalorimeter wie oben beschrieben, das mit Wasserstoff kalibriert wurde, dessen Brennwert mit  $285818 \pm 40$  J/mol (SI-Einheiten) angegeben ist (aus /1/ berechnet). Die Angaben in /6, 9/ sind wie beim Wasserstoff aus den Daten von /4/ berechnet worden.

In der Praxis ist es üblich und zweckmäßig, den Brennwert nicht auf die Stoffmenge, sondern auf das Volumen im Normzustand zu beziehen. Für Wasserstoff und Methan sind in den DIN-Blättern 1871 und 51850 für die molaren Normvolumina die Werte  $22,428 \text{ m}^3/\text{kmol}$  und  $22,236 \text{ m}^3/\text{kmol}$  angegeben, die wahrscheinlich aus mehreren Literaturangaben berechnet wurden (s. Literatur in DIN 1871). Legt man die Werte zugrunde, so ergeben sich für einige Angaben der Tabellen 1 und 2 (Literaturzitat) folgende Brennwerte.

Tabelle 3

Brennwerte von Wasserstoff und Methan in  $\text{MJ}/\text{m}^3$  nach verschiedenen Literaturangaben

Wasserstoff		Methan	
12,745	/4, 9/	39,819	/4, 9/
12,745	/7/	39,883	/11/
12,744	/8/	39,835	/15/



### Kalibriergase für den Erdgasbereich

Um für den Erdgasbereich neben Methan noch weitere Kalibriergase zu haben, wurde ein Ringvergleich durchgeführt (Dezember 1973 bis März 1974), an dem sich vier Versorgungsunternehmen und die PTB beteiligten. Die Brennwerte von zwei Gasgemischen in Stahlflaschen (Gemisch 1: 88,3 % Methan, 11,7 % Stickstoff; Gemisch 2: 87,7 % Methan, 12,3 % Ethan), die an die Teilnehmer verschickt wurden, sollten mit selbsttätigen Gaskalorimetern bestimmt und wenn möglich aus der gaschromatographischen Analyse berechnet werden. Die Gemische waren von der Firma Edelgas Düsseldorf hergestellt worden. Zum Kalibrieren der Kalorimeter diente Methan (99,95 % Reinheit), dessen Brennwert DIN 51850 (1962) entnommen wurde:  $H_{o,n} = 9510 \text{ kcal/m}^3$  (umgerechnet:  $H_{o,n} = 39,819 \text{ MJ/m}^3$ ). Die Ergebnisse des Ringvergleiches sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Ergebnisse des Ringvergleiches: Messung des Brennwertes  $H_{o,n}$  in  $\text{MJ/m}^3$  zweier Gasgemische

Teilnehmer	Gemisch 1	Gemisch 2	Kalorimeter
Ruhrgas AG	35,29	43,33	Foster Cambridge
BEB	35,25	43,44	Reineke
PTB	35,25	43,42	Foster Cambridge
Wintershall	35,59*	43,96*	Reineke
Thyssengas	35,14	43,43	Foster Cambridge
Mittelwert	35,23	43,41	
$2 \sigma$	$\pm 0,12$	$\pm 0,10$	

\* Beim Mittelwert nicht berücksichtigt.

Edelgas	35,17*	43,58*	
Ruhrgas	35,24	43,39	Aus der gaschromatographischen Analyse
BEB	35,20	43,42	
Wintershall	35,22	43,56	
Thyssengas	35,20	43,51	
Mittelwert	35,22	43,47	
$2 \sigma$	$\pm 0,04$	$\pm 0,16$	

Für einen weiteren Ringvergleich (Oktober 1974 bis März 1975) wurden zwei andere Stahlflaschen von der Firma Edelgas Düsseldorf gefüllt, die nominell die gleichen Gasgemische erhielten wie beim ersten Ringversuch. Es sollte überprüft werden, wie gut sich Füllung und Brennwertbestimmung reproduzieren lassen. Die Meßergebnisse des zweiten Ringvergleiches sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Ergebnisse des Ringvergleiches: Messung des Brennwertes  $H_{0,n}$  in  $MJ/m^3$  zweier Brenngase

Teilnehmer	Gemisch 1	Gemisch 2	Kalorimeter
Ruhrgas	35,32	43,46	Foster Cambridge
BEB	35,35	43,48	Reineke
PTB	35,27	43,44	Foster Cambridge
Thyssengas	35,22	43,45	Foster Cambridge
Hamburger Gaswerke	35,25	43,50	Foster Cambridge
Hamburger Gaswerke	35,09*	43,46*	Junkers
Mittelwert	35,28	43,47	
2 $\sigma$	$\pm 0,10$	$\pm 0,04$	

\* Beim Mittelwert nicht berücksichtigt

Ruhrgas	35,28	43,44	Aus der gaschromatographischen Analyse
BEB	35,34	43,56	
Wintershall	35,21	43,54	
Hamburger Gaswerke	35,30	43,47	
Mittelwert	35,28	43,50	
2 $\sigma$	$\pm 0,10$	$\pm 0,12$	

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Meßergebnisse beider Ringvergleiche konnten die beiden oben erwähnten Gasgemische als Kalibriergase 2. Ordnung für den Erdgasbereich (25 bis  $50 MJ/m^3$ ) anerkannt werden /16/.

### Kalibriergase für den Ferngasbereich

Für den Ferngasbereich ( $12$  bis  $25 MJ/m^3$ ) kommt als Reingas nur Wasserstoff in Frage, dessen Brennwert ( $12,7 MJ/m^3$ ) jedoch von dem des Ferngases ( $19 MJ/m^3$ ) zu weit entfernt liegt. Es wurde deshalb von der Ruhrgas AG bei der Firma Edelgas Düsseldorf ein Drei-Komponenten-Gemisch bestellt, dessen Brennwert in der Nähe des Ferngas-Brennwertes liegen sollte. In drei Stahlflaschen wurde jeweils ein Gemisch folgender Zusammensetzung eingefüllt:

49 % Wasserstoff  
34 % Methan  
17 % Stickstoff

Die Ruhrgas AG und die PTB bestimmten unabhängig voneinander mit Handkalorimetern (Junkers und Reineke), die mit Methan kalibriert worden waren, die Brennwerte (in  $MJ/m^3$ ), die in Tabelle 6 dargestellt sind.

Tabelle 6

Brennwertmessungen an einem Gasgemisch (Brennwert  $H_{0,n}$  in MJ/m<sup>3</sup>)

	Flasche Nr. 1	Flasche Nr. 2	Flasche Nr. 3
Ruhrgas AG	19,54	19,58	19,58
PTB	19,61	19,60	19,59
PTB (FC)	19,46	19,46	19,51

Die mit PTB (FC) angegebenen Werte wurden mit einem Foster Cambridge Kalorimeter gemessen, das im Erdgasbereich mit Methan kalibriert worden war und dann auf Ferngasbereich umgeschaltet wurde. Durch die schnellere Rotation des Gasmessers sind die Bedingungen (Druck, Benetzung) bei Kalibrierung und Brennwertmessung nicht gleich, so daß diese Werte von den anderen abweichen.

Die gute Übereinstimmung der Brennwerte, die mit Handkalorimetern gemessen wurden, zeigt, daß das Gasgemisch als Kalibriergas für den Ferngasbereich geeignet ist. In einem weiteren Vergleich, für den zwei Stahlflaschen neu gefüllt wurden, konnte dies bestätigt werden. Die Ruhrgas AG führte diese Messungen mit einem Foster Cambridge Kalorimeter aus, das mit Wasserstoff kalibriert worden war. Die PTB benutzte ein Reineke-Handkalorimeter, das mit elektrischer Energie kalibriert worden war. Die elektrische Heizung besteht aus einem Metallring mit vier Bohrungen, in denen Keramikröhrchen stecken, um die 0,3 mm starker Platindraht gewickelt ist; diese Heizvorrichtung befindet sich auf dem Brenner im Wärmetauscher. Bei einer Kalibrierung werden während der gestoppten Zeit (ca. 8 min) Spannung und Strom an der Heizung und die Temperatur am Eingangs- und Ausgangsthermometer gemessen; das Wasser, das während dieser Zeit am Wärmetauscher vorbeiströmt, läßt sich durch Wägung ermitteln. Aus der elektrisch erzeugten Wärme (berechnet aus Spannung, Strom und Zeit) und der Wärme, die aus der Wassermasse, der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturdifferenz berechnet wird, kann ein Korrektionsfaktor ermittelt werden. Das Ergebnis der Brennwertbestimmung ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

Brennwertmessungen an einem Gasgemisch (Brennwert  $H_{0,n}$  in MJ/m<sup>3</sup>)

	Flasche Nr. 4	Flasche Nr. 5	
Ruhrgas AG	19,59	19,57	Foster Cambridge Aus der Analyse berechnet
Ruhrgas AG	19,64	19,62	
PTB	19,61	19,59	Handkalorimeter

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Brennwerte, die mit verschiedenen Geräten gemessen wurden, wurde das oben angegebene Drei-Komponenten-Gemisch als Kalibrier gas anerkannt.

Zum Abschluß dieser Untersuchung wurden mit dem kalibrierten Handkalorimeter in der PTB (1984) noch einmal die Brennwerte von Wasserstoff und Methan bestimmt, und zwar in MJ/m<sup>3</sup> (vgl. hierzu die Werte in Tabelle 3, die aus zwei verschiedenen Größen berechnet wurden). Es wurden folgende Brennwerte gemessen (Mittel aus 8 Messungen):

Wasserstoff:  $H_{O,n} = 12,742 \pm 0,04 \text{ MJ/m}^3$

Methan:  $H_{O,n} = 39,882 \pm 0,07 \text{ MJ/m}^3$

- /1/ F. D. Rossini, Bur. Stand., J. Res. 6 (1931) 1-35
- /2/ F. D. Rossini, Bur. Stand., J. Res. 7 (1931) 329-330
- /3/ F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 22 (1939) 407-413
- /4/ F. D. Rossini et al., Circ. NBS C 461 (1947)
- /5/ F. D. Rossini, Experimental Thermochemistry, Vol. 1 (1956), Chapter 4 p. 72
- /6/ DIN 51850 (1962), Beuth Verlag, Berlin
- /7/ R. C. King and G. T. Armstrong, J. Res. Nat. Bur. Stand. 72A (1968) 113-131
- /8/ S. Sunner, J. Chem. Thermodyn. 4 (1972) 331-336
- /9/ DIN 51850 (1980), Beuth Verlag, Berlin
- /10/ F. D. Rossini, Bur. Stand., J. Res. 6 (1931) 37-49
- /11/ W. A. Roth und H. Banse, Arch. Eisenhüttenw. 6 (1932), 43-46
- /12/ E. J. Prosen and F. D. Rossini, J. Res. NBS 34 (1945), 263-269
- /13/ G. T. Armstrong, NBS Techn. Note 299 (1966) 1-19
- /14/ J. D. Cox, IUPAC Sub-Commission on Calibration and Test Materials, Section V: Calorimetry (1972)
- /15/ D. A. Pittam and G. Pilcher, J. Chem. Soc. Far. Trans. I 68 (1972) 2224-2229
- /16/ PTB-Mitt. 5 (1977) 415-416

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

## **Die Zulassungsprüfung von Gaskalorimetern**

W. Niedung, Physikalisch-Technische Bundesanstalt,  
Braunschweig

### **Gesetzliche Grundlagen**

Nach dem Eichgesetz /1/ müssen Meßgeräte zur Verwendung im geschäftlichen Verkehr geeicht sein. Die Eichung oder die ihr gleichgestellte Beglaubigung eines Meßgerätes durch eine staatlich anerkannte Prüfstelle setzen die Zulassung des Meßgerätes zur Eichung voraus. Einfache Meßgeräte, wie Maßstäbe und Schankgefäße, sind vielfach allgemein zur Eichung zugelassen, wenn sie den in der Eichordnung festgelegten Bauanforderungen entsprechen. Alle anderen eichfähigen Meßgeräte bedürfen der Zulassung zur Eichung durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

Bei neuartigen Meßgeräten, die in den besonderen Vorschriften der Eichordnung /2/ noch nicht berücksichtigt sind, gelten die allgemeinen Anforderungen für vergleichbare Meßgeräte, wie Fehlergrenzen und Eichgültigkeitsdauer sinngemäß; darüber hinaus ist die Bundesanstalt in diesen Fällen ermächtigt, besondere Anforderungen bei der Zulassungsprüfung festzulegen. Diese Anforderungen orientieren sich, soweit keine eichtechnischen Vorschriften entgegenstehen, an einschlägigen anerkannten Regeln der Technik. Ebenso werden nach Möglichkeit die Wünsche der künftigen Betreiber der Geräte berücksichtigt. In der Regel werden diese Anforderungen anschließend in die Eichordnung übernommen.

Zur Zeit wird die Eichordnung neu /3/ gestaltet. Anlaß war der durch den technischen Fortschritt und die Einbeziehung neuer Meßgerätearten ständig gewachsene Umfang der Vorschriften. Zudem bringt es der Verordnungscharakter der Eichordnung mit sich, daß jede, auch nur technische Details betreffende Änderung von Bundestag und Bundesrat gebilligt werden muß. Hier soll eine Teilung der bisherigen Eichordnung Abhilfe schaffen. In der Eichordnung verbleiben nur noch diejenigen Vorschriften, die vom Gesetzgeber geregelt werden müssen, wie die Festlegung der eichpflichtigen

Meßgerätearten und die Fehlergrenzen. Die bisher ebenfalls in der Eichordnung enthaltenen Bauvorschriften erscheinen als "PTB-Anforderungen" /4/ und werden nach Abstimmung mit den zuständigen Verbänden von der "Vollversammlung der PTB zum Meß- und Eichwesen" verabschiedet. In den PTB-Anforderungen wird nach Möglichkeit auf andere anerkannte Regeln der Technik Bezug genommen (DIN, DVGW-Arbeitsblätter usw.)

Für die Zulassungsprüfung an selbsttätigen Gaskalorimetern ergibt sich durch die Neufassung der vorstehend genannten Bauvorschriften keine Änderung.

### **Technische Grundforderungen**

Folgende Schwerpunkte sind - unabhängig von der technischen Ausführung der Geräte - für den Ablauf einer Zulassungsprüfung zu nennen.

Die Verbrennung des Probengases muß im vorgesehenen Brennwertmeßbereich vollkommen und vollständig sein. Neben der richtigen Ausführung des Brenners erfordert dies die ausreichende Versorgung mit Verbrennungsluft; dabei muß ein unnötig hoher Luftüberschuß wegen der damit verbundenen Verluste vermieden werden.

Der Wärmetauscher muß möglichst die gesamte bei der Verbrennung freiwerdende Energie an den Wärmeträger übertragen. Der Arbeitsbereich des Wärmetauschers wird von zwei Parametern begrenzt. Am Meßbereichsanfang muß eine Temperaturdifferenz zwischen Eingang und Ausgang des Wärmetauschers vorhanden sein, die mit den verfügbaren Temperaturnehmern hinreichend sicher gemessen werden kann. Nach oben ist die Grenze dort zu ziehen, wo die "Übertragungskennlinie" des Wärmetauschers aufgrund der steigenden Verluste an die Umgebung nicht mehr linear verläuft. Bild 1 zeigt die Prüfung eines Wärmetauschers auf Linearität. Mit vier Prüfgasen, deren Brennwerte etwa gleichmäßig verteilt den Meßbereichsumfang des Gaskalorimeters abdeckten, wurden bei konstanter Eingangstemperatur die zugehörigen Temperaturen am Ausgang des Wärmetauschers ermittelt. Die Kurve A ergab sich bei einem (vom Hersteller eingestellten) Durchfluß von rund  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$  am Gasbrenner. Man erkennt, daß die Kennlinie des Wärmetauschers schon bei der Hälfte des vorgesehenen Meßbereichsumfanges zu fallen beginnt; am Meßbereichsendwert beträgt die Linearitätsabweichung mehr als 10 %. Daraufhin wurde durch Auswechseln von Getrieberädern die Drehzahl des Gasmessers so herabgesetzt, daß sich ein Gasdurchfluß von  $7,5 \text{ dm}^3/\text{h}$  ergab. Die jetzt gemessene Kurve B war im gesamten Meßbereich praktisch linear.

Bei bestimmten Wärmetauschern entstehen Probleme hinsichtlich der richtigen Erfassung der Ausgangstemperatur durch eine stark unsymmetrische Geschwindigkeits- und damit verbundene Temperaturverteilung an der Meßstelle. Die Ursache dieser Unsymmetrie ist die seitliche Zufuhr der Kühlluft zum Wärmetauscher. Ein großflächiger Körper des Temperaturaufnehmers mindert den Effekt. Es ist jedoch zusätzlich notwendig, das Ausgangsthermometer durch eine entsprechende Rastung sicher zu positionieren. Für die Untersuchung wurde ein Ersatzkörper anstelle des Originalthermometers benutzt. Mit Thermoelementen wurden die Körpertemperatur des Fühlers und die Lufttemperatur am Rand des Fühlerkörpers gemessen. Bild 2 zeigt den Verlauf der Fühlertemperatur und der Lufttemperatur in Abhängigkeit von der Position des Fühlers im Wärmetauscher.

### **Untersuchung der Eigenschaften der "messenden Einrichtungen"**

Der Ausdruck "messende Einrichtungen" entstammt der Eichordnung. Man versteht darunter alle die Bestandteile eines Gaskalorimeters, von denen die Bildung des Meßwertes - des Brennwertes - unmittelbar abhängt. Je nach Art des Gaskalorimeters sind dies

- Gasmesser
- Wärmeträgerluftmesser
- Wassermesser
- Meßrohrpaare für Gas und Wasser
- Umwertter

Anhand eines Beispiels aus der Zulassungspraxis soll der Prüfungsablauf erläutert werden. Bei Gaskalorimetern mit Luft als Wärmeträger ist das Volumenverhältnis zwischen dem Brenngas und der Kühlluft sehr groß; es beträgt etwa 1:1000. Dieses und die kleine Brenngasmenge von etwa  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$  lassen eine direkte (absolute) Messung des Gas/Luft-Verhältnisses bei der eichtechnischen Prüfung nicht zu. Bei Justierung des Gaskalorimeters mit einem kalorimetrischen Kalibriergas genügt es, dafür zu sorgen, daß das Gas-/Luft-Verhältnis während der Betriebszeit (Eichgültigkeitsdauer, 1 Jahr) innerhalb gewisser Grenzen liegt und hinreichend konstant ist. Die erforderliche Prüfung kann am Aufstellungsort des Gaskalorimeters erfolgen. Für die Prüfung werden Gasmesser und Luftmesser in Reihe geschaltet; eine auftretende Differenz der Fördermengen kann an einer Tauchglocke (Bild 3) abgelesen werden. Der nach Vorschrift des Herstellers ausgeführte Test ergab stark schwankende und damit unzuverlässige Ergebnisse.

Als Ursache konnten ermittelt werden

- a) Einfluß der Raumtemperatur
- b) Ablesung bei ungeeigneter Trommelstellung des Wärmeträgerluftmessers
- c) Schwankung der Umfangsgeschwindigkeit des Wärmeträgerluftmessers

Durch Änderung der Ablesemethoden kann die Prüfung jetzt bei geschlossener Haube erfolgen, somit entfällt der Raumentemperatureinfluß. Die unter b) und c) aufgeführten Störungen lassen sich durch nur einmal an jedem neu aufgestellten (oder reparierten) Gaskalorimeter auszuführende Vorversuche vermeiden. Zunächst ist mit geeigneten Geräten eine Druckschwankungskurve (Differenzdruckverlauf) am Wärmeträgerluftmesser aufzuzeichnen. Danach ist mit Hilfe einer Stoppuhr und anhand der (hier 18) Markierungen auf dem Umfang des Wärmeträgerluftmessers dessen gleichmäßiger Lauf zu kontrollieren. Für die Prüfung des Gas/Luftverhältnisses wählt man drei aufeinanderfolgende Trommelmarkierungen aus, die zum einen in einem stetigen Bereich (keine Kammeröffnung, keine Schwingungen) der Druckschwankungskurve als auch der Umlaufgeschwindigkeit liegen. Diese Markierungen sind bei allen künftigen Prüfungen zu benutzen. Durch dieses Verfahren erzielt man bessere Ergebnisse bei kürzerer Meßzeit.

#### **Prüfungen der Teile von Gaskalorimetern mit elektronischen Bestandteilen auf "elektromagnetische Verträglichkeit" (EMV)**

Schon in der Anlage 7 zur Eichordnung von 1975 gab es Anforderungen für die Prüfung von Brennwertschreibern mit magnetischen Störfeldern und mit Störspannungen. Inzwischen werden elektronische Meßgeräte generell mit den in der PTB-Prüfregel "Störfestigkeit" /5/ beschriebenen Verfahren geprüft. Das Muster eines Prüfprotokolls (Bild 4) gibt Aufschluß über den Umfang dieser Prüfungen.

Die bei den EMV-Prüfungen gewonnenen Erfahrungen zeigen recht eindeutig, daß bei analoger und digitaler Elektronik durch bekannte Maßnahmen, wie geeigneter Schaltungsaufbau, Filter und Abschirmung die geforderte Störfestigkeit zu erreichen ist.

- /1/ Eichgesetz v. 11. Juli 1969, BGBI. 1969 I. S. 759
- /2/ Eichordnung, Anlage 7. Deutscher Eichverlag Braunschweig
- /3/ Eichordnung, Anlage, 7, Abschnitt 6. Entwurf Mai 1987
- /4/ PTB-Anforderungen 7.61: Meßgeräte für Gas (Brennwertmeßgeräte) Entwurf Mai 1987
- /5/ PTB-Prüfregeln Bd. 17 "Störfestigkeit". 2. überarbeitete Auflage 1985



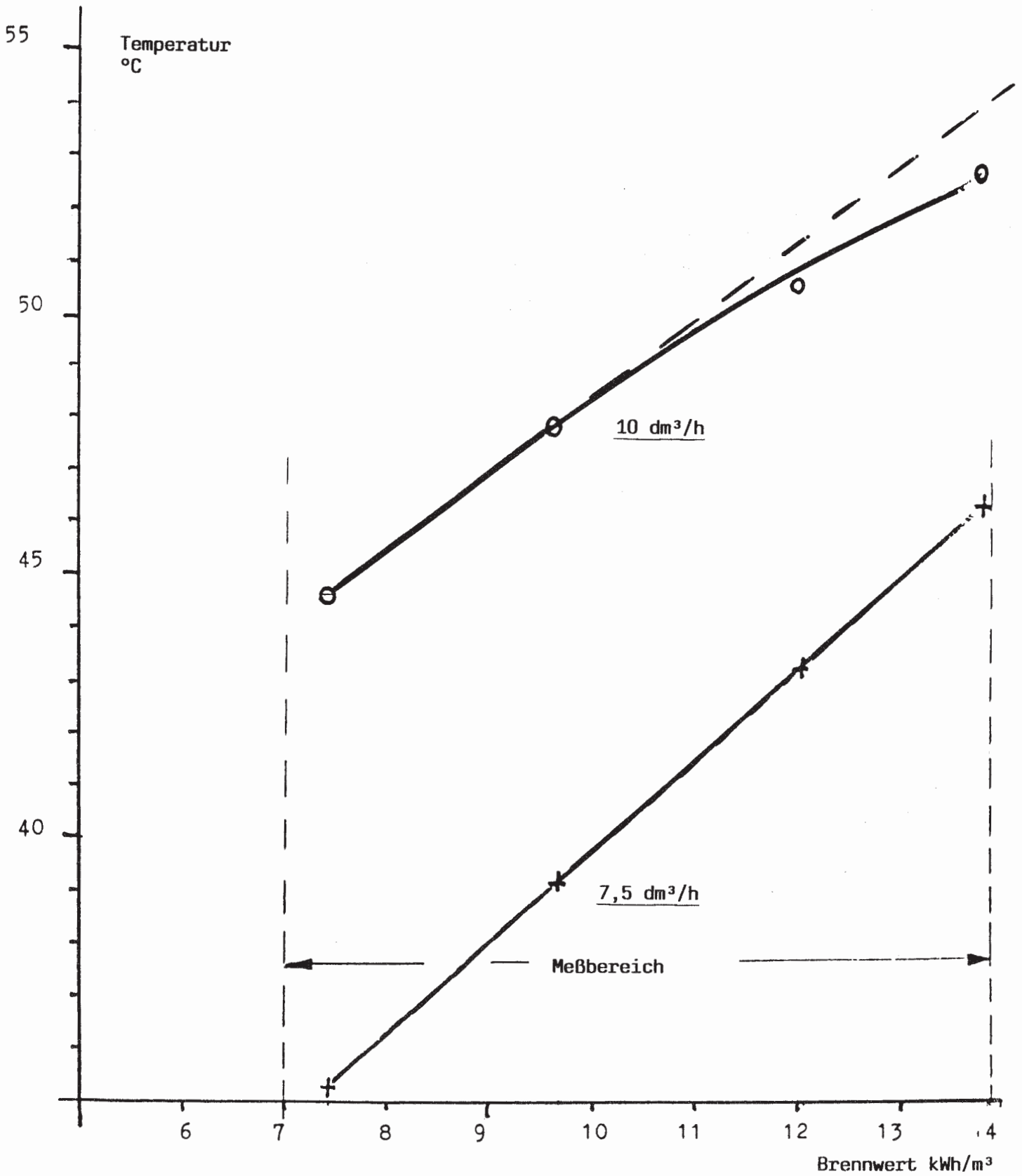


Bild 1 Ausgangstemperatur am Wärmetauscher in Abhängigkeit vom Probengasdurchfluß

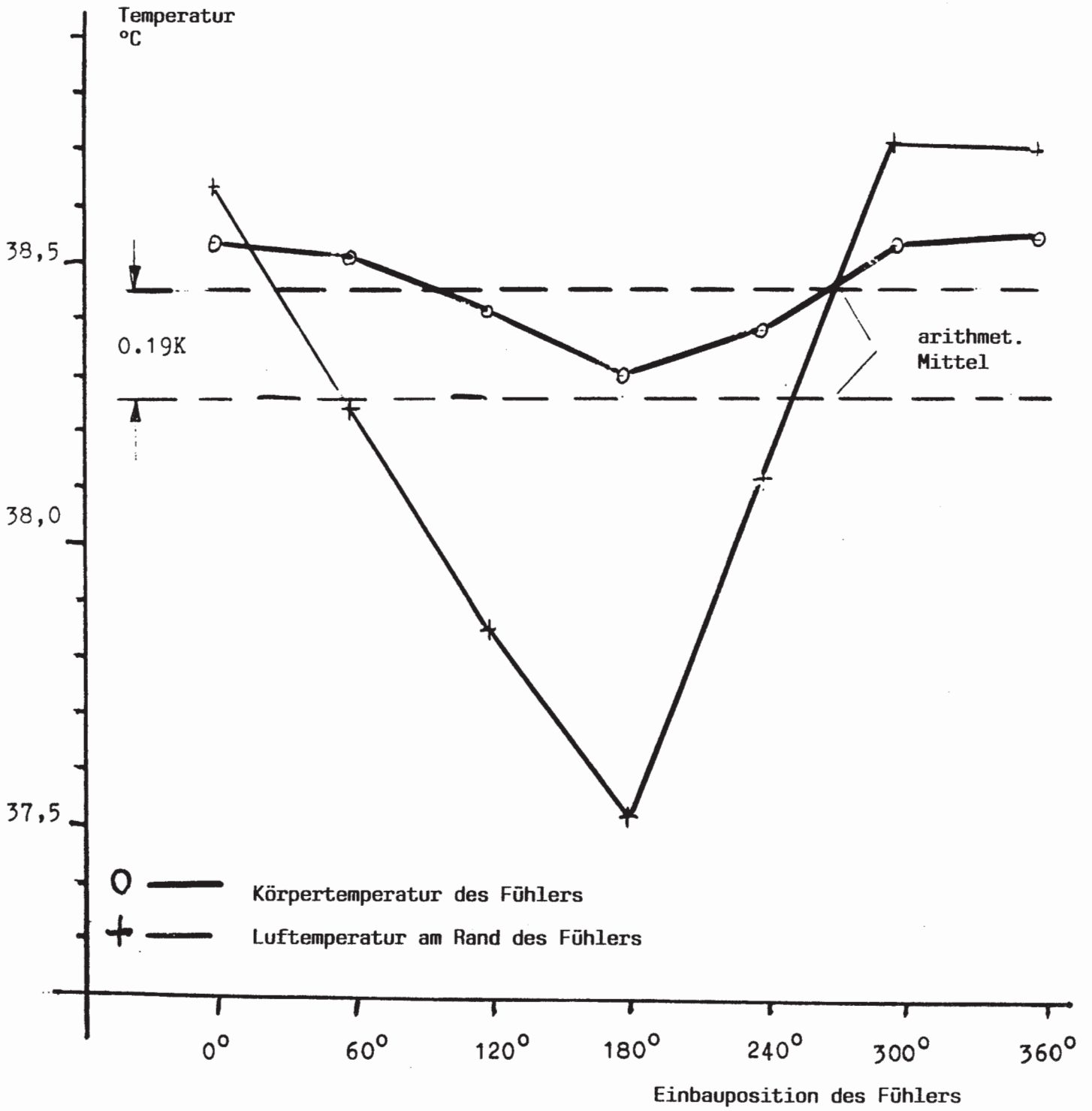


Bild 2 Einfluß der Einbauposition auf die Fühlertemperatur

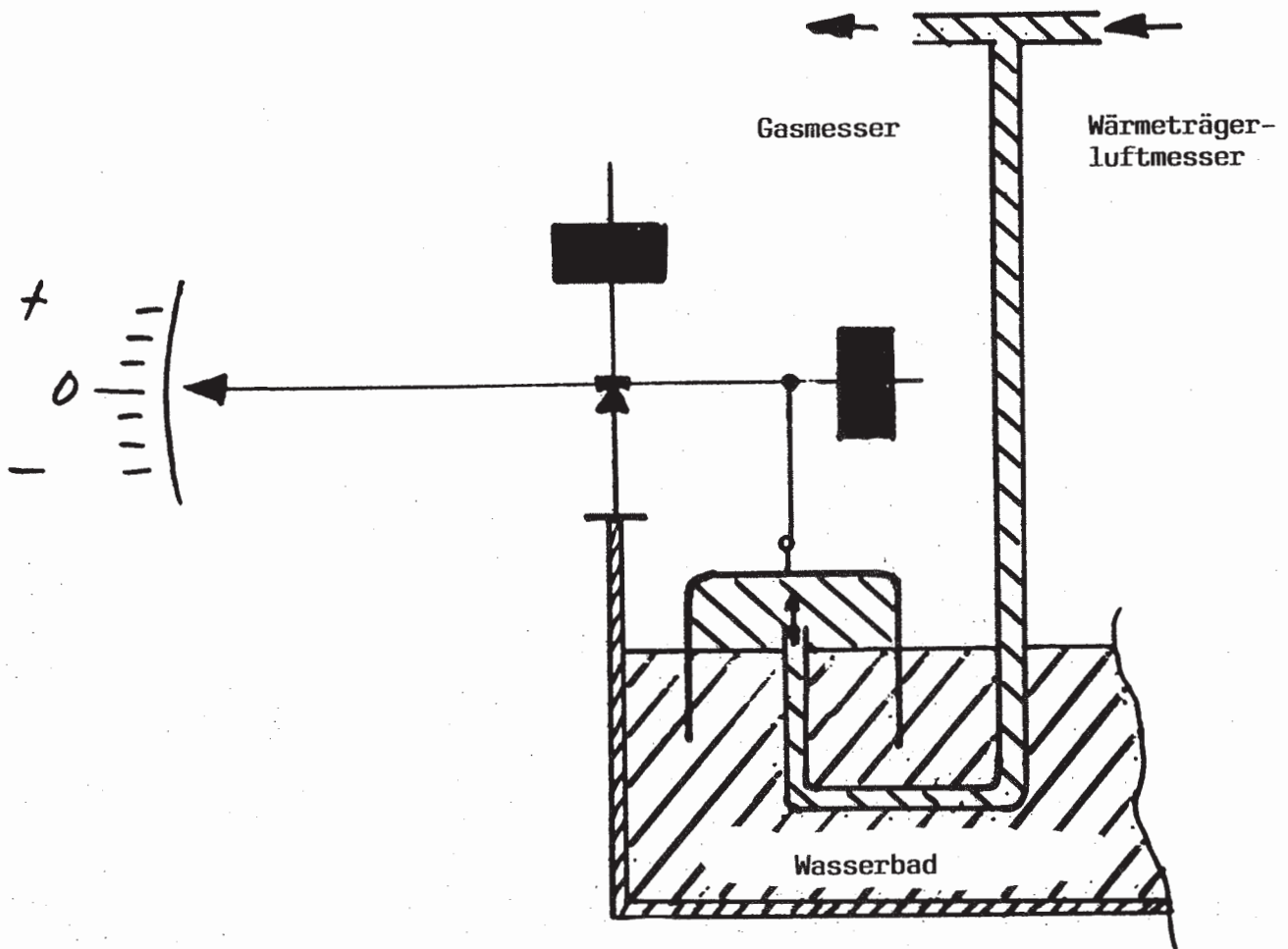


Bild 3 Prüfeinrichtung Cutler-Hammer-Kalorimeter

Physikalisch-Technische Bundesanstalt		
Prüfling: Brennwert - Fernanlage für Gas Kalorimeter Typ XYZ		Anlage zu Bericht Nr. 999/83
Betriebsspannung: 220 V / 50 Hz		Raumtemperatur 21°C relat. Luftfeuchte 38%
Lfd. Art der Prüfung Nr.	Ergebnis	Bemerkungen
1 Netzspannungsunterbrechungen	+	
2 Netzspannungsabsenkungen 50 %	+	
3 Netzspannungsabsenkungen 20 %	+	
4 Impulse 500 V, symmetrisch	+ +	) pos. und negativer ) Impuls, ) Frequenz 10 Hz
5 Impulse 500 V, unsymmetrisch	+ +	
6 Impulse 1500 V, symmetrisch	+ +	) pos. und negativer ) Impuls, ) Frequenz 1 Hz
7 Impulse 1500 V, unsymmetrisch	+ +	
8 Netzüberlagerte Sinusspannung 5 %, ≤ 150 kHz symmetrisch	o	
9 Netzüberlagerte Sinusspannung 5 %, ≤ 150 kHz unsymmetrisch	+ +	P und N gegen SL
10 Netzüberlagerte Sinusspannung 1 V; > 150 kHz symmetrisch	o	
11 Netzüberlagerte Sinusspannung 1 V; > 150 kHz unsymmetrisch	+ +	P und N gegen SL
12 Magnetfeld 60 A/m; 50 Hz	+	<b>Muster</b>
13 El. Feld 10 V/m; ≤ 500 MHz	+	
14 El. Feld 1 V/m; > 500 MHz	+	
15 El. sta. Entladung 6 kV	+	
<p>Erläuterungen:</p> <p>+ Fehlergrenzen von <math>\pm 0,07 \text{ kWh/m}^3</math> bei 10,50 <math>\text{kWh/m}^3</math> werden eingehalten</p> <p>- Fehlergrenzen werden nicht eingehalten</p> <p>o keine Prüfung</p> <p>bei einer Belastungsdauer von (Dienstsiegel)</p> <p>Lfd. Nr. 1-7 jeweils 3 min</p> <p>Lfd. Nr. 8-14 jede Meßfrequenz 1 min</p>		

06/84

Bild 4 Muster eines Prüfprotokolls

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Über die Brennwertermittlung von Gasen mittels Prozeß-Gaschromatographie**

L. Below und G. Herbst, Ruhrgas AG,  
Essen

Das Gesetz für das Meß- und Eichwesen /1/, kurz "Eichgesetz", besagt, daß Meßgeräte zur Bestimmung der thermischen Energie geeicht bzw. beglaubigt sein müssen, wenn sie im geschäftlichen Verkehr verwendet werden. Dies setzt eine Eichfähigkeit der Meßgeräte voraus, die dann gegeben ist, wenn das Meßgerät zur Eichung zugelassen ist. Hierüber befindet - auch in dem vorliegenden Fall der Meßgeräte zur Bestimmung des Brennwertes von Gasen - die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB).

Bisher sind in der Bundesrepublik Deutschland zur Brennwertermittlung nur selbsttätige Gaskalorimeter zur Eichung zugelassen worden. In anderen Ländern werden Brennwerte und weitere physikalische Größen der Erdgase auch bereits nach bestimmten Verfahren aus der Gaszusammensetzung berechnet, die die gaschromatographische Analysentechnik liefert. Hierbei verwendete Geräte sind die sog. Prozeß-Gaschromatographen (PGC). Das Interesse für die Verwendung solcher Geräte ist auch im deutschen Gasfach vorhanden. Es sollte daher der jetzt erzielte technische Stand der Prozeß-Gaschromatographie einmal überprüft und dabei auch mit dem der Kalorimetrie verglichen werden. Diese Überprüfung erfolgte mit den bei uns verfügbaren Gasen der 2. Gasfamilie nach DVGW-Arbeitsblatt G 260 /2/.

#### **Anforderungen an die Prozeß-Gaschromatographie**

Bevor ein Prozeß-Gaschromatograph für Abrechnungszwecke eingesetzt werden darf, muß er, wie bereits erwähnt, von der PTB zur Eichung zugelassen sein. Dies setzt einen Antrag seitens des Herstellers und ein Prüfverfahren des Gerätes bei der PTB voraus.

Ein solches Gerät selbst sollte unseres Erachtens nachstehend aufgeführte Anforderungen erfüllen, die praxisorientiert sind und auch bereits zu erwartende Anforderungen der PTB enthalten:

- \* Gesamtzeit für eine Analyse: weniger als 15 Minuten
- \* weitgehende Auftrennung einer Gasprobe, die neben Erdgas auch gewisse Anteile Kokereigas enthalten darf
- \* visuelle Kontrollmöglichkeit der Auftrennung
- \* Angabe der auf 100 % normierten Gaszusammensetzung; zusätzliche Angabe der unnormierten Summe der prozentualen Gasanteile

- \* Berechnung und Ausdruck von Brennwert, Heizwert, Normdichte, relativer Dichte und Wobbe-Index aus dem normierten Analyseergebnis nach DIN 51858
- \* reproduzierbare Ermittlung des Brennwertes einer Gasprobe innerhalb eines Streubereiches von  $\leq 0,1$  %
- \* Berechnung und Ausdruck von Stunden-, Tages- und Monatsmittelwerten der zuvor genannten Größen
- \* zu den Mittelwertangaben Ausdrücke der jeweiligen mittleren Gaszusammensetzungen
- \* Wärmeleitfähigkeitsdetektor(en) (WLD)
- \* isotherme Arbeitsweise
- \* selbsttätige Betriebsaufnahme nach Stromausfall durch vorgegebene Ablauffolge
- \* Erkennung und Anzeige von Gerätestörungen
- \* batterie-gepufferte Hard- und Software für mindestens 30 Tage
- \* serielle Schnittstelle
- \* elektromagnetische Verträglichkeit
- \* "double-block and bleed-System" für Probe- und Kalibriergasaufgabe
- \* stetige Probenahme
- \* geringer Wartungsaufwand

Speziell für den zweiten Punkt des Anforderungskataloges gilt, daß ein PGC in seiner Applikation auf die Bandbreite der zur Verteilung in Frage kommenden Gase zugeschnitten sein muß. Daraus ergibt sich u. E. die Forderung nach Auftrennung der Gasprobe in mindestens 16 Einzelkomponenten. In Tabelle 1 ist der Streubereich für diese Komponenten, also der minimale und der maximale Anteil, wie er in etwa bei den derzeit von uns verteilten Erdgasen auftreten kann - genauer gesagt, handelt es sich um Gase der 2. Gasfamilie - aufgeführt.

### **Der PGC Optichrom Advance**

Auf unsere Anfragen hin erhielten wir lediglich von der Fa. Applied Automation einen PGC mit einer dem Anforderungskatalog entsprechenden Applikation angeboten; dieser wurde von uns nach Auslieferung getestet. Das Gerät, Bild 1, ist ein automatisch arbeitender Gaschromatograph mit Steuer-, Auswerte-, Anzeige- und Registriereinheit. Zusätzlich zum Gesamtgerät gehört das Probeaufgabe-System.

Der Gaschromatograph, also jener Teil der Gesamteinheit, der die Gasprobe nach vorgegebenem Programm in die gewünschten Bestandteile auf trennt, ist bestückt mit

- \* 6 Ventilen
- \* 12 Säulen
- \* 4 Detektoren (2 WLD + 2 Intercolumn-Detektoren (ITC))

Zur optimalen Auftrennung der Gasprobe müssen die folgenden gerätespezifischen Bedingungen eingehalten werden

Trägergas A	:	Helium
Vordruck	:	9,4 bar
Volumenstrom	:	50 ml/min
Trägergas B	:	Stickstoff
Vordruck	:	3,1 bar
Volumenstrom	:	50 ml/min
Detektoren	:	2 WLD 2 WLD als ITC
Säulen	:	12 Stück; davon 9 Trennsäulen mit 6 verschiedenen Füllungen 3 Speichersäulen gefüllt mit Chromosorb
Ofentemperatur:	:	60 °C ± 0,5 °C
Arbeitsweise	:	isotherm

Bild 2 zeigt das mit dem PGC unter den zuvor genannten Bedingungen erhaltene Chromatogramm eines selbst hergestellten Prüfgasgemisches. Wie ersichtlich, sind alle 16 Komponenten dieses Prüfgases der Anforderung entsprechend gut voneinander getrennt.

**Auswertung.** Die Anteile der Einzelkomponenten am Gesamtgemisch werden nach der herkömmlichen GC-Methode ermittelt, d. h. sie ergeben sich aus der mit dem Response-Faktor multiplizierten integrierten Peak-Fläche. Nach Summierung der Ergebnisse aller Einzelkomponenten wird auf 100 % normiert. Mit den spezifischen Stoffwerten für die Einzelkomponenten aus DIN 51850 /3/ werden Brennwert und Normdichte aus der Gaszusammensetzung in Mol- oder Vol-% nach DIN 51858 /4/ berechnet. Ob dabei das Verfahren A (Mol-%) oder B (Vol-%) dieser DIN-Norm angewendet wird, ist eine Programmierfrage, die im Übrigen von der Konzentrationsangabe des Kalibriergases abhängt.

**Registrierung und Anzeige.** Jede durchgeführte Analyse wird mit Zeit- und Datumsangabe mittels eines Druckers protokolliert. Ausgedruckt werden die Komponentennamen mit den entsprechenden Anteilen und die von der Auswerteeinheit berechneten Größen: Brennwert, Heizwert, Normdichte, relative Dichte und der Wobbe-Index. Ferner erfolgt in tabellarischer Form ein Report über die berechneten Stunden-, Tages- und Monatsmittelwerte mit Angabe der Minimal- und Maximal-Anteile aller Einzelkomponenten und der physikalischen Größen. Brennwert, Dichte, CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Gehalt einer Analyse werden jeweils auf einem Display bis zum nächsten Analyseergebnis angezeigt und zusätzlich von Linienschreibern registriert.

**Gasaufschaltung.** Ein exaktes Probe- bzw. Kalibriergasaufgabesystem ist ein wesentlicher Bestandteil der gesamten PGC-Einheit. Um von vornherein eine etwaige Beeinflussung durch Leckagen an den Dosierventilen für Probe- und Kalibriergas auszuschließen, wurde hier das sog. "double-block und bleed-System" verwendet. Die Anordnung kommt auch den Vorstellungen der PTB entgegen. Betriebsgas strömt ständig im Bypass am Gerät und auch an der Probeschleife vorbei. Damit ist gewährleistet, daß bei der Probengasaufgabe stets aktuelles Gas zur Analyse gelangt.

### Untersuchungen mit dem PGC

Ob PGC's künftig genauso wie Kalorimeter bei der Brennwertermittlung von Gasen eingesetzt werden, hängt u. a. von deren Meßunsicherheit und Betriebssicherheit ab. Über erstere wird im folgenden berichtet.

**Wiederholbarkeit der Analyse.** Neben einer guten Auftrennung der Gasprobe in die gewünschten Einzelkomponenten durch den Analysator ist die Wiederholbarkeit (Reproduzierbarkeit) der Analyse und der daraus berechneten physikalischen Größen von Interesse.

Zur Ermittlung der Wiederholbarkeit wurde ein Prüfgas eingesetzt, das alle Komponenten in praxisgerechten Anteilen enthielt. Bild 3 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Im logarithmischen Maßstab sind die Volumenanteile der einzelnen Komponenten in Prozent, ferner die Wiederholstreuung aus 20 Analysenläufen und die relative Abweichung (Fehler) in Prozent im Vergleich zu unserer herkömmlichen Labor-Gaschromatographie dargestellt, die wir in diese Untersuchungen mit einbeziehen wollten. Wie ersichtlich und erwartet, ergab die Untersuchung eine gute Wiederholbarkeit mit Streuwerten von 0,05 - 0,2 % (z. B. CH<sub>4</sub>; N<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>). Bei Komponenten mit geringen Anteilen am Gesamtgemisch ist die Wiederholbarkeit zwar um 1 - 2 Zehnerpotenzen schlechter, aber dennoch reicht sie im Hinblick auf den aus der Analyse berechneten Brennwert völlig aus.

In Bild 4 sind die berechneten Brennwerte aus den 20 Analysen dargestellt. Es errechnet sich aus den Analysen eine Wiederholstreuung für den Brennwert von 0,015 % bei einem Mittelwert von 9,829 kWh/m<sup>3</sup>. Die größte Differenz zwischen minimalem und maximalem Brennwert aus den 20 Analysen ist < 6 Wh/m<sup>3</sup>, der Streubereich etwa ± 3 Wh/m<sup>3</sup> bzw. ± 0,03 %. Damit ist der Streubereich nach Anforderungskatalog mit ≤ 0,1 % bestens erfüllt.

**Analyse von Erdgasen.** Es wurde eine ganze Reihe von Erdgasen verschiedener Herkunft untersucht. Dabei diente das zuvor genannte Prüfgas zur Kalibrierung des PGC. Anhand von 4 ausgewählten Beispielen soll die Palette der von uns untersuchten Erdgase beschrieben werden. Die Ergebnisse sind in gleicher Weise dargestellt, wie zuvor schon beim Prüfgas erläutert.



Bild 5 stellt die Ergebnisse mit Nordsee-Gas dar. Die Lücken im Diagramm weisen auf die hier nicht vorhandenen Kokereigaskomponenten hin. Für die Wiederholstreuungen und für die relativen Abweichungen der Einzelkomponenten gilt das gleiche, wie bereits beim Prüfgas (Bild 3) erläutert. Der Brennwert wurde aus 10 Analysen mit einer Wiederholstreuung von 0,01 % ermittelt. Bei einem Mittelwert von  $12,203 \text{ kWh/m}^3$  betrug die relative Abweichung des PGC zur Laboranalyse (GC - PGC) + 0,025 %. Die Abweichung zum kalorimetrisch ermittelten Brennwert (Kalorimeter - PGC) betrug  $+ 3 \text{ Wh/m}^3$  bzw. + 0,025 %.

In Bild 6 sind die mit einem konditionierten H-Gas (Porz-H) erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die aus dem Kokereigas stammenden Komponenten  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  wurden bei kleinen Absolutgehalten hinreichend wiederholbar und mit vertretbaren relativen Abweichungen erfaßt. Der Brennwert konnte mit einer Wiederholstreuung von 0,025 % ermittelt werden. Bei einem Mittelwert von  $11,052 \text{ kWh/m}^3$  errechnete sich die relative Abweichung des PGC zur Laboranalyse zu + 0,09 %. Die Differenz zwischen Kalorimeter-Brennwert und PGC-Brennwert betrug  $+ 9 \text{ Wh/m}^3$  bzw. + 0,08 %.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit einem konditionierten L-Gas (Lampertheim-L) zeigt Bild 7. Die Werte der Wiederholstreuungen und der relativen Abweichungen für die Einzelkomponenten entsprechen fast denen der vorherigen Darstellung (Porz-H). Der Brennwert konnte hier auf 0,02 % wiederholbar ermittelt werden. Bei einem Mittelwert von  $10,098 \text{ kWh/m}^3$  betrug die relative Abweichung des PGC zur Laboranalyse ebenfalls 0,02 %, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Zum Kalorimeter ergab sich eine Abweichung von  $- 12 \text{ Wh/m}^3$  bzw. - 0,12 %.

Ein Erdgas mit etwas niedrigerem Brennwert wird im Raum Hannover verteilt. Bei diesem Gas sind die Anteile an  $\text{C}_{4+}$ -Kohlenwasserstoffen sehr klein. Dennoch konnten alle Komponenten zufriedenstellend wiederholbar und mit vertretbaren relativen Abweichungen, Bild 8, ermittelt werden. Aus 10 Analysen errechnet sich für den Brennwert eine Wiederholstreuung von 0,025 %. Im Vergleich des PGC zur Laboranalyse ergab sich eine relative Abweichung für den Brennwert bei einem Mittelwert von  $9,571 \text{ kWh/m}^3$  von - 0,15 %. Das Kalorimeter zeigt gegenüber dem PGC einen um  $10 \text{ Wh/m}^3$  niedrigeren Brennwert an.

Um den PGC hinsichtlich seiner Ergebnisse beurteilen zu können, wurden von allen untersuchten Gasproben - ca. 20 Stück - die erzielten Wiederholstreuungen für jede Einzelkomponente notiert. Damit läßt sich eine Bandbreite für jede einzelne Komponente angeben, wählt man als Eckwerte den günstigsten und schlechtesten Fall aller Wiederholstreuungen (Bild 9).

Alle Hauptkomponenten der Kohlenwasserstoffe und die Inerten konnten hinreichend gut wiederholbar ermittelt werden. Komponenten mit kleinen Absolutgehalten am Gesamtgemisch ließen sich, wie die Grafik zeigt, zwangsläufig nur mit einer größeren Wiederholstreuung bestimmen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, daß für den PGC als Brennwertmeßgerät die Wiederholstreuung für den Brennwert aller untersuchten Gasproben im Mittel mit 0,02 % angegeben werden kann. Die untersuchten Erdgase umfaßten etwa den Brennwertbereich von 9,8 - 12,3 kWh/m<sup>3</sup> und wurden insgesamt nur gegen ein einziges Kalibriergas analysiert. Aus den geringen Abweichungen der mittels Labor- und Prozeß-Gaschromatographie bestimmten Brennwerte kann geschlossen werden, daß die Detektoren des PGC ein recht gutes lineares Verhalten besitzen müssen, da die Einzelkomponenten in den verschiedenen Erdgasen innerhalb eines relativ großen Konzentrationsbereiches variierten. Bei unserer Labor-Gaschromatographie werden für die untersuchten Erdgase mindestens drei Kalibriergase eingesetzt.

### Kalibrierung des PGC

Wie jedes nicht absolut messende Gerät kann der PGC nur so gute Ergebnisse liefern, wie es die Unsicherheit der Zusammensetzung des Kalibriergases selbst und der Kalibriervorgang gestatten. (Wenn hier von Kalibrierung gesprochen wird, so ist damit nicht diejenige im eichtechnischen Sinne gemeint. Eine Vorschrift der PTB ist hierüber erst im Falle einer Gerätezulassung zu erwarten.)

**Kalibriergase.** Bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin wurden drei in etwa gleiche Gasgemische analysiert und deren Zusammensetzung zertifiziert. Mit ihnen könnten nach Anerkennung durch die PTB künftig Prozeß-Gaschromatographen im Rahmen eichtechnischer Vorschriften kalibriert werden. Diese drei sog. "Muttergase" enthalten die Komponenten, die wir in den bei uns zur Verteilung gelangenden Erdgasen bestimmen wollen. Ihre Anteile wurden so gewählt, daß sie möglichst repräsentativ für alle Erdgase sind und des weiteren ein deutliches Meßsignal am Chromatographen erzeugen. Bild 10 zeigt die von der BAM zertifizierten Analyseergebnisse. Vergleichend dazu sind für Flasche Nr. 1393340 die vom Zentrallaboratorium der Ruhrgas ermittelte Zusammensetzung und die aus den Analysen nach DIN 51858 berechneten Brennwerte angegeben. Nach Absprache zwischen der PTB und der BAM soll ein Kalibriergas zum Zwecke der Eichung eines PGC erst dann verwendet werden dürfen, wenn der aus der Analyse berechnete Brennwert, innerhalb gewisser Toleranzen, durch eine amtliche kalorimetrische Messung bestätigt wurde. Bei dem Kalibriergas - Flasche Nr. 1393340 - beträgt die für den Brennwert resultierende Toleranz aller Meßwerte 23 Wh/m<sup>3</sup> bzw. 12 Wh/m<sup>3</sup>, wenn man von den durch die PTB oder die BAM ermittelten Werten ausgeht.

**Kalibrierzyklus.** Wenn man die Brennwertermittlung eines Erdgases - einerseits mit einem PGC, andererseits mit einem Kalorimeter - über einen längeren Zeitraum vergleichen will, sollte zunächst der zweckmäßigste Kalibrierzyklus für den Chromatographen festgelegt werden.

Dazu haben wir den PGC mit einem Erdgas gleichbleibender Beschaffenheit beaufschlagt und über einen Zeitraum von einem Monat mit täglich automatischer Kalibrierung betrieben. Unter Kalibrierung wird hier der Vorgang von drei aufeinanderfolgenden Analysenläufen mit einem Prüfgas verstanden, wobei erst das Ergebnis des jeweils letzten Laufes die Grundlage für die Neukalibrierung des Gerätes bildet. Um das Ergebnis der täglichen Kalibrierung beurteilen zu können, wurden folgende Vergleiche angestellt: Es wurde zunächst die Differenz des aus der Analyse berechneten Brennwertes zwischen dem 3. Kalibrierlauf (Run 3) des jeweiligen Tages und des Folgetages gebildet; ferner die Differenz zwischen dem Brennwert aus gleichem Kalibrierlauf 3 und dem kalorimetrischen Vorgabewert des Prüfgases (Bild 11). Die größte Differenz im Brennwert aus den jeweils 3. Kalibrierläufen zweier Folgetage betrug  $15 \text{ Wh/m}^3$ . Beim Vergleich der Brennwerte aus den 3. Kalibrierläufen mit dem Vorgabewert betrug die größte Differenz etwa  $12 \text{ Wh/m}^3$ .

Als nächstes wurden Versuche gefahren, wobei sich der PGC nur noch 2mal pro Woche selbsttätig kalibrierte. Der Versuchszeitraum betrug 2 Monate. Hier lagen nun alle Differenzen in der Größenordnung von nur noch ca.  $3 \text{ Wh/m}^3$  (Bild 12). Bei den weiteren Versuchen haben wir uns aufgrund der Ergebnisse und im Hinblick auf eine Prüfgasersparnis für die 2malige Kalibrierung pro Woche, anstelle der täglichen, entschieden.

### **Der PGC im Verleisch zum Kalorimeter**

Ein in der Ruhrgas-Außenstelle Dorsten brennwert- und gasbeschaffenheitsmäßig erfaßtes Erdgas L, das in seiner Zusammensetzung auch tatsächlich Bewegung aufwies, wurde über einen Zeitraum von einem Monat mit dem PGC parallel zum Betriebskalorimeter untersucht. Die vom PGC errechneten Tagesbrennwerte wurden denen eines Cutler-Hammer-Kalorimeters gegenübergestellt. Wie in Bild 13 zu sehen, gibt der PGC die Brennwertschwankungen des Erdgases, auch bei wechselnder Gasbeschaffenheit, ebenso wieder wie das Kalorimeter. Bildet man die Monatsmittelwerte für beide Geräte, so beträgt die Differenz zwischen den beiden Brennwerten lediglich  $2 \text{ Wh/m}^3$ . Vergleicht man hingegen die Tagesmittelwerte miteinander, wie dies in Bild 14 veranschaulicht ist, ergibt sich ein mittlerer Streubereich von ca. 0,1 % mit "Ausreißern" bis max. 0,4 %. Dabei ist offen, welches der beiden Meßgeräte dazu mehr oder weniger beitrug.

### **Schlußbemerkung**

Der vorgestellte Prozeß-Gaschromatograph stellt, wie die Versuche und Betrachtungen gezeigt haben, mit Berechnung des Brennwertes aus den jeweiligen Gasanalysen eine brauchbare Alternative zur kalorimetrischen Brennwertermittlung dar.

Hier ist bisher nur der Fragestellung nach Eignung des PGC als Brennwertmeßgerät nachgegangen worden. Tatsächlich liefert ein PGC aber wesentlich mehr Informationen über das jeweilige Betriebsgas als eine herkömmliche Gasbeschaffenheitsmeßanlage mit Brennwert-, Dichte- und  $\text{CO}_2$ -Messung. Im Gegensatz zu dieser stehen dem Anwen-

der allerdings keinerlei Meßwerte mehr zur Verfügung, wenn der PGC einmal gestört sein sollte. Dennoch ist damit zu rechnen, daß die Prozeß-Gaschromatographie auch bei uns in der Bundesrepublik Deutschland Eingang in die Abrechnungsmessung finden wird. Das Interesse dafür im Gasfach ist vorhanden, denn eine gute Wiederholbarkeit und eine ausreichend kleine Meßunsicherheit im Vergleich zur Kalorimetrie ist - wie hier gezeigt wurde - vorhanden. Das Problem des Kalibriergases - oder der Kalibriergase -, nämlich Beschaffung und Zertifizierung, erscheint lösbar oder sogar bereits gelöst. Ob und wie rasch Prozeß-Gaschromatographen sich nach einer Zulassung künftig neben Kalorimetern behaupten werden oder diese gar einmal verdrängen können, wird wohl im wesentlichen von ihrer Betriebssicherheit und dem für sie erforderlichen Wartungsaufwand im Vergleich zu herkömmlichen Gasbeschaffungsmeßanlagen abhängig sein.

- /1/ Gesetz über das Meß- und Eichwesen (Eichgesetz) vom 11.07.1969 und Neufassung des Eichgesetzes vom 22.02.1985. BGBI. I 1985, Nr. 11, S. 410
- /2/ DVGW-Arbeitsblatt G 260/I: Gasbeschaffenheit, Ausgabe April 1983. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main
- /3/ DIN 51850: Brennwerte und Heizwerte gasförmiger Brennstoffe. April 1980
- /4/ DIN 51858: Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase; Berechnung des Brennwertes, Heizwertes und der relativen Dichte von Gasgemischen. November 1982.

## Schwankungsbreite der Einzelkomponenten in den von Ruhrgas verteilten Erdgasen

Komponente	Gehalt in Vol-%		
	von	–	bis
He	0,001	–	0,07
CO <sub>2</sub>	0,1	–	7,5
N <sub>2</sub>	0,5	–	15,0
O <sub>2</sub>	0	–	0,5
H <sub>2</sub>	0	–	5,0
CO	0	–	0,5
CH <sub>4</sub>	77	–	99
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,5	–	10,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	–	0,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,2	–	2,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	–	0,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,001	–	0,6
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,001	–	0,6
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	–	0,1
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	–	0,1
C <sub>6</sub> +	0,005	–	0,1

**Tabelle 1** Schwankungsbreite der Einzelkomponenten in den von der Ruhrgas AG verteilten Erdgasen

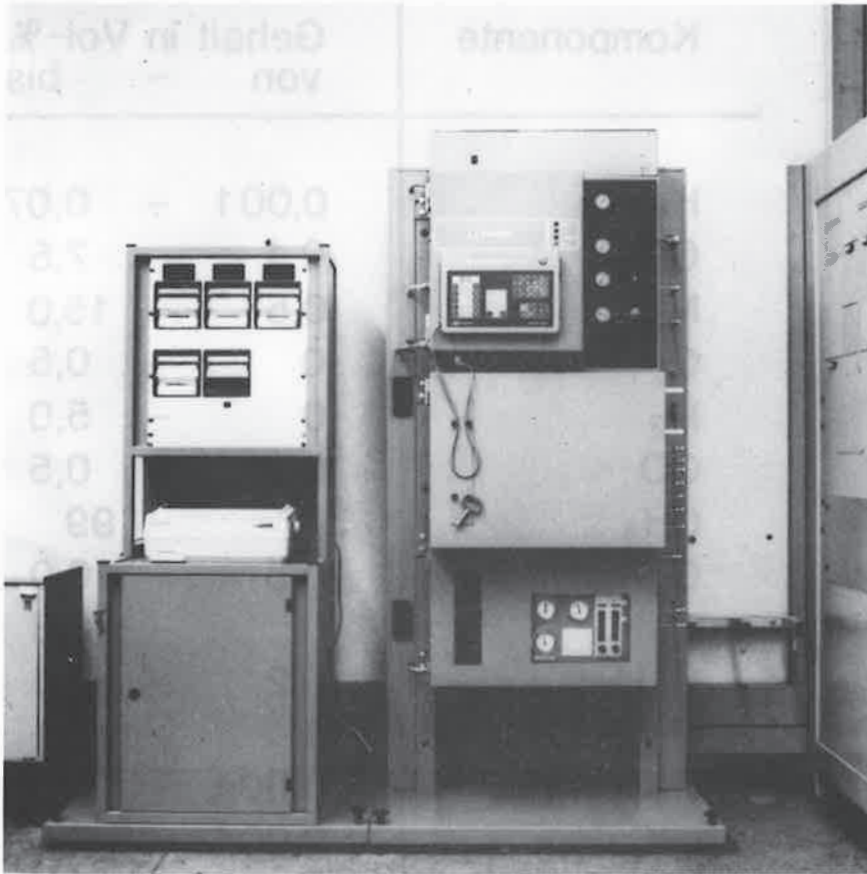


Bild 1 Prozeß-Gaschromatograph Optichrom Advance

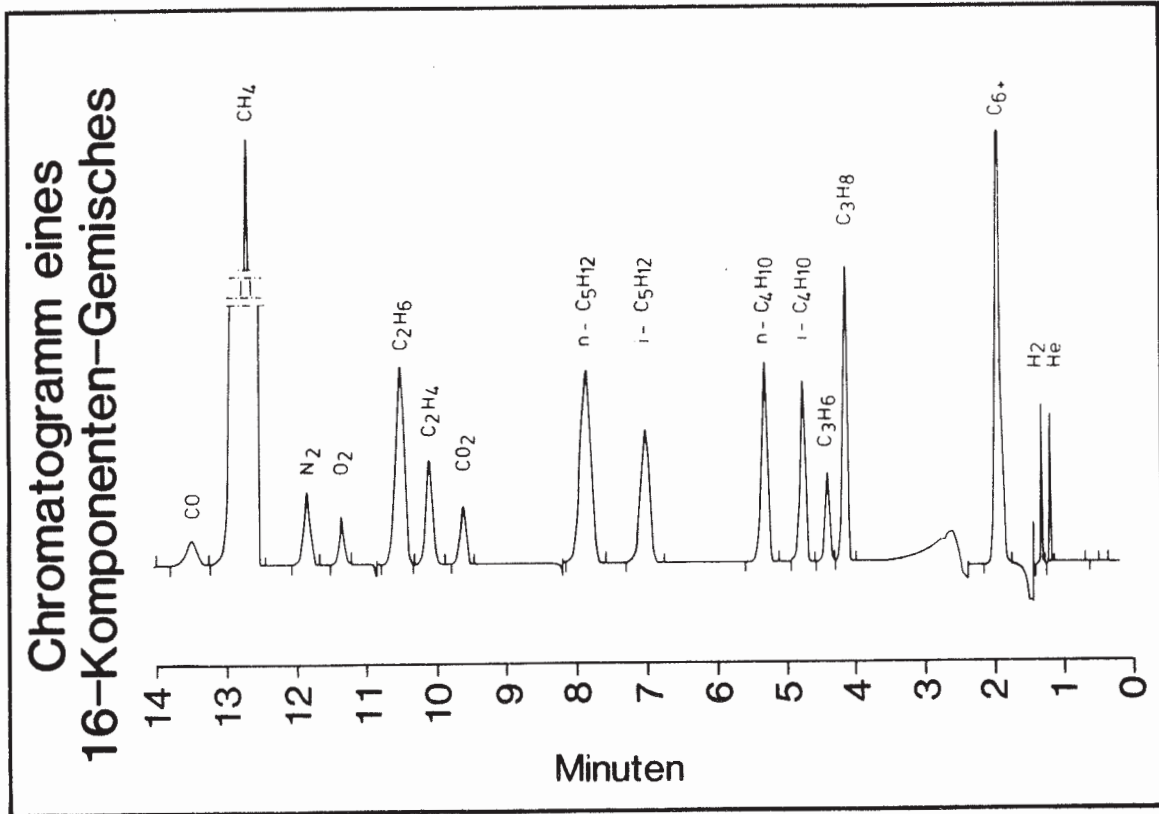


Bild 2 Chromatogramm eines 16-Komponenten-Gemisches

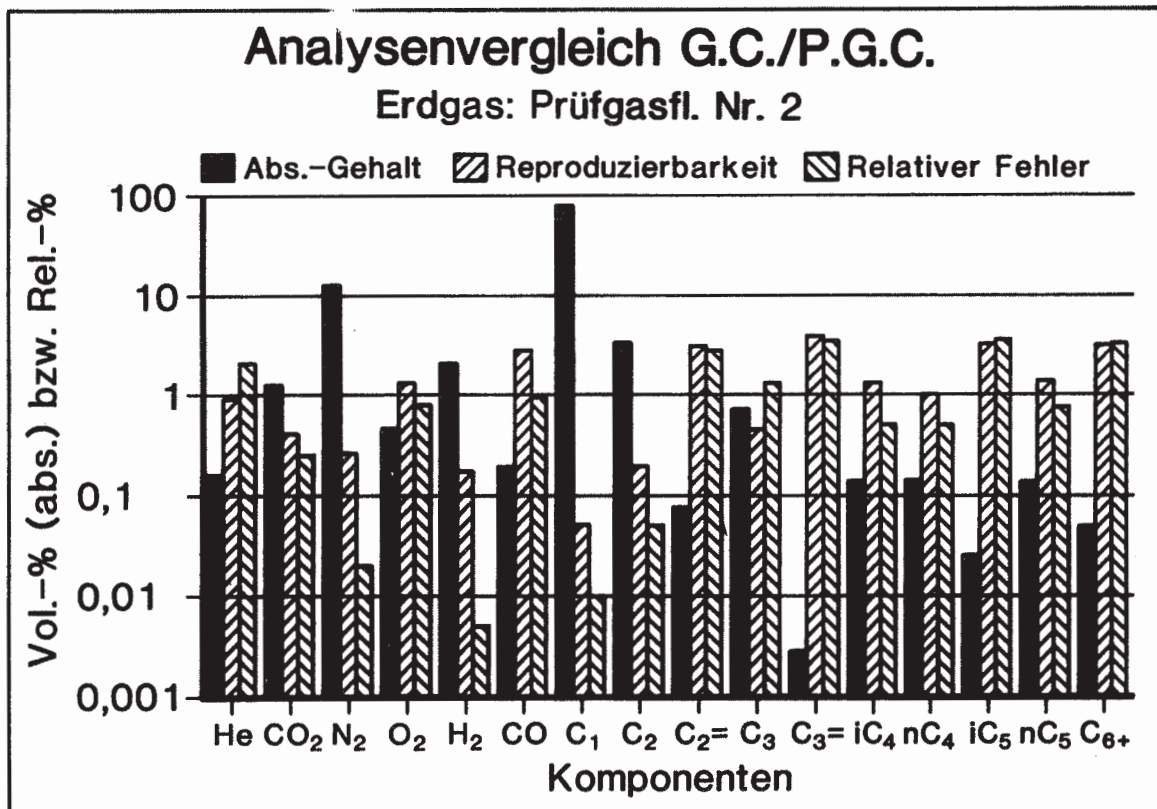


Bild 3 Analysenvergleich G.C./P.G.C. 16-Komponenten-Prüfgas

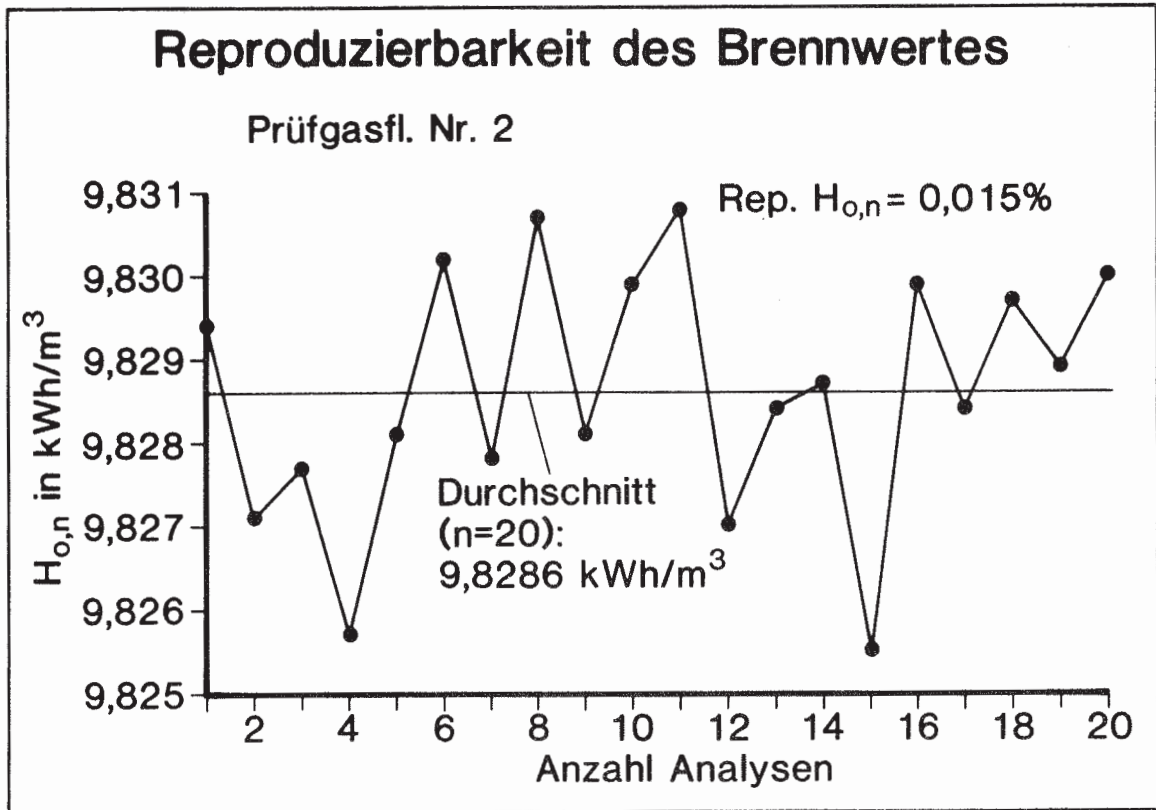


Bild 4 Wiederholstreuung des berechneten Brennwertes eines 16-Komponenten-Prüfgases

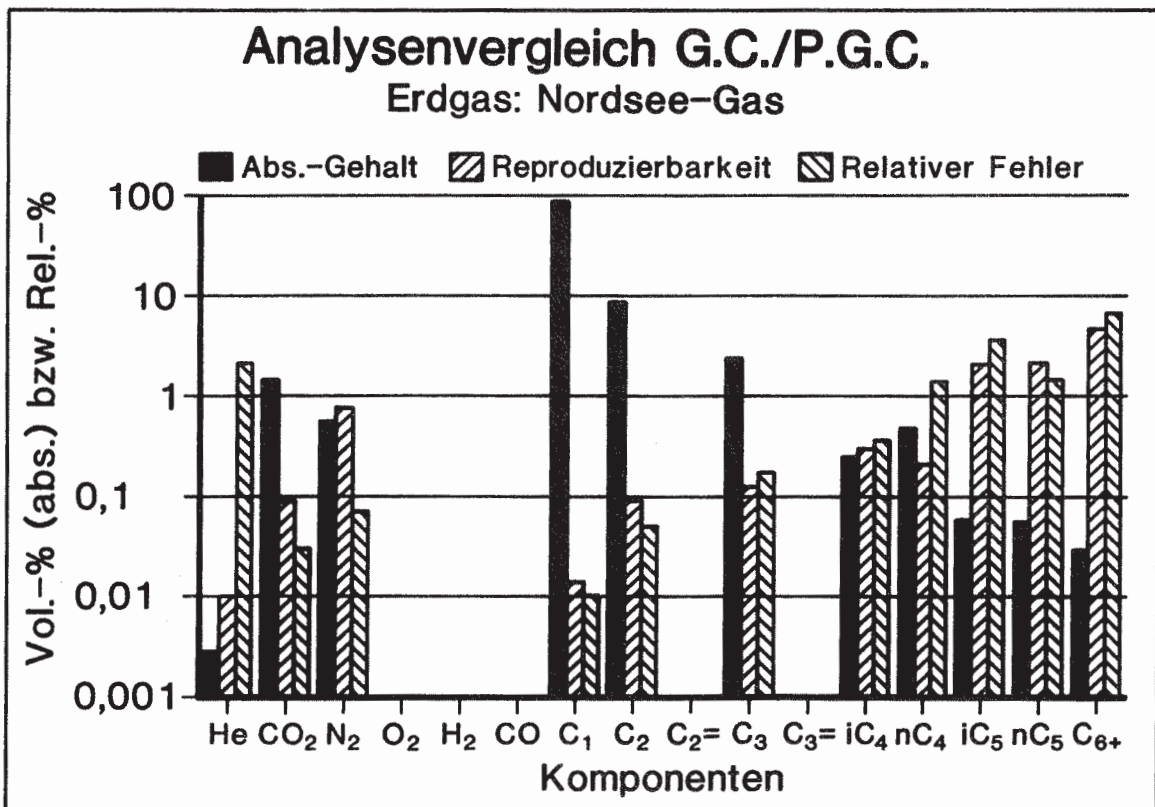


Bild 5 Analysenvergleich G. C./P. G. C. Nordsee-Gas



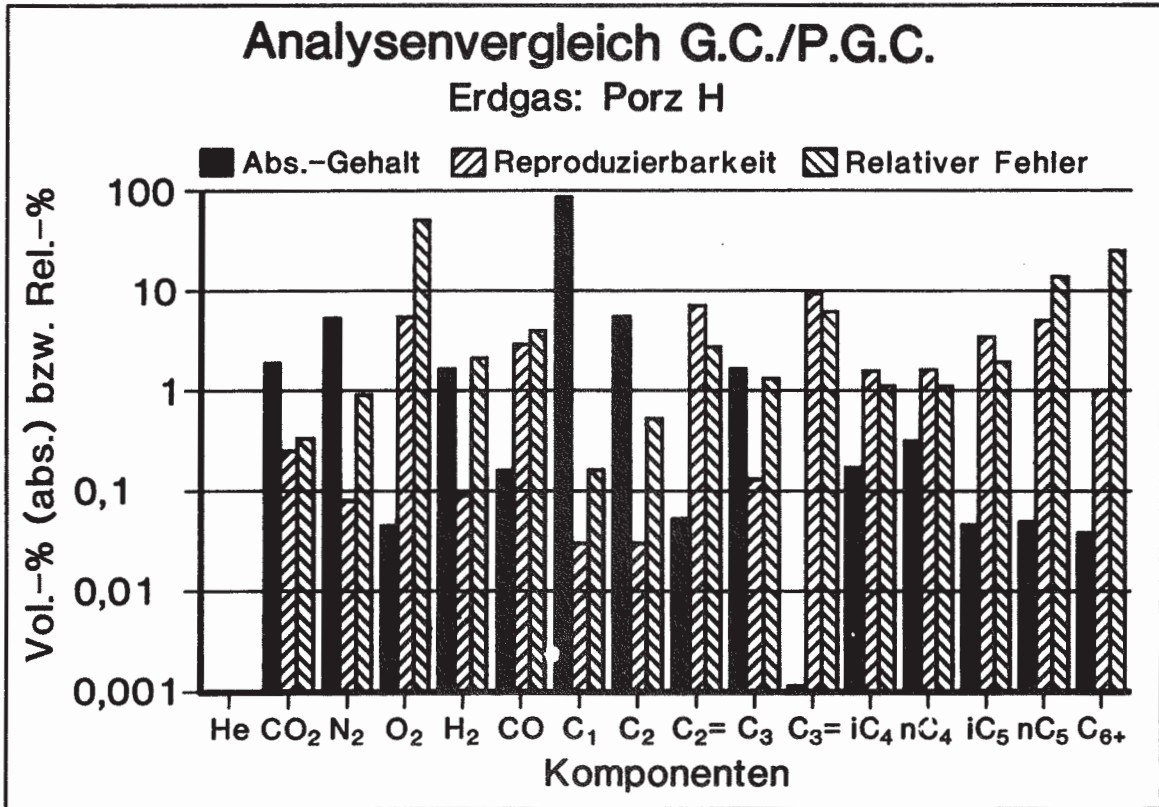


Bild 6 Analysenvergleich G. C./P. G. C. Konditioniertes H-Gas

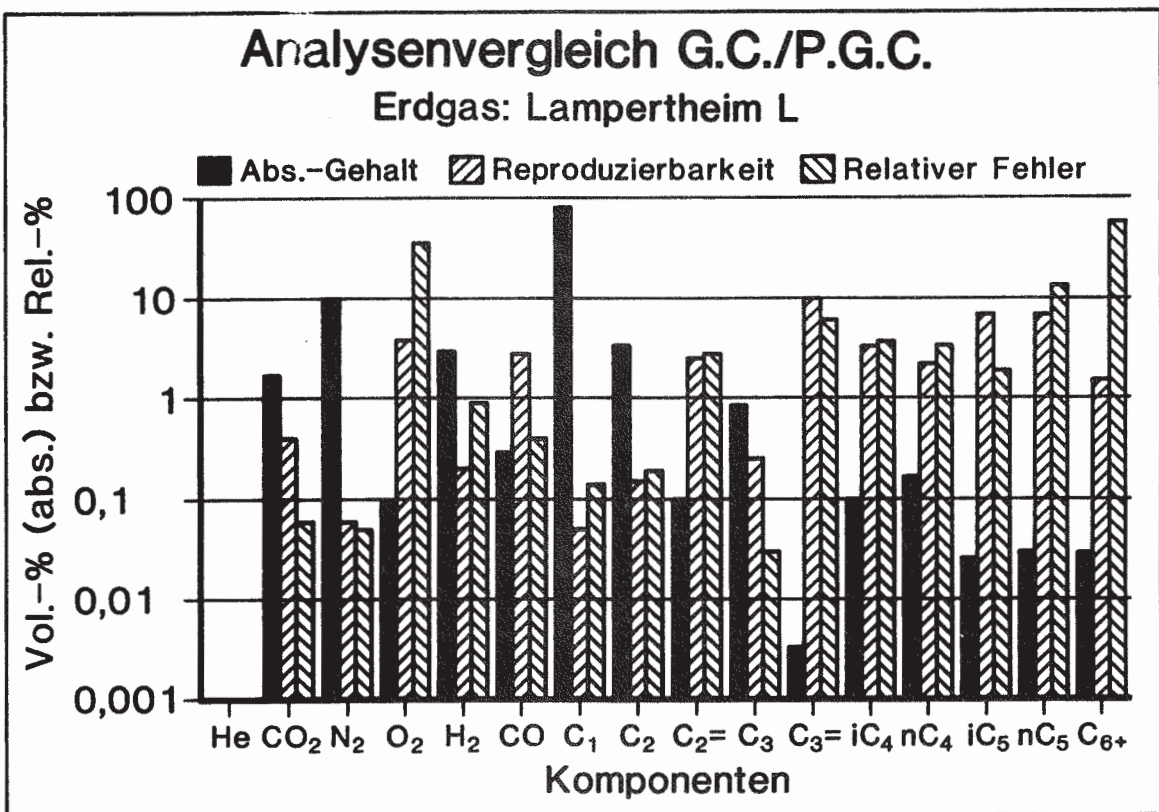


Bild 7 Analysenvergleich G. C./P. G. C. Konditioniertes L-Gas

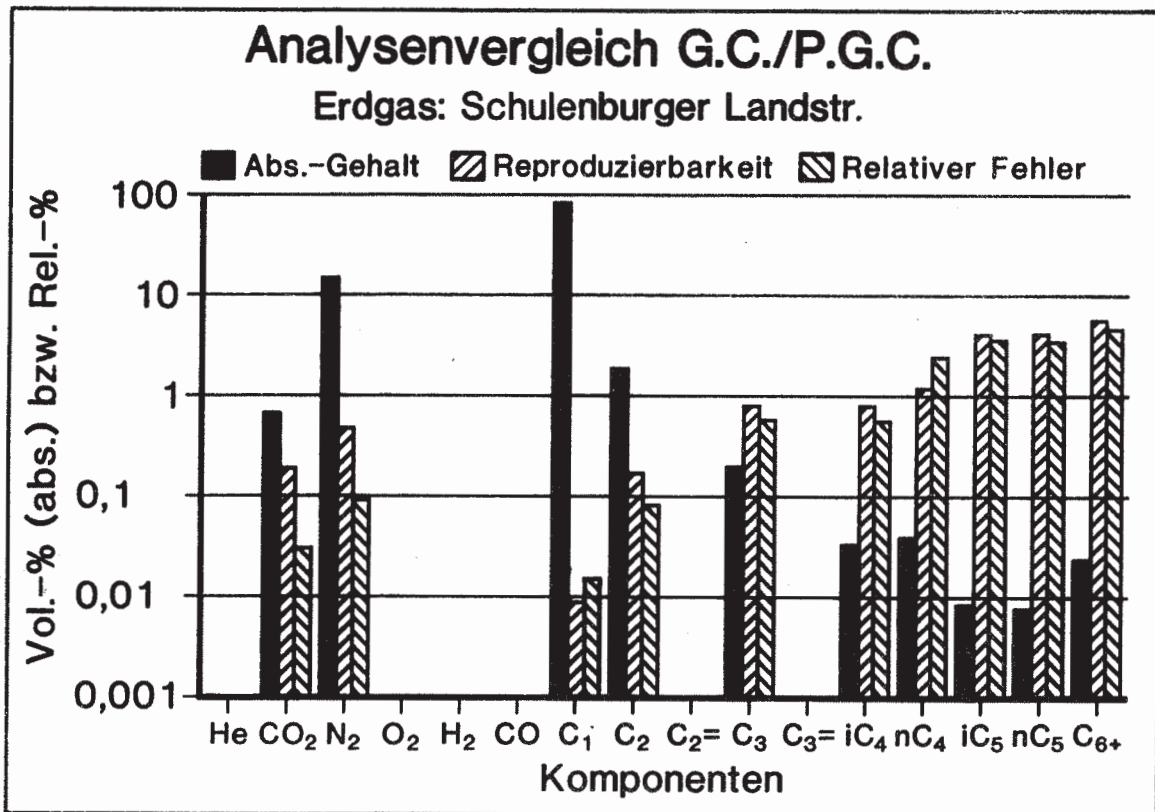


Bild 8 Analysenvergleich G. C./P. G. C. L-Gas (Raum Hannover)

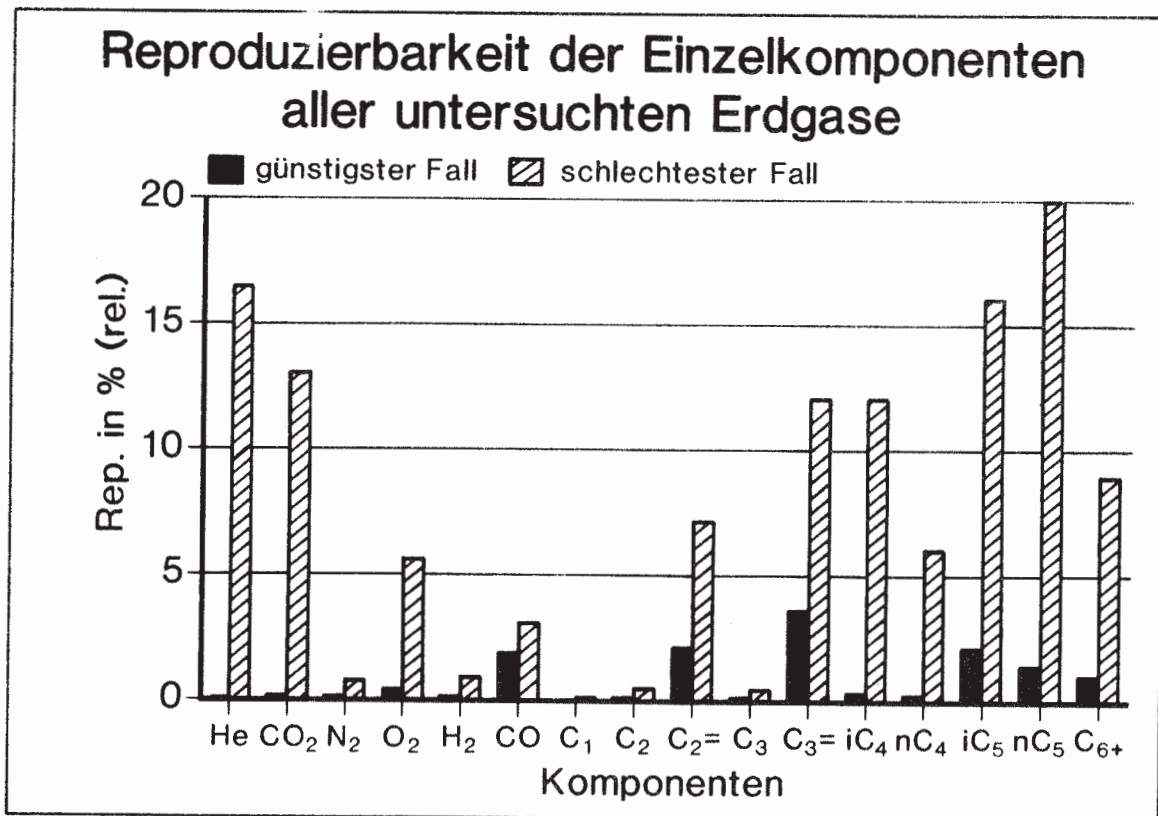


Bild 9 Wiederholstreuung der Einzelkomponenten aller untersuchten Erdgase

Kalibriergase P.G.C.

Fl.-Nr.	1393340			1394625		1394846	
	Mol.-% (BAM)	Vol.-% ▲	Vol.-% Labor G.C.	Mol.-% (BAM)	Vol.-% ▲	Mol.-% (BAM)	Vol.-% ▲
He	0,493	0,495	0,462	0,484	0,486	0,495	0,497
CO <sub>2</sub>	1,00	0,996	0,993	1,02	1,016	1,01	1,006
N <sub>2</sub>	4,98	4,993	4,916	4,96	4,973	4,93	4,943
O <sub>2</sub>	0,502	0,503	0,485	0,488	0,489	0,481	0,482
H <sub>2</sub>	1,02	1,024	1,047	1,02	1,024	1,02	1,024
CO	0,515	0,516	0,511	0,532	0,533	0,500	0,501
CH <sub>4</sub>	86,413	86,468	86,583	86,391	86,448	86,337	86,395
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,50	2,483	2,470	2,57	2,552	2,59	2,572
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,520	0,518	0,522	0,465	0,463	0,579	0,576
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,990	0,972	0,973	1,00	0,981	1,01	0,991
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,522	0,514	0,514	0,508	0,500	0,502	0,494
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,193	0,186	0,190	0,197	0,190	0,193	0,186
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,193	0,185	0,193	0,205	0,197	0,194	0,186
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,049	0,046	0,043	0,049	0,046	0,049	0,046
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,050	0,047	0,043	0,050	0,047	0,050	0,047
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,060	0,054	0,055	0,061	0,055	0,060	0,054
H <sub>o,n</sub> (kWh/m <sup>3</sup> ) aus Analyse							
1)	10,817			10,825		10,837	
2)		10,814			10,822		10,833
3)			10,828				
H <sub>o,n</sub> (kWh/m <sup>3</sup> ) gemessen							
a) Prüfstelle RG		10,820					
b) PTB		10,805					

- Anmerkungen:** 1) Berechnet nach DIN 51858 Verfahren A (Nov. 1982).  
 2) Mol.-% mit Werten aus DIN 1871 in Vol.-% umgerechnet;  
 H<sub>o</sub> mit Stoffwerten aus DIN 51850 nach DIN 51858 Verfahren B berechnet.  
 3) H<sub>n</sub> mit Stoffwerten aus DIN 51850 nach DIN 51858 Verfahren B berechnet.

Bild 10 Amtlich zertifizierte Kalibriergase der BAM für die Prozeß-Gaschromatographie

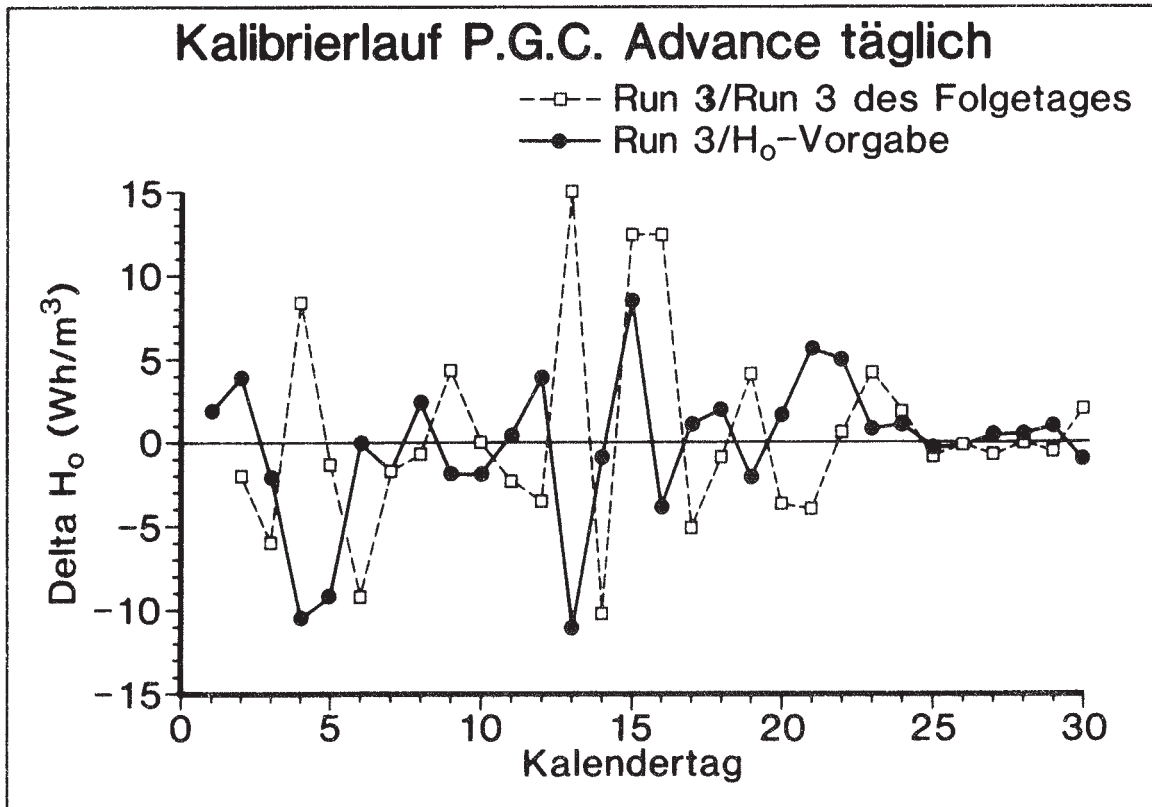


Bild 11 Kalibrierung P. G. C. Advance; täglich

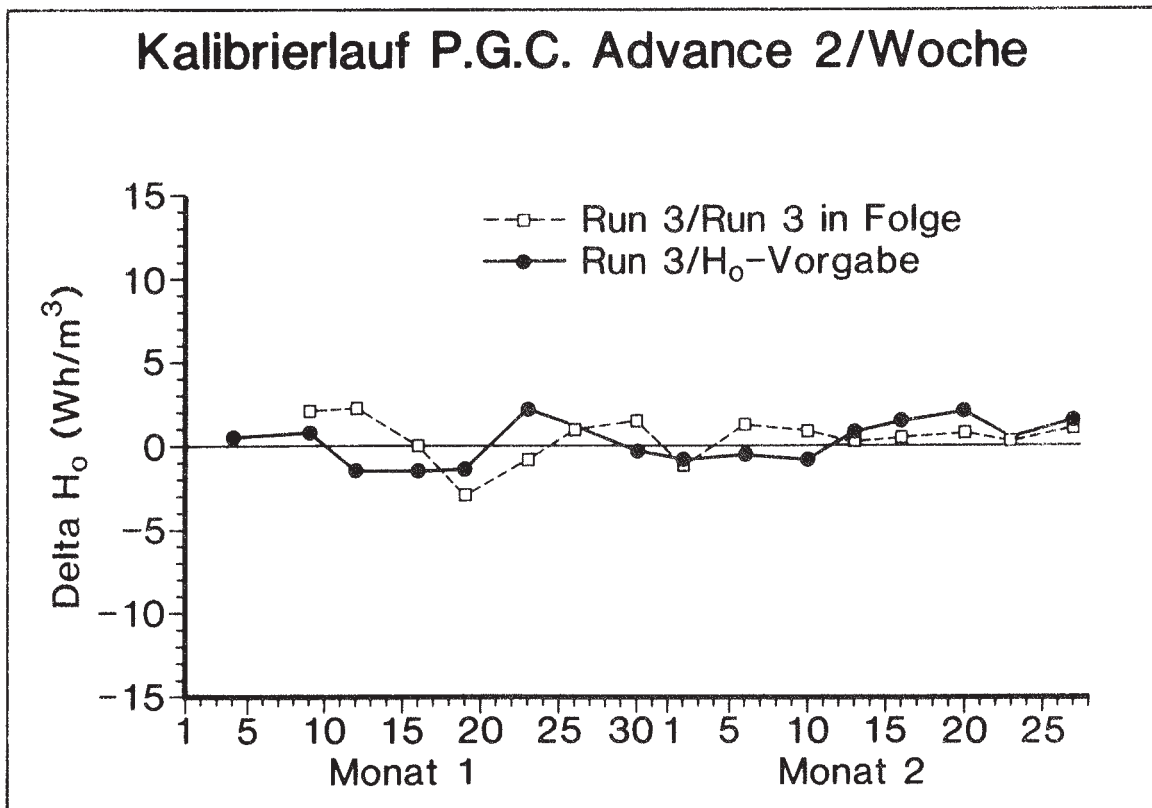


Bild 12 Kalibrierung P. G. C. Advance; 2/Woche

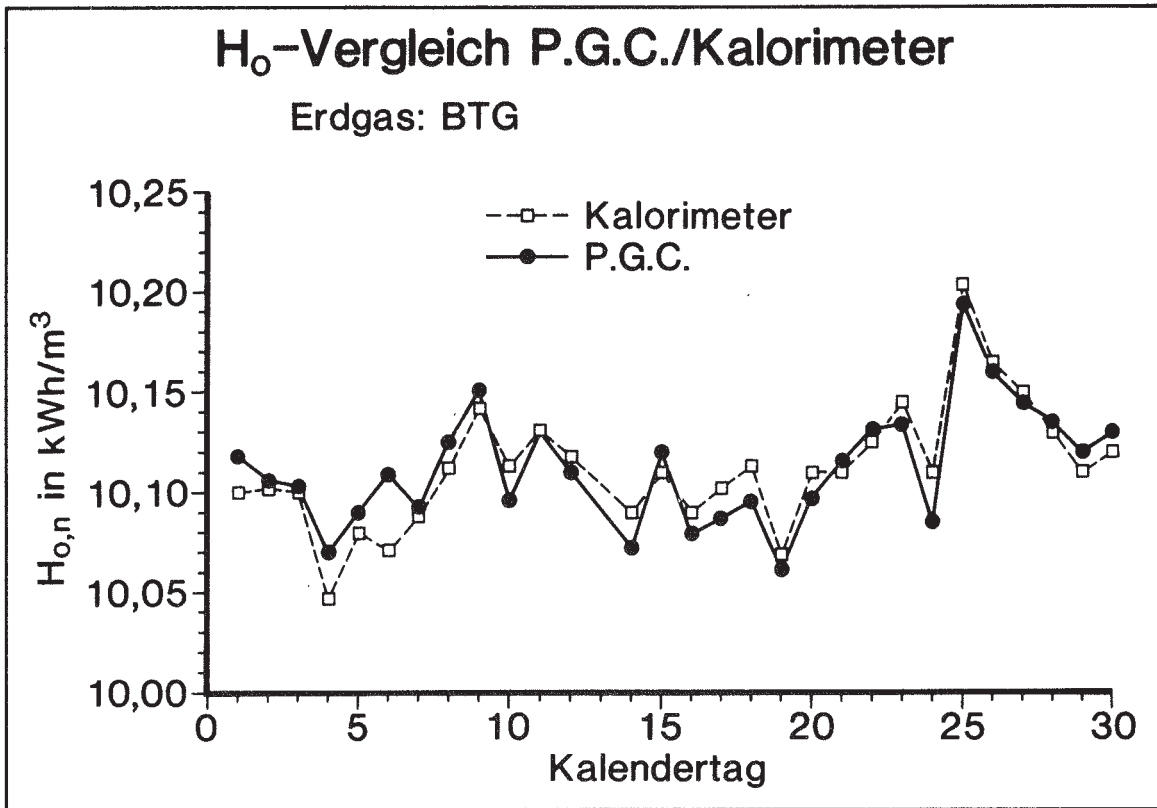


Bild 13 Brennwertvergleich P. G. C./Kalorimeter; Tagesmittelwerte (abs.); Erdgas L (BTG)

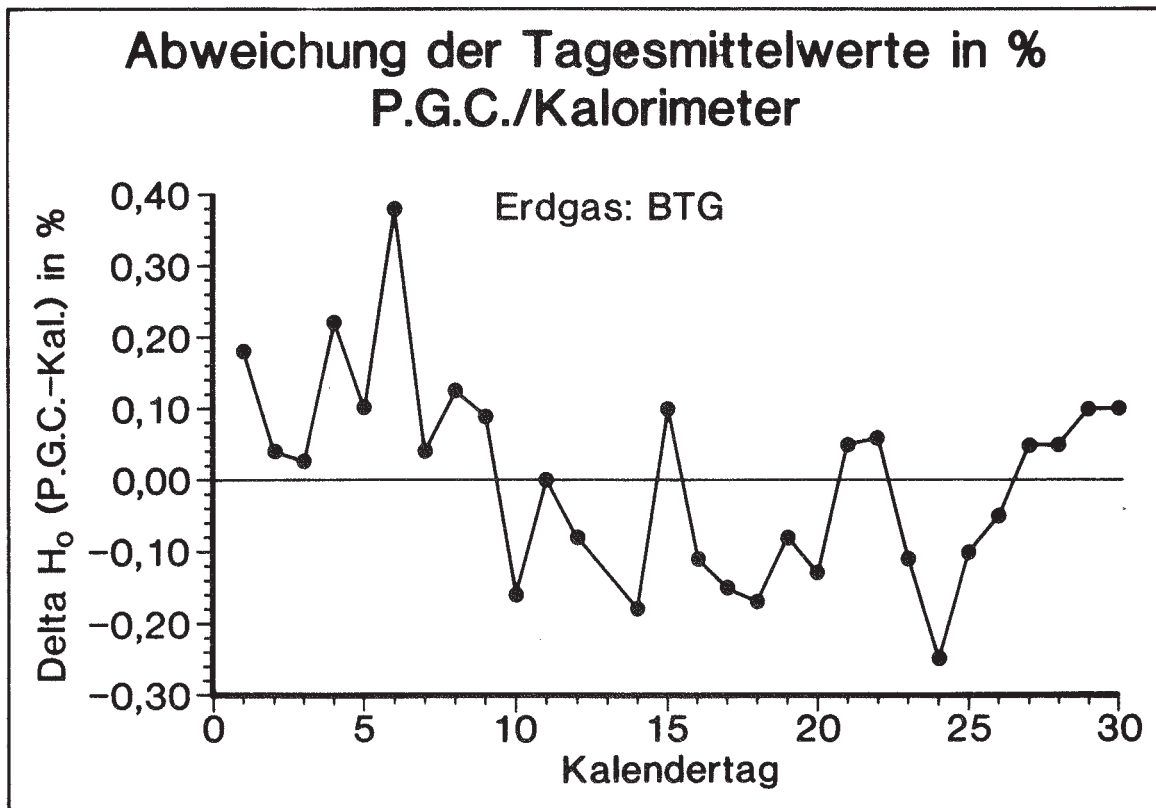


Bild 14 Brennwertvergleich P. G. C./Kalorimeter; Abweichung der Tagesmittelwerte in %; Erdgas L (BTG)



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

## **Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen**

K. Wilde, Linde AG, Werksgruppe Technische Gase,  
Unterschleißheim

### **Zusammenfassung**

In der Gasmeßtechnik werden vor allem für die Kalibrierung von physikalischen Meßsystemen Prüfgase benötigt. Zur Einführung werden die Begriffsbestimmung für Gasgemische/Prüfgase u. a. gemäß VDI 3490 Bl. 1 erläutert. Die wichtigsten Herstellverfahren für Prüfgase in Druckgasflaschen, nämlich die volumetrische, die manometrische und die gravimetrische Methode, werden beschrieben und mit Vor- und Nachteilen gegenübergestellt. Zur Bereitstellung eines Prüfgases müssen aber neben Zusammenmischen der Gase noch folgende Randbedingungen beachtet werden: Technische Machbarkeit, Behälter- und Ventilauswahl, Behältervorbehandlung und analytische Qualitätssicherung. Nur unter Berücksichtigung all dieser Punkte erhält man ein den Anforderungen des Anwenders entsprechendes Prüfgas.

Prüfgase werden z. B. in der Gasmeßtechnik für die Kalibrierung von physikalischen Meßsystemen benötigt. Zur Herstellung eines Prüfgases müssen mindestens zwei Gase zusammengemischt werden, d. h. man erhält ein Gasgemisch. Damit wurde ein weiterer Begriff eingeführt und es ist an der Zeit, die verwendeten Begriffe näher zu erläutern.

### **Begriffsbestimmungen**

#### **Gasgemisch**

Der Oberbegriff "Gasgemisch" ist DIN-gerecht und wird gemäß den Techn. Regeln Gase (u. a. TRG 100) folgendermaßen definiert: "Gasgemische sind Druckgase, die aus mehreren Molekülarten bestehen und die homogen gemischt sind". Einschränkungen bezüglich der Vielzahl von Mischungen sind nur durch

- chemische
- physikalisch
- sicherheitstechnische

Eigenschaften der Komponenten oder des Gemisches gegeben.

## Prüfgase

Für den Begriff "Prüfgas" gibt es zwei Definitionen:

- gemäß TRG: "Als Prüfgas gilt ein Gasgemisch, das in der Meßtechnik verwendet werden soll"
- gemäß VDI 3490 Bl. 1: "Ein meistens verdichtetes Gasgemisch, das in der Regel aus einem Grundgas und aus einer oder mehreren Beimengungen besteht".

Diese beiden Definitionen sollte man eigentlich wie folgt erweitern: An Gasgemische, die zur Verwendung als Prüfgase vorgesehen sind, werden generell höhere Anforderungen an Herstell- und Analysengenauigkeit sowie an die Reinheit der Ausgangsprodukte gestellt.

Die in der VDI-Richtlinie verwendeten Begriffe "Grundgas" und "Beimengung" sind folgendermaßen definiert:

- Grundgas: "Reines Gas oder Gasgemisch, das in der Regel als Hauptbestandteil die zur Kalibrierung bestimmten Beimengungen ergänzt".
- Beimengung: "Gas- oder dampfförmiger Bestandteil eines Prüfgases, der qualitäts- und quantitativ (d. h. nach Art und Menge) bekannt ist und unmittelbar zur Prüfung oder Kalibrierung benutzt wird".

Im folgenden sind die offiziellen Bezeichnungen gemeinsam mit anderen gebräuchlichen Begriffen und Beispielen tabellarisch zusammengefaßt:

---

Prüfgas	= Grundgas	+ Beimengungen
Kalibriergas Eichgasgemisch	Hauptkomponente, Trägergas z.B. Stickstoff z.B. Synthetische Luft	Meßkomponente, Komponente z.B. Gas (Methan)  z.B. Dampfphase eines verflüssigten Gases (Propan) z.B. Dampfphase einer Flüssigkeit (Hexan)

---



## Herstellverfahren

Prüfgase werden grundsätzlich durch das Zusammenfügen von definierten Mengen verschiedener Gasanteile hergestellt. Dabei stehen unterschiedliche Herstellmethoden zur Verfügung, die sich prinzipiell unterscheiden:

- Durch die Art, wie die Gase zusammengemischt werden, und zwar statisch, d. h., es werden bestimmte Gasmengen nacheinander in ein Behältnis eingefüllt (einmaliger Mischvorgang) oder dynamisch, d. h., es werden fortlaufend Gasströme miteinander gemischt.
- Durch die Art, wie die Gasmenge erfaßt wird, und zwar volumetrisch, d. h., durch Bestimmung der Volumina, manometrisch, d. h., durch Messen der Partialdrücke, oder gravimetrisch, d. h., durch Bestimmung der Massen (Wägen).

Durch Kombination dieser Merkmale ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Verfahren. Hier sollen allerdings nur diejenigen behandelt werden, die geeignet sind, Prüfgase auch in Druckgasflaschen herzustellen.

### Dynamisch-volumetrisches Verfahren

Grundprinzip ist das Zusammenführen von verschiedenen Volumen- oder Massenströmen. Die einfachste Mischanordnung besteht aus einem Druckminderer und einem Durchflußmesser für jede Gasart. Die für Prüfgase gewünschten Genauigkeiten sind allerdings mit dieser einfachen Anordnung nicht erreichbar. Will man relative Herstellunsicherheiten von ca. 2 bis 3 % erreichen, so muß die Steuerung der Volumenverhältnisregelung durch die Meßgröße eines entsprechenden Analysengerätes übernommen werden. Außerdem wird für die Abfüllung in Druckgasflaschen ein entsprechender Kompressor benötigt. Das Verfahren ist sehr gut geeignet für die Herstellung großer Flaschenstückzahlen mit gleichbleibender Zusammensetzung. Allerdings können damit nicht beliebig viele Beimengungen zusammengemischt werden (vorwiegend nur 2-Stoff-Gemische) und der Investitionsaufwand ist beträchtlich.

### Manometrisches Verfahren (Manometrisch-statisches Partialdruckverfahren)

Diese Methode ist von der Herstellung der technischen Gasgemische bekannt (z. B. Schweißschutzgase). Hierbei werden die Druckänderungen nach der Zugabe der einzelnen Beimengungen oder des Grundgases gemessen, z. B. wird die Beimengung A bis 15 bar in den Druckgasbehälter gefüllt, dann die Beimengung B bis 30 bar und das Grundgas C bis zum Enddruck von 150 bar, um eine Zusammensetzung von 10 % A, 10 % B, Rest C zu erreichen. Das klingt zwar theoretisch recht plausibel, in der Praxis kann man hier aber sehr große Überraschungen erleben, da man bei dieser Arbeitsweise isothermes Füllen voraussetzt und die unterschiedliche Kompressibilität der Gase vernachlässigt. So sind mit dieser Methode Herstellunsicherheiten von 5 - 10 % (relativ) erreichbar. Allerdings gibt es die Möglichkeit, die Abweichung vom "idealen

Verhalten" wie auch Temperatureinflüsse durch Anwendung von Zustandsgleichungen zu berücksichtigen. Dazu sind allerdings aufwendige Rechenvorgänge erforderlich. Mit Hilfe dieser Korrekturen kann die Herstellunsicherheit auf 2 - 5 % (relativ) gebracht werden.

Es kann also für diese Methode zusammengefaßt gesagt werden, daß dem Vorteil einer betriebswirtschaftlich günstigeren Herstellung großer Stückzahlen der Nachteil einer relativ hohen Mischunsicherheit gegenübersteht.

### Gravimetrisches Verfahren

Bei diesem Verfahren werden die Beimengungen nacheinander in einen Druckgasbehälter gefüllt, wobei nach jeder Dosierung die Massenzunahme durch Wägung bestimmt wird. Damit ist der direkte Bezug der eingewogenen Gase zur Basisgröße Kilogramm oder Mol gegeben, d. h., es werden keine auf Zustandsgleichungen beruhende Umrechnungen notwendig. Allerdings müssen einige Voraussetzungen erfüllt werden, um dieses Verfahren sinnvoll anwenden zu können.

Hier ist als erstes die Anforderung an die Waage zu nennen (Bild 1). Einerseits ist eine hohe Belastbarkeit (wegen des hohen Flaschengewichts), andererseits eine möglichst hohe Empfindlichkeit (wegen des geringen Gewichts der Gasanteile), also ein maximales Auflösungsvermögen, gefordert. Auch heute noch ist hierfür die mechanische Balkenwaage am besten geeignet, wobei unter entsprechenden Voraussetzungen Unsicherheiten von 50 mg bei einer Belastbarkeit von 100 kg erreichbar sind, d. h., hier wird schon der Floh auf dem Hund gewogen. In der Routinefertigung werden heute allerdings vorwiegend elektronische Waagen eingesetzt, die z. B. bei 150 kg Belastbarkeit eine Unsicherheit von 1 g (oder auch bei 30 kg von 100 mg) besitzen.

Als nächstes ist die Masse der zu dosierenden Beimengung ein Diskussionspunkt. Da jede Waage eine absolute Unsicherheit aufweist, muß das Gewicht der geringsten Quantität einer Beimengung sehr viel größer als diese Unsicherheit sein, d. h. im Fall der elektronischen 150 kg-Waage muß bei einer geforderten Herstellunsicherheit von 1 % (relativ), die Einwaage mindestens 100 g betragen.

Um diese Mindesteinwaagen zu erreichen, ist es gelegentlich notwendig, von sog. "Vorgemischen" auszugehen. Das sind Gasgemische, in denen die geforderte Beimengung mit höherem Stoffmengenanteil vorliegt und die in der Regel das gleiche Grundgas wie das zu fertigende Prüfgas enthalten. Dieser aufwendige Schritt ist notwendig, um den direkten Bezug zur Basisgröße Kilogramm oder Mol aufrechterhalten zu können. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, daß Diskussionen über Kompressibilitätsdaten, Abweichungen vom idealen Gasverhalten sowie Temperatur- und Druckeinflüsse gegenstandslos sind. Dieses Verfahren ist zusätzlich über Normen, wie z. B. ISO 6142, abgesichert. Die erreichbaren kleinen Herstellunsicherheiten sind häufig für den Anwender von Bedeutung, so z. B. bei der Kalibrierung von Prozeßchromatographen für die Brennwert-/Heizwertermittlung von Gasen. Diese Methode wird bei der Fa. Linde bevorzugt für die Prüfgasfertigung eingesetzt. Ihr Nachteil liegt eigentlich nur auf der betriebswirtschaftlichen

Seite, wobei sich dies bei Einzelanfertigungen nur bedingt bemerkbar macht, da die Nebenarbeiten (die für alle Methoden vergleichbar sind) einen nicht unbedeutenden Teil der Kosten ausmachen. Für die Abfüllung von großen Stückzahlen kann das Verfahren modifiziert werden (Bild 2).

### Randbedingungen zur Prüfgasherstellung

Mit dem einfachen Zusammenmischen der Gase ist das Thema Prüfgasherstellung längst nicht abgehandelt. Es müssen noch einige Randbedingungen erfüllt werden z. T. vor, z. T. nach dem Mischvorgang.

#### Technische Machbarkeit

Die ersten Einschränkungen ergeben sich aus den Gesetzmäßigkeiten der Physik, die aussagen, daß Dämpfe oder Flüssigkeiten (je nach Dampfdruck) nur bis zu einer bestimmten Konzentration in Druckgasflaschen gefüllt werden können. Nur dann ist gewährleistet, daß sie nicht bei Unterschreitung einer bestimmten Temperatur auskondensieren.

Folgende Bedingungen müssen eingehalten werden:

$$p_{\text{FÜLL}} + 1 < \frac{100 \cdot p_i}{k_i}$$

$p_{\text{FÜLL}}$  zugelassener Fülldruck

$p_i$  absoluter Dampfdruck der kondensierbaren Beimengung  $i$  bei + 5 °C (Linde besitzt eine Ausnahmegenehmigung für + 10 °C)

$k_i$  Anteil der kondensierbaren Beimengung  $i$  im Gemisch in Vol.-%

Beispiel: Butan  $p_i = 1,3$  bar  
 $k_i = 10$  Vol.-%  
daraus  $p_{\text{FÜLL}} = 12$  bar,

d. h. ein Gemisch mit 10 Vol.-% Butan darf nur bis 12 bar gefüllt werden.

Neben der Physik setzt auch die Chemie Grenzen. Gase, die untereinander reagieren können, dürfen nicht miteinander gemischt werden (z. B.  $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2 + \text{NH}_3$ ).

Dann gibt es auch noch sicherheitstechnische Einschränkungen. Gemische aus Brenngasen und Sauerstoff oder Synthetischer Luft sind, wenn überhaupt, nur bis zu einem bestimmten Stoffmengenanteil erlaubt. Dieser muß weit genug unter - oder oberhalb der jeweiligen Zündgrenzen liegen. Genehmigungen für die Abfüllung derartiger Gemische müssen bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin eingeholt werden. Zusätzlich spielt auch die Reinheit der eingesetzten Gase eine entscheidende Rolle, z. B. bei den Prüfgasen für die gaskalorimetrische Ermittlung der Brenn-/Heizwerte.

## Behälter und Ventilauswahl

Nachdem die technische Machbarkeit des gewünschten Prüfgases gewährleistet ist, muß ein dafür geeigneter Druckgasbehälter ausgewählt werden.

Üblicherweise werden nahtlos gezogene oder fließgepreßte Druckgasflaschen mit einem Volumen von 10, 40 oder 50 l verwendet. Diese Behälter haben je nach Werkstoff einen Prüfdruck von 225 bis 450 bar und einen Betriebsdruck von 150 bis 300 bar. Der Berstdruck liegt normalerweise in der Größenordnung von 500 bis 600 bar.

Folgende Flaschenwerkstoffe kommen hauptsächlich zum Einsatz:

- Normalgeglühter Stahl. Dieser Stahl hat eine Mindeststreckgrenze von ca.  $390 \text{ N/mm}^2$ . Die Behälter aus diesem Material haben einen Betriebsdruck von 150 bar und müssen z. B. für folgende Gase eingesetzt werden: Kohlenstoffmonooxid, Schwefelwasserstoff und stark korrosive Gasgemische. Diese Behälter haben eine relativ schlechte, inhomogene Innenoberfläche und ein hohes Gewicht (40 l-Flasche ca. 80 kg)
- Vergüteter Stahl. Die Mindeststreckgrenze beträgt ca.  $750 \text{ N/mm}^2$ . Der Betriebsdruck ist üblicherweise 200 bar. Dieser Behältertyp ist weitverbreitet im gesamten technischen Gasebereich. Die Behälter haben eine verhältnismäßig glatte Innenoberfläche und sind relativ leicht (50 l-Flasche ca. 67 kg). Für Gasgemische bis 10 Vol.-% Kohlenstoffmonooxid in Inertgasen besitzt Linde eine Ausnahmegenehmigung zur Verwendung dieser Behälter.
- Aluminiumlegierungen. Die Behälter haben 200 bar Betriebsdruck. Sie sind allerdings nicht für alle Gase und Gasgemische zugelassen (z. B. für Chlor und Chlorwasserstoff nur bis zu bestimmten Stoffmengenanteilen). Als Vorteil ist die sehr glatte, homogene und durch Aluminiumoxid passivierte Oberfläche zu nennen. Sie werden deshalb vorwiegend für Prüfgase mit korrosiven Anteilen und Beimengungen in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen eingesetzt.

Als Ventilwerkstoff wird je nach Verträglichkeit Messing oder Edelstahl verwendet. Das Gewinde des Ventilseitenstutzens ist für Prüfgase im allgemeinen M 19 x 1,5 links nach DIN 477.

## Behältervorbehandlung

Nur eine konsequente Behältervorbehandlung ermöglicht die Herstellung von stabilen Prüfgasgemischen. Da Prüfgasflaschen für die unterschiedlichsten Zusammensetzungen verwendet werden können, müssen bei der Vorbehandlung einerseits die Reste des alten Gemisches, andererseits ein eventuell vorhandener Feuchtfilm an der Innenoberfläche möglichst quantitativ entfernt werden. Dazu werden die Behälter ausgeheizt und in mehrmaligem Turnus evakuiert und mit dem späteren Grundgas gespült (Bild 3).

### Homogenisierung

Nachdem das Prüfgas nach einem der oben aufgeführten Verfahren hergestellt wurde, müssen die Gasanteile vollständig durchgemischt werden. Dieser Schritt wird als Homogenisierung bezeichnet. Zum Erreichen der Durchmischung können die Behälter z. B. auf einer mechanischen Vorrichtung abwechselnd vorwärts und rückwärts um ihre Längsachse gedreht werden (Bild 4).

Eine Entmischung eines homogenen Gasgemisches nur durch Stehenlassen, d. h. durch Einwirkung der Gravitationskräfte, konnte bisher nicht beobachtet werden. Das gilt natürlich nur, solange die Kondensationstemperatur einer Beimengung nicht unterschritten wird.

### Qualitätssicherung

Je nach Herstellunsicherheit des verwendeten Mischverfahrens kommt der analytischen Kontrolle unterschiedliche Bedeutung zu. Ist die Herstellunsicherheit größer als die Analysenunsicherheit (so im allgemeinen beim dynamisch-volumetrischen Verfahren und beim manometrischen Verfahren), so wird durch die Analyse der Stoffmengenanteil der Beimengung festgelegt. Aber auch bei gravimetrisch hergestellten Gemischen kann auf eine analytische Überprüfung nicht verzichtet werden. Einmal kann nie ausgeschlossen werden, daß z. B. systematische Wägeabweichungen oder aber individuelle Fehler des Operators auftreten, zum anderen ist es bei korrosiven Komponenten durchaus möglich, daß die Anzahl der Moleküle, die eingewogen wurden, nicht zwangsläufig auch wieder entnommen werden kann (Wandadsorptionseffekte). Solche Effekte lassen sich nur analytisch feststellen.

Die angewendeten analytischen Meßmethoden sollen nur kurz aufgezählt werden:

Naßchemische Methoden (absolut)	Gaschromatographie
Elektrochemische Methoden	Chemilumineszenz-Verfahren
Optische Methoden	Massenspektrometrie
Paramagnetische O <sub>2</sub> -Analyse	Laseroptische Partikelmessung

Nur die naßchemischen Verfahren sind Absolutmethoden, denn hier bezieht man das Meßergebnis direkt auf die Basisgröße Mol. Alle anderen Meßverfahren beruhen auf vergleichenden Messungen. Hier wird einerseits die gravimetrische Herstellung als Maßstab verwendet, andererseits erfolgt die Absicherung entweder durch naßchemische Vergleichsmessungen oder Anbindungen an nationale wie internationale Ringvergleiche. Dazu werden auch weltweit anerkannte Maßstäbe, die vom amerikanischen National Bureau of Standards vertrieben werden, verwendet.

Nach Abschluß der analytischen Überprüfung eines Prüfgases wird ein Analysezertifikat (Bild 5) erstellt, in dem gemäß DIN 51 895 folgende Angaben enthalten sind:

- Behälterdaten
- Herstellmethode
- Fülldruck
- Soll- und Ist-Werte der Beimengung
- Analysenunsicherheit
- Lagertemperatur
- Verwendungsdruck
- Stabilität
- Herstelldatum

Mit der Aussage zur Stabilität eines Prüfgases wird eine Angabe zum Konzentrationsverlauf der Beimengung in Abhängigkeit zur Zeitskala gemacht. Dabei müssen grundsätzlich 3 verschiedene Kurvenverläufe betrachtet werden:

- Im ersten Fall ändert sich der Stoffmengenanteil nicht mit der Zeit, d. h. das Prüfgas ist als stabil zu betrachten. Das gilt für die Mehrzahl der gefertigten Gemische (Bild 6).
- Im zweiten Fall nimmt der Stoffmengenanteil in der Anfangsphase ab und wird erst nach einem bestimmten Zeitraum konstant. Das gilt vor allem für Prüfgase mit feuchtigkeitsempfindlichen Beimengungen im unteren vpm- und vpb-Bereich. Dieses Problem kann gelöst werden, indem durch verlängerte analytische Stabilitätsbeobachtung der Zeitpunkt bestimmt wird, an dem der waagerechte Ast der Kurve erreicht ist (Bild 7).
- Im dritten Fall nimmt der Stoffmengenanteil fortlaufend ab und geht allmählich gegen Null. Gründe dafür können Reaktionen mit der Behälterinnenoberfläche oder mit Restfeuchtigkeit sein. Trotzdem ist es u. U. möglich, für einen kurzen Zeitraum (z. B. 3 Monate) eine Aussage über die Abweichung vom Ausgangswert zu machen (z. B. durch Angabe einer höheren Toleranzbreite). Das gilt aber nur für Sonderfälle, im allgemeinen ist dieser Kurvenverlauf ein Hinweis auf mangelnde Behältervorbereitung oder ungeeignetes Behältermaterial (Bild 8).

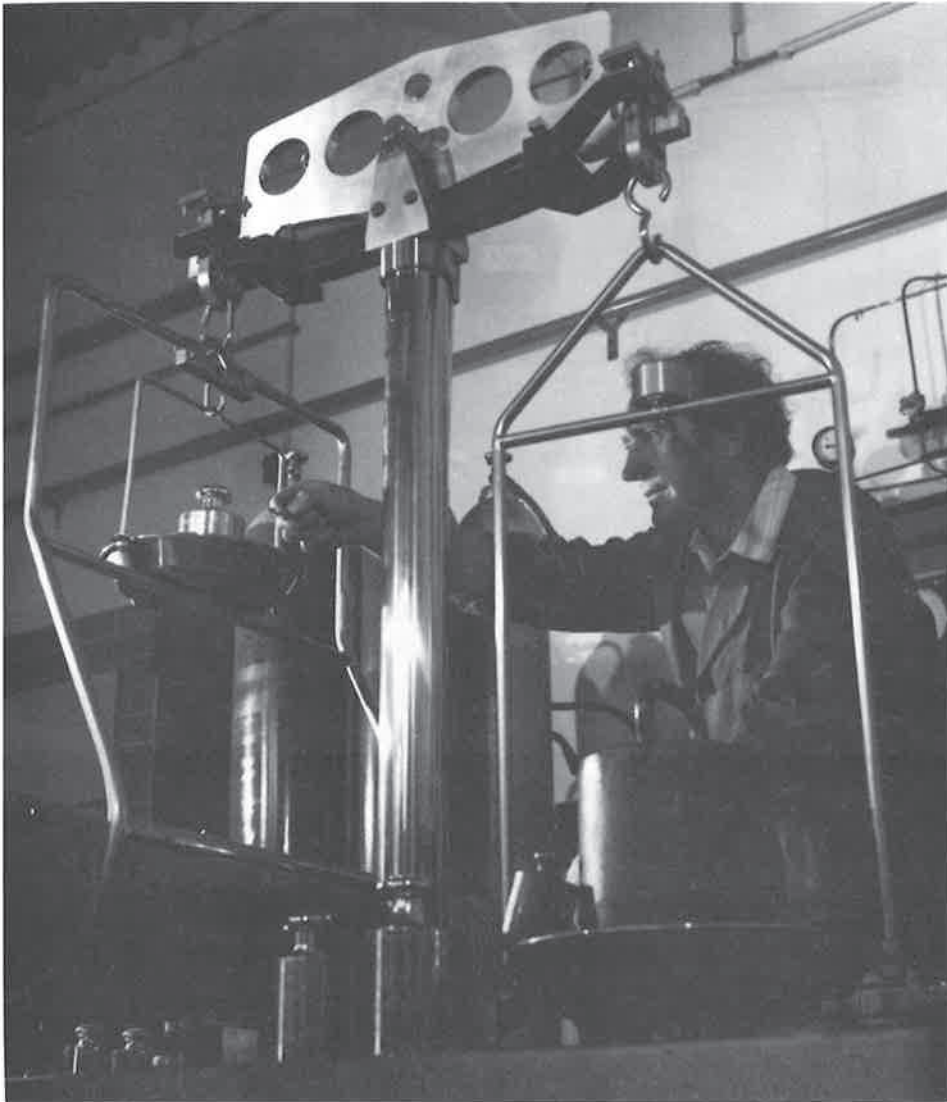


Bild 1 Gravimetrische Prüfgasherstellung mit mechanischer Waage

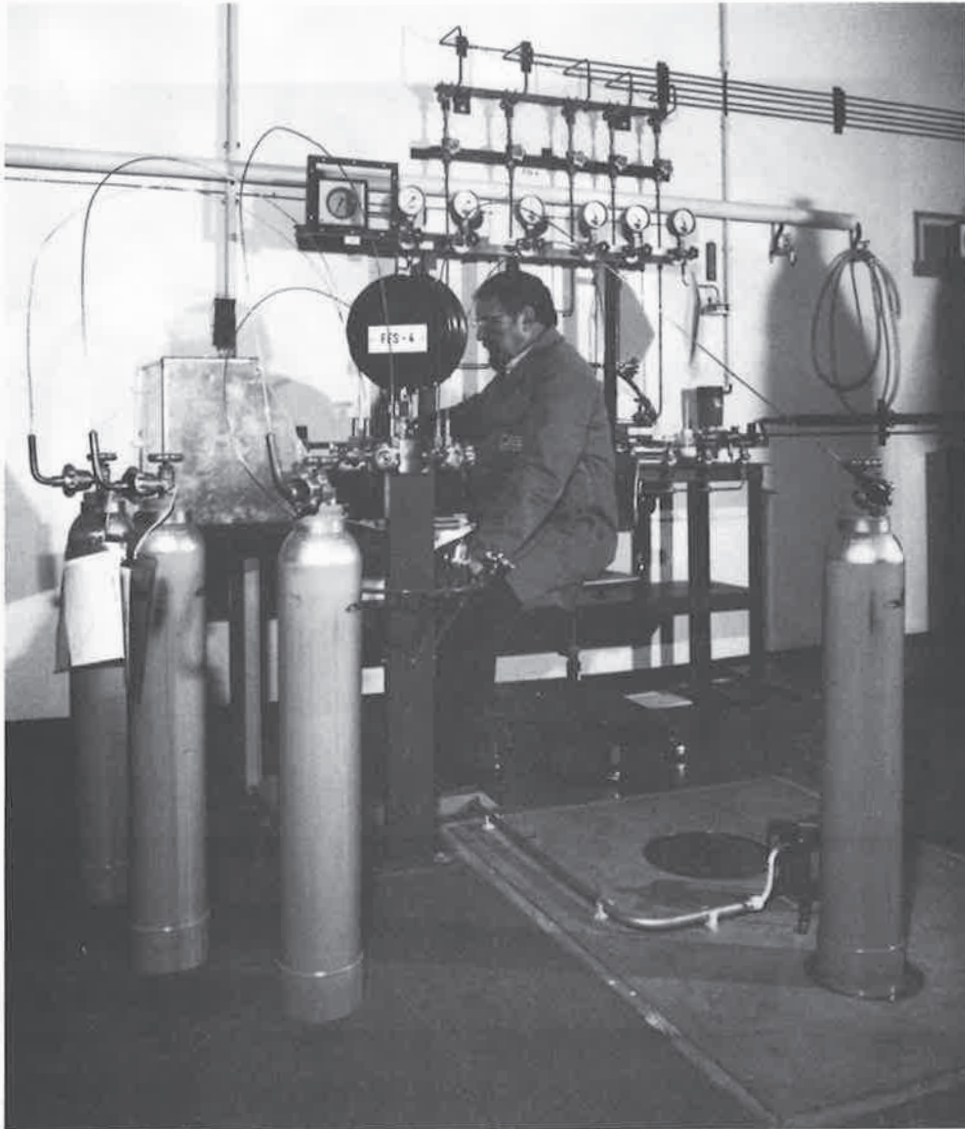


Bild 2 Rationelle gravimetrische Prüfgasherstellung mit elektrischer Waage



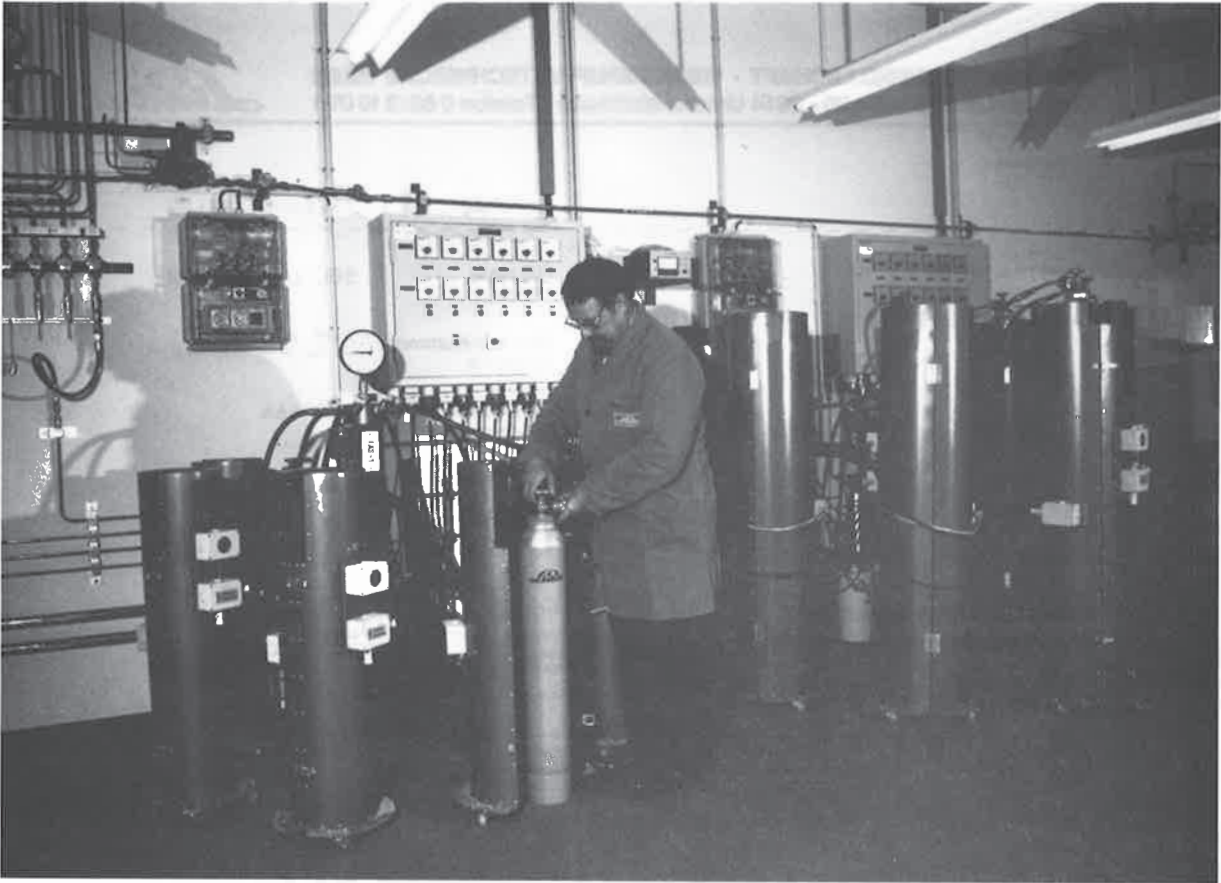


Bild 3 Behältervorbereitung

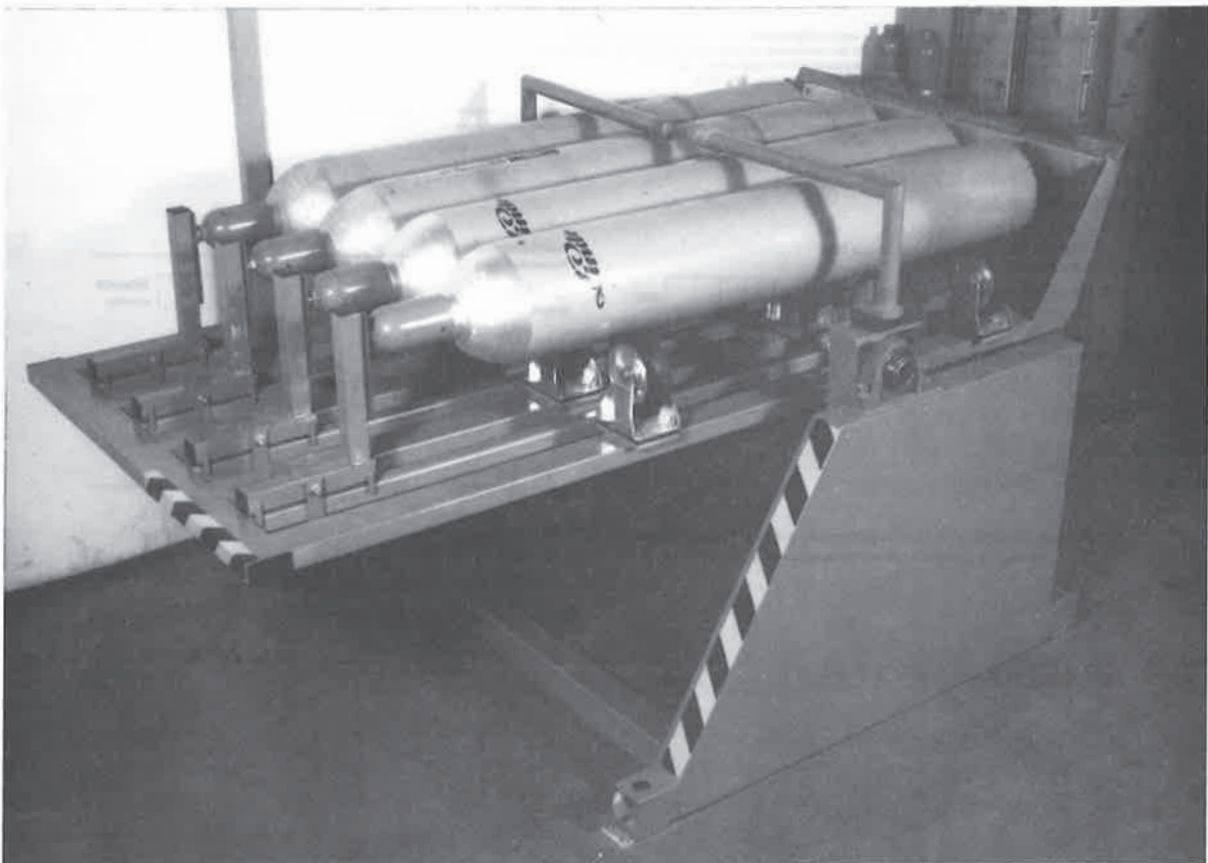


Bild 4 Homogenisierung

**LINDE AKTIENGESELLSCHAFT · WERKSGRUPPE TECHNISCHE GASE**  
 Carl-von-Linde-Straße 25 · 8044 Unterschleißheim · Telefon 0 89/3 10 01-1



Kunde/Customer

RUHRGAS AG  
 POSTFACH 10 32 52  
 4300 ESSEN 1

Ihr Auftrag : TEL. H. BELOW  
 Your order

Füllung in : 50L LEIHFLASCHE  
 Filled in

Flaschen-Nummer: 12 93 340  
 Cylinder-No.

Lieferschein-Nr. : 187464  
 Delivery note

**ANALYSENZERTIFIKAT**  
**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

**Gasart und Herstellmethode**  
 Type of gas and method of preparation

Prüfgas Calibration gas mixture			Reingas Pure gas
gravimetrisch	gravimetrisch/ volumetrisch	manometrisch	

SEITE: 1

Bestandteile Components	Sollwert <sup>1)</sup> Nominal value	Istwert <sup>1)</sup> Analytical value	Rel. Genauigkeit (Δ%) in % <sup>2)</sup> Rel. accuracy in %
N-BUTAN	0,200 %	0,191 %	} ± 2
HELIUM	0,500 %	0,530 %	
SAUERSTOFF	0,500 %	0,540 %	
KOHLENMONOXID	0,500 %	0,504 %	
KOHLENSTOFFDIOXID	1,000 %	0,996 %	
WASSERSTOFF	1,000 %	1,06 %	
PROPAN	1,000 %	1,00 %	} ± 1
ETHAN	2,500 %	2,49 %	
STICKSTOFF	5,000 %	4,95 %	
METHAN		REST	

1) Prozent- und vpm-Angaben sind als ideale Volumenanteile (= Molanteile) zu verstehen  
 Indications in percent and vpm are to be interpreted as ideal parts per volume (= parts per Mol)  
 Alle Volumenangaben sind auf den Normzustand bezogen (1013 mbar; 273,15 K).  
 All indications of volume are related to STP (1013 mbar; 273,15 K).

2) Die angegebenen relativen Fehler der Beimengungen entsprechen der Klasseneinteilung für Prüfgase gemäß VDI 3490 Blatt 2  
 The relative accuracy as certified corresponds to the classification for calibration gas mixtures stipulated in VDI 3490 p. 2

**Technische Hinweise:**

Technical data:

Fülldruck ca. 90 bar  
 Filling pressure

Herstelldatum: 0, 8 / 87  
 Preparation date

Minimaler Verwendungsdruck  
 Minimum pressure of utilization

5 bar

Stabilität  
 Stability

3 6 X Monate  
 months

Minimale Lagertemperatur  
 Minimum storage temperature

-20 °C

**LINDE AKTIENGESELLSCHAFT**  
**WERKSGRUPPE TECHNISCHE GASE**  
 Zentrales Gaselabor

10/8/87  
 Datum/date

*[Signature]*  
 Unterschrift/Signature

Dieses Zertifikat ist in Übereinstimmung mit den Empfehlungen der ISO 6141 - 1979 E  
 This certificate is in accordance with the recommendations of ISO 6141 - 1979 E

Form 3719/2 5.86

Bild 5 Analysenzertifikat

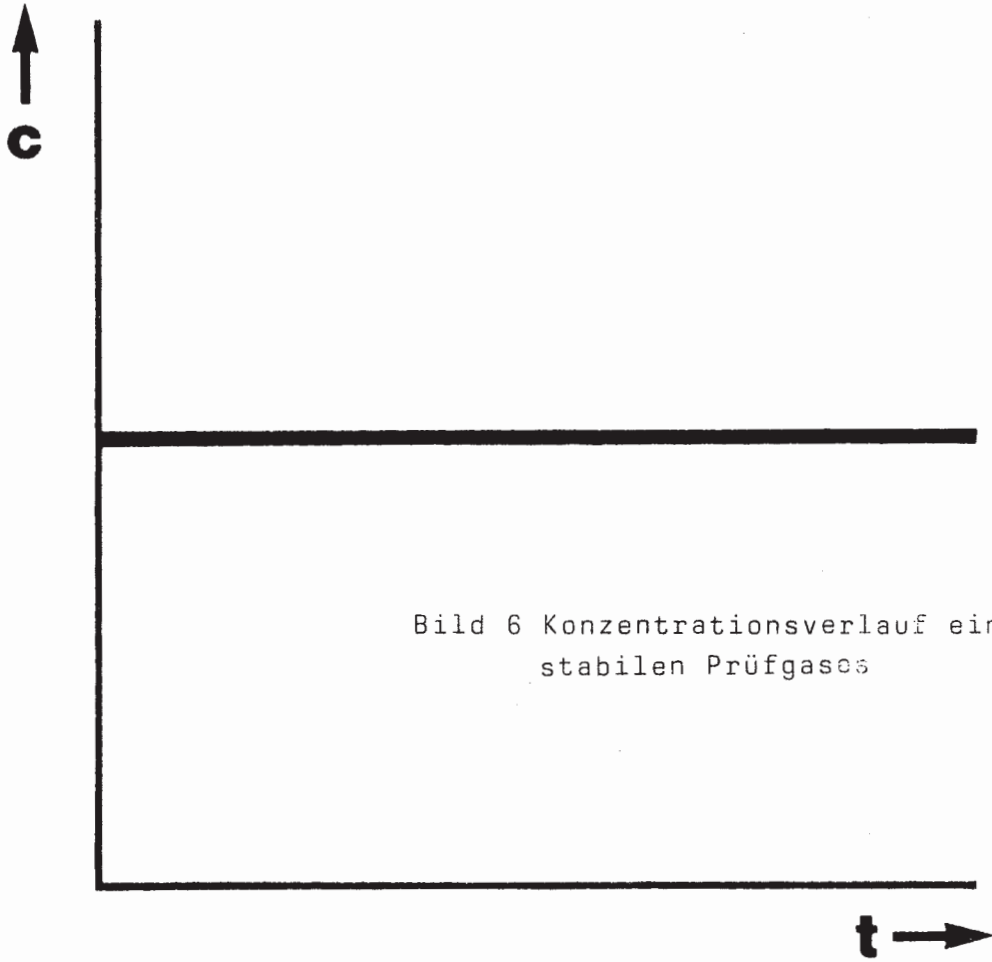


Bild 6 Konzentrationsverlauf eines stabilen Prüfgases

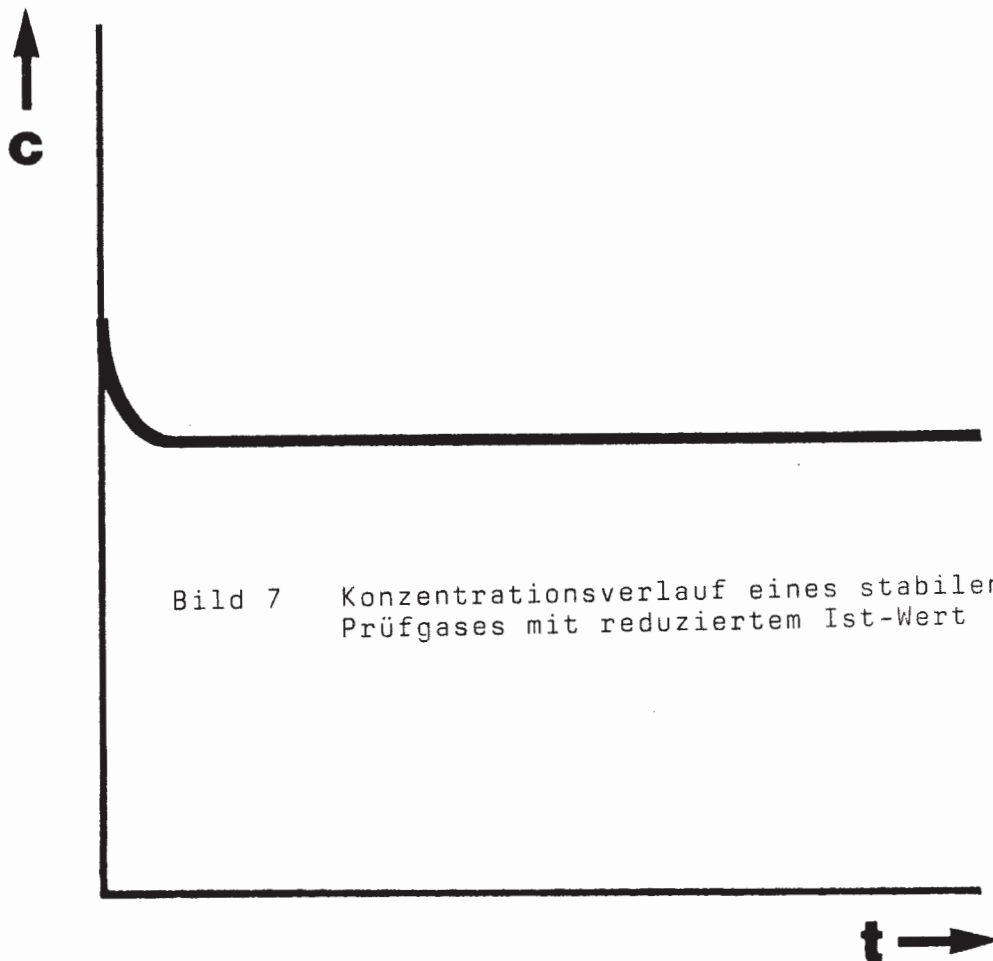


Bild 7 Konzentrationsverlauf eines stabilen Prüfgases mit reduziertem Ist-Wert

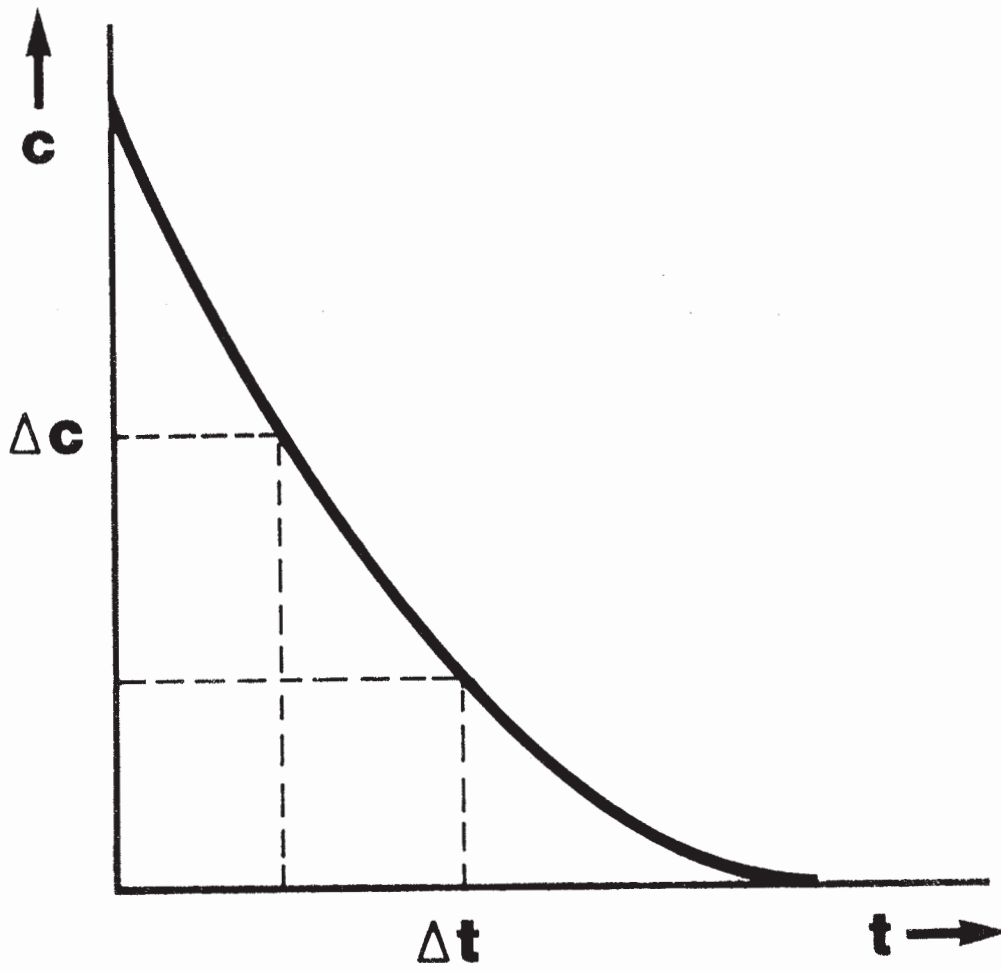


Bild 8 Konzentrationsverlauf eines instabilen Prüfgases

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Kalibriergase für die Verwendung an Gas-Chromatographen als eichfähige Brennwert-Meßgeräte**

W. Karl, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

#### **Was sind Kalibriergase?**

Während sicher alle gasanalytisch Arbeitenden mit dem Begriff "Prüfgas" vertraut sind, bedarf der Begriff "Kalibriergas" doch einiger Erläuterungen und Klarstellungen. In vielen Laboratorien werden nämlich diese beiden Begriffe und auch der Begriff "Eichgas" ohne Unterschied für Gasgemische benutzt, die zur Überprüfung von Meßgeräten, d. h. zur Justierung oder Kalibrierung dieser Geräte, eingesetzt werden.

Im folgenden soll deshalb versucht werden, die Gemeinsamkeit wie auch die Unterschiede der Gasgemische darzustellen, die als Prüfgase bzw. Kalibriergase bezeichnet werden.

"Als 'Prüfgas' gilt ein Gasgemisch, das in der Meßtechnik verwendet werden soll", heißt es in der Technischen Regel Druckgase (TRG) 102, in der die sicherheitstechnischen Anforderungen beschrieben werden, die bei der Herstellung von Gasgemischen in Druckgasflaschen erfüllt werden müssen /1/.

Diese Erklärung gibt nur unvollkommen wieder, was man unter einem Gasgemisch versteht, das als Prüfgas bezeichnet wird, und welche Anforderungen an ein Prüfgas zu stellen sind. Aber auch im Blatt 1 der VDI-Richtlinie 3490, in der alle wichtigen Herstellungsverfahren für Prüfgase beschrieben werden, wird der Begriff Prüfgas nur recht einseitig definiert: "Ein meistens verdichtetes Gasgemisch, das in der Regel aus einem Grundgas und aus einer oder mehreren Beimengungen besteht" /2/.

Deutlicher ist die englische Bezeichnung für solche Gasgemische, sie lautet "calibration gas mixture". Denn Prüfgase sind

Gasgemische, deren qualitative und quantitative Zusammensetzung so genau bekannt ist, daß sie zur Kalibrierung von Meßgeräten verwendet werden können (also insbesondere auch von Analysegeräten).

Die Bezeichnung Kalibriergas ist bereits vor zehn Jahren für bestimmte Prüfgase verwendet worden, die für kalorische Messungen eingesetzt werden. Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) hat in der "Richtlinie für die Verwendung von kalorimetrischen Kalibriergasen (Rein- und Mischgasen) bei der Eichung bzw. Beglaubigung von selbsttätigen Gas-Kalorimetern" die Anforderungen an diese Prüfgase festgelegt, die entweder aus reinem Gas (Methan) oder Gemischen aus Methan und Stickstoff oder Methan und Ethan bestehen /3/.

Während unter der Bezeichnung "Kalorimetrisches Kalibriergas" bislang nur ein Prüfgas verstanden wird, das zum Kalibrieren von Kalorimetern benutzt wird, soll im folgenden die Bezeichnung Kalibriergas für alle Prüfgase verwendet und empfohlen werden, die zur Kalibrierung von Prozeß-Gaschromatographen oder anderen der Eichpflicht unterworfenen Meßgeräten, wenn deren Meßergebnisse zur Ermittlung von physikalisch-chemischen Daten, wie Brennwert oder Dichte, benutzt werden.

### **Die Anforderungen an Kalibriergase**

Im Grunde ist nur eine einzige Anforderung zu stellen: Die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Kalibriergases muß so genau wie möglich bekannt sein. Denn alle weiteren Anforderungen an Kalibriergase - und das gilt im übrigen auch für alle Prüfgase -, wie z. B. lange Haltbarkeit und konstante Zusammensetzung, lassen sich auf diese Anforderung zurückführen.

Da von einem als Kalibriergas - oder auch als Prüfgas - verwendeten Gasgemisch, wenn es in Druckgasbehälter als Vorratsgefäße gefüllt wird, die Zusammensetzung bei der Entnahme auch über einen längeren Zeitraum konstant sein muß, müssen bei der Herstellung der Kalibriergase verschiedene Bedingungen erfüllt werden, um die geforderte Stabilität zu erreichen.

- Die Beimengungen, das sind die Bestandteile eines Kalibriergases oder Prüfgases neben dem Hauptbestandteil (der Grundgas genannt wird), dürfen nicht miteinander oder mit dem Grundgas reagieren. Denn wenn solche chemischen Umsetzungen während der vom Hersteller angegebenen Gebrauchsdauer stattfinden, verändert sich die Zusammensetzung des Gasgemisches.
- Die Art und Menge der Beimengungen muß so gewählt werden, daß auch nach Wirksamwerden einer Zündquelle eine gefährliche chemische Reaktion ausgeschlossen ist. Das bedeutet, daß Sauerstoff oder andere oxidierend wirkende Bestandteile mit brennbaren Bestandteilen nur gemischt werden dürfen, wenn sichergestellt ist, daß die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches ausreichend weit vom Explosionsbereich dieses Gemisches entfernt ist.

- Die Bestandteile dürfen die Behälter- und Armaturenwerkstoffe nicht chemisch angreifen und sie dürfen durch diese Werkstoffe nicht beeinflusst werden. Zum Beispiel ist es wegen der starken korrosiven Wirkung von Chlorwasserstoff (HCl) wenig zweckmäßig, Aluminiumbehälter für HCl oder Gemische mit mehr als 1 % HCl zu verwenden. Andererseits ist die Stabilität von Kalibriergasen (Prüfgasen), die Kohlenstoffmonooxid enthalten, in Druckgasbehältern aus Stahl wegen der Tendenz zur Bildung von Eisenpentacarbonyl nicht in jedem Fall gegeben.
- Die quantitative Zusammensetzung darf sich bei den üblichen Lager- und Beförderungstemperaturen nicht ändern. Das bedeutet insbesondere, daß bei diesen Temperaturen alle Bestandteile des Gasgemisches gasförmig vorliegen müssen und ein Auskondensieren von höhersiedenden Bestandteilen nur beim Unterschreiten der üblichen Lager- und Beförderungstemperaturen - d. h. etwa 0 °C - befürchtet werden muß. Denn bei der Entnahme des Kalibriergases (Prüfgases) aus der Gasphase, die ja hierdurch an höhersiedenden Bestandteilen verarmt ist, wird die damit durchgeführte Kalibrierung zwangsläufig unrichtig.
- Die quantitative Zusammensetzung darf sich bei den üblichen Drücken sowie bei dem durch die Entnahme des Kalibriergases oder Prüfgases sinkenden Gasdruck nicht verändern. Der bei der Herstellung eines Kalibriergases oder Prüfgases erzielte Gesamtdruck des Gasgemisches muß auf die Mengenverhältnisse und die Dampfdrücke der verwendeten Bestandteile abgestimmt sein, wenn sichergestellt sein soll, daß alle Bestandteile im Gemisch gasförmig vorliegen. Veränderungen der Gemischzusammensetzung durch Adsorptionseffekte bei höheren Drücken oder durch Desorptionseffekte bei kleiner werdendem Druck des Gemisches bei der Entnahme müssen durch wohlüberlegte Wahl der Bestandteile bzw. Bemessung des Gesamtdrucks vermieden werden.

Nachdem die verschiedenen Einflüsse, die die Stabilität der Zusammensetzung von Kalibriergasen und anderen Prüfgasen beeinträchtigen können, aufgezählt worden sind, sollen die Anforderungen besprochen werden, die von Kalibriergasen (Prüfgasen) erfüllt werden müssen: Die qualitative und quantitative Zusammensetzung muß so genau wie möglich bekannt sein.

#### **Was bedeutet "so genau wie möglich"?**

Je nach Herstellungsverfahren des Gasgemisches kann die Unsicherheit der Angabe der Zusammensetzung unterschiedlich groß sein. Die geringste Unsicherheit ergibt sich bei der gravimetrischen Herstellung von Gasgemischen. Denn die direkte Bestimmung der Massen der Bestandteile eines Gasgemisches bei der Eingabe in den Druckgasbehälter mit Hilfe einer geeigneten Waage ist nur mit geringen Meßunsicherheiten behaftet. Außerdem sind aus den eingewogenen Massen der Gemischbestandteile die Stoffmengenanteile der Beimengungen und des Grundgases direkt zu errechnen. Bei der gravimetrischen Herstellung nach DIN ISO 6142 (Gasanalyse; Herstellung von Prüfgasen; Wägeverfahren) ist für die Wägung im Vakuum bei An-

teilen von mehr als 0,1 % eine Ergebnisunsicherheit von  $10^{-3}$  (0,1 %) und bei kleineren Anteilen von  $5 \cdot 10^{-3}$  (0,5 %) zu erwarten. Für die Wägung bei Atmosphärendruck, bei der die Auftriebseffekte des Druckgasbehälters und der Gewichte berücksichtigt werden müssen, werden größere Ergebnisunsicherheiten angegeben /4/.

Aufgrund der in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung vorliegenden Erfahrungen mit der gravimetrischen Gasgemisch-Herstellung kann festgestellt werden, daß es möglich ist, Gasgemische (Prüfgase) auch mit mehr als zehn Bestandteilen herzustellen, bei denen die Unsicherheit der Angabe der Zusammensetzung auch bei den Nebenbestandteilen nicht größer als  $10^{-3}$  (0,1 %) ist. Wenn solche Prüfgase bei der Überprüfung von Kalibriergasen, d. h. deren Zertifizierung, eingesetzt werden, ergibt sich für die Unsicherheit der Angabe der zertifizierten Zusammensetzung des Kalibriergases ein Wert von 2 % bei Stoffmengenanteilen kleiner als 0,5 % und bei Stoffmengenanteilen darüber ein Wert von 1 %.

### **Warum werden Kalibriergase zertifiziert?**

Bei Erdgas und diesem verwandten Gasen handelt es sich in der Regel um Gemische mit mehr als zehn Bestandteilen, deren analytische Überprüfung mit Hilfe von Gas-Chromatographen durchgeführt wird, die zwar eine Auftrennung in die einzelnen Komponenten des Gasgemisches, nicht jedoch eine direkte Identifizierung der einzelnen Bestandteile ermöglichen. Die qualitative und quantitative Zuordnung der Detektorsignale des Gas-Chromatographen zu den Komponenten ist nur nach Kalibrierung des Gas-Chromatographen mit geeigneten Prüfgasen möglich.

Die Angaben über die Zusammensetzung des Erdgases, die bei der gas-chromatographischen Analyse erhalten werden, können auch für die rechnerische Ermittlung von chemischen und physikalischen Kenngrößen eingesetzt werden, die bislang noch überwiegend mit Hilfe entsprechender Meßgeräte direkt bestimmt werden. Dazu gehören insbesondere die Dichte und der Brennwert von Erdgas, die zum Beispiel nach den in DIN 51 858 /5/ und in ISO 6976 /6/ angegebenen Rechenverfahren aus den für die reinen Komponenten bekannten berechnet werden können.

Da die Abrechnung beim Verkauf von Erdgas zwischen den Produzenten und den Großverbrauchern nicht nur über das Volumen der gelieferten Gasmengen, sondern auch über den Brennwert der gelieferten Gase geschieht, unterliegen nicht nur die Volumenmeßgeräte, sondern auch die für die Brennwertbestimmung verwendeten Meßgeräte in der Bundesrepublik Deutschland der Eichpflicht.

Als bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) erstmalig Anträge von Herstellern von Prozeß-Chromatographen auf Zulassung ihrer selbsttätig arbeitenden Analysengeräte als Brennwert-Meßgeräte für Erdgas im Rahmen der Eichordnung vorlagen, wandte sich das hierfür zuständige Laboratorium der PTB "Kalorische Größen" an das zuständige Labor "Chemische Eigenschaften, Gasanalyse" der BAM, mit der Bitte um Zertifizierung der für den Betrieb der Prozeß-Chromatographen benötigten Kalibriergase. Denn eine den Bestimmungen der Eichordnung entsprechende Genauigkeit und Zuverlässigkeit der mit Hilfe von Prozeß-Chromatographen erhaltenen Meßergebnisse ist nur gegeben, wenn die bei der Kalibrierung ein-



gesetzten Gase - die Kalibriergase - hinsichtlich der Angabe ihrer Zusammensetzung von einer unabhängigen staatlichen Stelle zertifiziert worden sind.

Das zuständige Labor der BAM hat in den vergangenen 15 Jahren Erfahrungen mit der Herstellung und Untersuchung von Prüfgasen gesammelt; bei diesen Prüfgasen handelte es sich jedoch in den meisten Fällen um Gemische, die nur ein oder zwei, selten mehr Beimengungen im Grundgas enthielten. So war es eine interessante neue Aufgabe, ein synthetisches Erdgasgemisch, das als Kalibriergas zur Kalibrierung eines Prozeß-Gaschromatographen benutzt werden sollte, zu zertifizieren, d. h. die qualitative und quantitative Zusammensetzung zu überprüfen und zu bestätigen. Das Kalibriergas, das sowohl bei den eigentlichen Zulassungsuntersuchungen in der PTB als auch später im täglichen Betrieb des Prozeß-Gaschromatographen eingesetzt werden sollte, bestand aus insgesamt 16 Komponenten und enthielt neben den typischen Erdgasbestandteilen zusätzlich Bestandteile von Kokereigas.

Um bei der Brennwertbestimmung durch Berechnung anhand der analytisch ermittelten Zusammensetzung eine der direkten Messung vergleichbare Genauigkeit des Ergebnisses zu erhalten, darf die Unsicherheit bei der zertifizierten Angabe der Zusammensetzung solcher für die Analyse benötigten Kalibriergase bei Hauptbestandteilen nicht größer sein als 1 %. Die Überprüfung eines solchen Vielstoff-Gemisches im Rahmen der Zertifizierung kann, wie bereits ausgeführt wurde, nur mit Gas-Chromatographen durchgeführt werden, die ihrerseits mit Hilfe von Prüfgasen kalibriert wurden. Bei diesen Prüfgasen muß die Unsicherheit der Zusammensetzung naturgemäß geringer sein als beim zu überprüfenden Kalibriergas. Die benötigten Prüfgase werden daher mit besonderer Sorgfalt mit einer speziellen Gaswaage /7/ gravimetrisch hergestellt, um die Unsicherheit der Zusammensetzung so gering wie möglich - nicht größer als 0,1 % - zu halten.

#### **Zur Herstellung der für die Zertifizierung benötigten Prüfgase**

Für eine Zertifizierungsanalyse sind jeweils zwei Prüfgase herzustellen, deren qualitative Zusammensetzung mit der des zu überprüfenden Kalibriergases identisch ist. Ihre quantitative Zusammensetzung ist so zu bemessen, daß der Anteil einer jeden Beimengung im Kalibriergas von den entsprechenden Anteilen in den beiden Prüfgasen eingeschlossen wird, wobei die relative Abweichung nach oben wie nach unten höchstens 10 % betragen soll. Denn nur dann, wenn die für die Kalibrierung des Gas-Chromatographen eingesetzten Prüfgase in ihrer Zusammensetzung derart dem zu analysierenden (und später zu zertifizierenden) Kalibriergas gleichen, darf vereinfachend angenommen werden, daß die Kalibrierkurve des Gas-Chromatographen in dem für die Überprüfung benötigten Bereich linear verläuft. Und nur dann ist die für eine Zertifizierung erforderliche Genauigkeit bei der gas-chromatographischen Analyse zu erwarten.

Wenn, wie hier notwendig, in den zu fertigenden Prüfgasen leicht kondensierende Beimengungen - Gase, die unter den vorgegebenen Drücken bei Temperaturen unterhalb von 0 °C auskondensieren, oder Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen von mehr als 20 °C - enthalten sind, lassen sich in der Regel Prüfgase nur bis zu einem Druck der Füllung von 100 bar (Überdruck) herstellen. Infolge des auf 10 Liter beschränkten Fassungsraumes der benutzten Druckgasflaschen - nur solche Druckgasbehälter lassen sich auf der laboreigenen Gaswaage auswiegen - können von den Prüfgasen nur Volumina von etwa 1 m<sup>3</sup> (bezogen auf den Normzustand) hergestellt werden. Das heißt, die Masse des in einer Prüfgasflasche enthaltenen Prüfgases beträgt rund 800 g; die Masse des Grundgases Methan macht hiervon allein rund 600 g aus. Um bei diesen kleinen Massen optimale Einwaagen zu erhalten, müssen ebenfalls gravimetrisch hergestellte Vorgemische eingesetzt werden, deren Zusammensetzung z. B. aus sicherheitstechnischen Gründen - eine Beimengung ist Sauerstoff - eingeschränkt sein kann. Die Zusammensetzung der Vorgemische wird mit Hilfe eines für die gravimetrische Herstellung von Gasgemischen entwickelten Rechenprogramms ermittelt.

Die Druckgasflaschen für die Prüfgase müssen durch gründliche Reinigung und Konditionierung so vorbehandelt werden, daß die Stabilität der Prüfgaszusammensetzung, die in der Regel gas-chromatographisch kontrolliert wird, über mehrere Jahre mit großer Wahrscheinlichkeit gewährleistet ist. Für solche Gemische, bei denen die Stoffmengenanteile der verschiedenen Beimengungen von einigen ppm bis zu einigen Prozent variieren, werden in der BAM ausschließlich Aluminium-Flaschen verwendet; denn deren innere Oberfläche ist wesentlich glatter als die von Stahlflaschen und zeigt erheblich weniger Adsorptions- und Desorptionseffekte, welche die Zusammensetzung der eingefüllten Prüfgase beeinflussen würden.

Bei der ersten in der BAM durchgeführten Überprüfung, die ausführlicher dargestellt werden soll, war es notwendig, für jedes der beiden Prüfgase zwei Vorgemische (Gemisch A und Gemisch B) aus gasförmigen Bestandteilen und eines (Gemisch C) aus flüssigen Bestandteilen herzustellen. Die Bestandteile der einzelnen Vorgemische waren - in der Reihenfolge der Einwaage in die Druckgasbehälter - die folgenden:

Gemisch A: n-Butan, i-Butan, Propan, Propen, Ethylen, Ethan und Methan

Gemisch B: Wasserstoff, Helium, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Stickstoff und Sauerstoff

Gemisch C: i-Pentan, n-Pentan und n-Hexan.

Aus diesen drei Vorgemischen wurden diejenigen - mit Hilfe des Rechenprogramms ermittelten - Massen in die Druckgasflaschen eingewogen, die das fertige Prüfgas enthalten sollte. Zunächst wurden die flüssigen Bestandteile (Gemisch C) aus einem speziellen Dosiergefäß mit Hilfe des Gemisches A in die evakuierten Aluminiumbehälter eingespült, bevor das Gemisch B eingefüllt und die berechnete Masse des Grundgases Methan bis zu einem Druck von 100 bar (Überdruck) eingegeben wurde.

Bevor jedoch die Prüfgase aus den Vorgemischen hergestellt wurden, waren die einzelnen Komponenten der Vorgemische gas-chromatographisch untersucht worden, um etwaige Verunreinigungen und Abweichungen von der vom Lieferanten angegebenen Spezifikation feststellen zu können.

Die Vorgemische A und B selbst wurden ebenfalls gas-chromatographisch analysiert. Sofern möglich, wurde die Zusammensetzung mit Hilfe anderer im Labor vorhandener Prüfgase überprüft. In jedem Fall aber wurden die Gemische aneinander verglichen, indem einmal das erste Gemisch analysiert wurde, während das zweite Gemisch als Prüfgas benutzt wurde und beim zweiten Mal umgekehrt verfahren wurde. Erst als diese Untersuchungen gezeigt hatten, daß bei der Vorgemisch-Herstellung grobe Fehler nicht aufgetreten waren, wurden die endgültigen, aus 16 Komponenten bestehenden Prüfgase, wie oben beschrieben, hergestellt.

Auch diese beiden Prüfgase wurden, soweit möglich, mit Hilfe anderer im Labor vorhandener Prüfgase mit den gleichen Beimengungen überprüft. Außerdem wurden sie, wie oben beschrieben, durch gas-chromatographische Analysen aneinander verglichen.

### **Die Durchführung der Zertifizierungsanalysen**

Um die bestmögliche gas-chromatographische Trennung und höchste Analysengenauigkeit zu erhalten, wurden die eigentlichen Zertifizierungsanalysen in drei Teilen durchgeführt.

Grundlage des gas-chromatographischen Analysenverfahrens waren der ISO-Standard ISO 6974 (Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C 8 - Gas chromatographic method /8/) und der darauf basierende Rohentwurf der Neufassung von DIN 51 872 Teil 4 (Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen; Bestimmung der Bestandteile; Gas-chromatographisches Verfahren /9/). Dort wird für die Trennung von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenstoffmonoxid eine Molekularsieb-13X-Säule vorgeschrieben und für die Trennung von Kohlenstoffdioxid und den Kohlenwasserstoffen von Ethan bis n-Hexan eine Porapak-R-Säule.

Im ersten Teil der Zertifizierungsanalysen wurden in einem mit einer 0,9 m langen Molekularsieb-13X-Säule ausgerüsteten Gas-Chromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas bei einer Säulenofentemperatur von 0 °C die Bestandteile Helium und Wasserstoff überprüft. Dabei wurde zunächst mehrfach das Gas-Chromatogramm des ersten Prüfgases, dann mehrfach das Gas-Chromatogramm des zu überprüfenden Kalibriergases und zum Schluß mehrfach das Gas-Chromatogramm des zweiten Prüfgases aufgenommen. Bei der Auswertung der vom Integrator ermittelten Peakflächen wurden die Meßwerte für das Kalibriergas bei allen bei der Analyse der Prüfgase erhaltenen Kalibrierwerten rechnerisch verknüpft und daraus die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen berechnet.

Im zweiten Teil wurden in dem gleichen mit der Molekularsieb-13X-Säule ausgerüsteten Gas-Chromatographen mit Helium als Trägergas die Bestandteile Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffmonooxid überprüft. Abweichend von dem in der Norm beschriebenen Verfahren wurde mit einer konstanten Säulenofentemperatur gearbeitet. Die Vorgehensweise war dieselbe wie bei der Überprüfung von Helium und Wasserstoff; d. h. Messungen an beiden Prüfgasen sowie dem zu überprüfenden Kalibriergas und Verknüpfen aller dabei erhaltenen Werte untereinander, um daraus die Mittelwerte und die Standardabweichungen errechnen zu können.

Im dritten Teil der Zertifizierungsanalysen wurde ein BASIC-programmierbarer Gas-Chromatograph neuerer Bauart verwendet, der ein umschaltbares Probenahmeventil besitzt, an dessen Eingängen die beiden Prüfgasflaschen und die Flasche mit dem zu überprüfenden Kalibriergas gleichzeitig angeschlossen werden konnten. Für die Überprüfung von Kohlenstoffdioxid und den Kohlenwasserstoffen Ethan bis n-Hexan war der Gas-Chromatograph mit einer 3 m langen Porapak-R-Säule, einer nachgeschalteten Hydriersäule und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet. Zur Verbesserung der Trennqualität wurde während der Analyse die Säulenofentemperatur nach einem zweistufigen Temperaturprogramm von 75 °C auf 170 °C erhöht. Bei den insgesamt dreimal durchgeführten Zertifizierungsanalysen wurde jeweils dreimal das Chromatogramm des zu überprüfenden Kalibriergases und anschließend das Chromatogramm des zweiten Prüfgesetzes aufgenommen. Bei der Auswertung der Analysen wurden die Meßwerte für das Kalibriergas mit allen bei der Analyse der Prüf gases erhaltenen Kalibrierwerten rechnerisch verknüpft und daraus die Mittelwerte und die Standardabweichungen berechnet. Stichprobenartig wurden die drei Zertifizierungsanalysen an einem zweiten Gas-Chromatographen von einem anderen Mitarbeiter wiederholt. Die dabei erhaltenen Meßwerte wichen in keinem Fall signifikant von den zuvor erhaltenen ab; auch sie wurden bei der Festlegung der zertifizierten Werte für die Stoffmengenanteile der einzelnen Beimengungen berücksichtigt. Die rechnerisch ermittelten Standardabweichungen für die einzelnen Beimengungen wurden aufgrund der im Labor gesammelten Erfahrungen mit gas-chromatographischen Analysen zu Ergebnisunsicherheiten mit einheitlicher Größenordnung aufgerundet. Dabei ergaben sich für Stoffmengenanteile kleiner als 0,5 % Ergebnisunsicherheiten von 2 % und für Stoffmengenanteile darüber Ergebnisunsicherheiten von 1 %.

Die Ergebnisse der Überprüfung wurden in einem kurzen Bericht zusammengefaßt, in dem die zertifizierten Werte zusammen mit den Ergebnisunsicherheiten in Tabellenform dargestellt wurden.

## Differenzen zwischen kalorimetrisch gemessenen und rechnerisch ermittelten Brennwerten

Im vorliegenden Fall wurde in der PTB der Brennwert des zertifizierten Kalibriergases direkt gemessen. Außerdem wurde für dasselbe Kalibriergas aus den Brennwerten für die reinen Komponenten auf der Basis der von der BAM zertifizierten Zusammensetzung nach DIN 51 858 der Brennwert rechnerisch ermittelt.

Der Vergleich des gemessenen Brennwertes mit dem rechnerisch ermittelten ergab eine Differenz von  $9 \text{ Wh/m}^3$ . Der mit dem Kalorimeter in der PTB gemessene Brennwert betrug  $10\,805 \text{ Wh/m}^3$ ; der rechnerisch ermittelte Wert lag bei  $10\,814 \text{ Wh/m}^3$ .

Eine derart ausgezeichnete Übereinstimmung bestätigt nicht nur die Genauigkeit der zertifizierten Zusammensetzung, sondern auch die Richtigkeit des genormten Berechnungsverfahrens für den Brennwert von Erdgas und anderen Brenngasen.

Dieser erste, sicher nicht unwichtige Schritt auf dem Wege zur chromatographischen Brennwert-Ermittlung von Erdgas und anderen Brenngasen wäre nicht möglich gewesen ohne die ideenreiche und sorgfältige Arbeit der Mitarbeiter in unserem Labor, die die hierfür benötigten Prüfgase hergestellt und die Zertifizierungsanalysen durchgeführt haben. Ihnen sei an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

- /1/ Technische Regeln Druckgase (TRG) 102 - Gasgemische - Ausgabe März 1985  
Beuth Verlag GmbH, Berlin
- /2/ VDI-Richtlinie 3490 Blatt 1: Messen von Gasen - Prüfgase  
Begriffe und Erläuterungen, Ausgabe Dezember 1980  
Beuth Verlag GmbH, Berlin
- /3/ Richtlinie für die Verwendung von kalorimetrischen Kalibriergasen (Rein- und Mischgasen) bei der Eichung bzw. Beglaubigung von selbsttätigen Gas-Kalorimetern vom Juli 1977  
PTB-Mitteilungen 87, Nr. 7 (1977), S. 415-416
- /4/ DIN ISO 6142: Gasanalyse - Herstellung von Prüfgasen - Wägeverfahren  
Ausgabe Mai 1985
- /5/ DIN 51 858: Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase - Berechnung des Brennwertes, Heizwertes und der relativen Dichte von Gasgemischen  
Ausgabe November 1982
- /6/ ISO 6976: Natural gas - Calculation of calorific value, density and relative density  
Ausgabe 1983
- /7/ Jahresbericht 1981 der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) Juni 1982 Berlin, ISSN 0341-0528

/8/ ISO 6974: Natural gas - Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C8 - Gas chromatographic method  
Ausgabe 1984

/9/ Zur Zeit Rohentwurf: NMP/FABERG 622 Nr. 18-87

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Langzeitprobennahme mittels eines elektronischen Probennehmers**

K. Homann, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen AG,  
Bochum

#### **Einleitung**

Die Vereinigten Elektrizitätswerke Westfalen (VEW) betreiben in ihrem Versorgungsgebiet einen etwa 420 km langen Hochdruck-Gastransportring. Der Hochdruckring wird über 4 Hauptübernahmestellen aus dem Netz der Ruhrgas AG im westlichen Teil mit H-Gas und im östlichen Teil mit L-Gas aufgespeist. Bisweilen ist auch eine geringe Menge Verbundgasqualität im Süd-Westen bezogen worden. Darüber hinaus ist an das H-Gas-Transportsystem der Aquifer-Speicher Kalle zum saisonalen Bezugsausgleich angeschlossen. Über eine hohe Zahl von Abnahmestellen werden aus dem Hochdruckring Ortsgasversorgungen zum Teil von VEW selbst und zum größeren Teil von weiterverteilenden Unternehmen betrieben.

Obwohl das H- und das L-Gassystem trotz des vor zwei Jahren geschlossenen Transportringes unabhängig voneinander betrieben werden müssen, treten Qualitätsschwankungen auf, die VEW veranlaßten, nach und nach mit dem Aufbau eines eigenen Qualitätsmeßsystems zu beginnen. Qualitätsschwankungen im VEW-Netz kommen dadurch zustande, daß bei zeitlich langsam schwankender H-Gasqualität durch die zwischengeschalteten Speicher sowohl der VEW selbst als auch der Ruhrgas AG lokal unterschiedliche H-Gasqualitäten an den Einspeisestellen anstehen. Darüber hinaus haben in der Vergangenheit Umschaltmaßnahmen im L-Gasnetz der Ruhrgas zu zum Teil erheblichen Qualitätsschwankungen im VEW-Netz geführt, welchen durch unerwünschte Netztrennungen begegnet werden mußte. Qualitätsmessungen werden bei VEW jedoch nicht nur im Hinblick auf eine Überwachung des Abrechnungsbrennwertes durchgeführt, sondern auch, um wichtige Inhaltsstoffe im Gas ständig zu kontrollieren. Dies geschieht insbesondere im Hinblick auf den Betrieb des Untertagespeichers.

Der Aufbau eines Qualitätsmeßsystems bei VEW wurde dadurch erleichtert, daß aus der Zeit intensiver Erdgasnutzung für die Stromerzeugung die entsprechenden Laboreinrichtungen in den Kraftwerksbetrieben vorhanden waren. In den Übernahmestellen für holländisches Kraftwerksgas sind Probennahmesysteme eingebaut, so daß von beiden Vertragspartnern Brennwertbestimmungen mittels der Gaschromatographie durchgeführt werden können. Auf Grund der vorhandenen Einrichtungen war es naheliegend, Brennwertmessungen auch weiterhin gaschromatographisch durchzuführen. Darüber hinaus war die Gaschromatographie zur Erlangung der Analysewerte für den

Speicherbetrieb unerläßlich. Die Entscheidung, auf Gaskalorimetrie zunächst zu verzichten, ist dann durch die zwischenzeitlich betriebenen Zulassungsverfahren für die Gaschromatographie zur eichfähigen Brennwertmessung bestätigt worden.

Das Qualitätsmeßsystem der VEW besteht zur Zeit aus 8 über das ganze Netz verteilten Gasprobennehmern und der zentral in Dortmund installierten Gaschromatographie (Bild 1). Im folgenden soll kurz auf diese beiden Techniken eingegangen werden.

## **Gasprobennehmer**

### **Aufgabenstellung**

Die Aufgabe eines Gasprobennehmers ist es, automatisch während einer Abrechnungszeitspanne (in der Regel ein Monat) Gasproben in einen Druckbehälter abzufüllen. Die einzelnen Proben müssen alternativ entweder in zeitgleichen Abständen oder proportional zum wechselnden Durchfluß mit dem Ziel einer mengengewichteten Probenzusammensetzung genommen werden. Bei zeitlich stark schwankender Gasqualität muß die Anzahl der während der Abrechnungszeitspanne genommenen Proben ausreichend hoch sein. Damit wird die Masse der Einzelprobe außerordentlich gering. Wichtigste Forderung an die Genauigkeit von Probennahmesystemen ist es daher, eine möglichst hohe Zahl von Einzelproben mit einer im Rahmen der geforderten Unsicherheit gleichen, allerdings sehr geringen Masse abzufüllen. Bei zeitlich ebenfalls schwankenden thermodynamischen Zustandsgrößen sowohl in der Pipeline als auch im Probennahmesystem selbst und angesichts der hohen Druckdifferenz zwischen beiden Systemen ist dies eine nicht ganz einfache Aufgabe.

### **Wirkungsweise**

Die am Markt verfügbaren Geräte entsprachen sämtlich nicht den Anforderungen hinsichtlich Sicherheit sowie Flexibilität und Zuverlässigkeit der Betriebsweise. Es wurde daher beschlossen, ein durch Mikroprozessor kontrolliertes Probennahmesystem selbst zu entwickeln. Dies in Zusammenarbeit mit dem Dortmunder Ingenieurbüro "Flow-Comp" entwickelte Gerät soll im folgenden kurz vorgestellt werden.

In Bild 1 ist das pneumatische Schaltbild des Probennehmers dargestellt. Rechts in der Darstellung befindet sich die Probenflasche. Die in dieser Probennahmeflasche enthaltene Masse ist durch die thermodynamische Zustandsgleichung des Gases vollständig bestimmt. Durch Messung von Druck- und Temperaturänderungen läßt sich also der Massezuwachs in der Probenflasche während einer Probennahme-phase errechnen. Kompressibilitätsfaktor und Gaskonstante müssen jedoch für durchschnittliche Gaszusammensetzung als bekannt vorausgesetzt werden.

Die Einzelprobe wird nochmals in kleinste digitale Schritte unterteilt. Ein solcher digitaler Schritt ist definiert durch das Rohrvolumen zwischen den Ventilen V1, V2 und V3. Bei geschlossenen Ventilen V2 und V3 und geöffnetem V1 wird das Probenvolumen PV gefüllt. Anschließend wird V1 geschlossen und V2 geöffnet, so daß das Probenvolumen in den Behälter überströmen kann. Aus der bei



diesem Vorgang gemessenen Druckerhöhung - gemessen mit dem Differenzdruckmanometer PDI - läßt sich errechnen, wie oft das Volumen PV in die Flasche umgefüllt werden muß, um die vorbestimmte Probenmasse zu erreichen.

Bei entsprechend großer Probenmasse kann zunächst auch kontinuierlich, und nur der letzte Rest durch "Takten" eingefüllt werden. Die Größe des Volumens PV bestimmt also das Auflösungsvermögen der Apparatur wesentlich mit. Die insgesamt durch kontinuierliches Überströmen und getaktetes Einfüllen einzustellende Masse einer Einzelprobe ist bestimmt durch den Pipelinedruck, der den erreichten Flaschenenddruck am Ende der Abrechnungszeitspanne begrenzt, und die gewünschte Anzahl von Proben. Weitere Details des Einfüllvorganges können an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden. Der maximal erreichbaren Anzahl von Proben während einer Abrechnungszeitspanne ist also durch den Pipelinedruck und durch die kleinstmögliche Druckerhöhung pro Probe eine obere Grenze gesetzt (ca. 8950 Proben bei 20 bar). Einige Vorteile der elektronischen Steuerung eines solchen Gasprobennehmers sollen hier kurz aufgelistet werden:

- Die zeitlichen Abstände zwischen den Probennahmen können gleich sein oder extern vorgegeben werden, z. B. über die Durchflußrate oder ereignisorientiert.
- Die Probenflasche kann zu Beginn der Abrechnungszeitspanne über den Pipelinedruck evakuiert oder mit Inertgas gespült werden. Beide mit einer Fülle von Ventilbewegungen verbundenen Vorgänge können vollautomatisch ablaufen. Eine Restmengenkorrektur aus der Analyse des Vormonats ist natürlich ebenso möglich.
- Das Realgasverhalten des Gases kann berücksichtigt werden. Zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes wird lediglich eine konstante Gaszusammensetzung, nicht jedoch eine konstante Gastemperatur und ein konstanter Gasdruck angenommen.
- Die komplizierten Handgriffe beim Wechseln der Probenzylinder werden durch automatische Prozeßsteuerung unterstützt, so daß Fehler des Bedienungspersonals, die zum Verlust einer Probe führen könnten, nahezu unmöglich sind.
- Vor jeder Probennahme kann das gesamte Zuleitungssystem bis zur Probenflasche mit Frischgas gespült werden.

Nachdem derartige Probennahmesysteme bei VEW nun seit etwa 4 Jahren im Einsatz sind, bestehen ausreichende Betriebserfahrungen. Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten arbeitet das System mittlerweile zuverlässig und könnte auch für Abrechnungszwecke eingesetzt werden.

#### Konstruktive Auslegungen

Die Bilder 2 und 3 sollen einen Eindruck von der konstruktiven Auslegung des Gerätes geben. In der Gasdruckregel- und Meßanlage selbst sind die pneumatischen Einrichtungen zur Füllung der Probenflasche untergebracht. Die Probenflasche befindet sich rechts (Bild 2), in der Mitte links die drei Magnetventile zum Einschluß des "digitalen" Probenvolumens und oben links in der Ecke der

Differenzdruckgeber mit dem entsprechenden Magnetventil zur Ansteuerung. In der Mitte des Gerätes sind zwei externe Druckanschlüsse vorgesehen. Einmal zum Anschluß einer Spülleitung, die ins Freie geführt wird, sowie ein zweiter Anschluß, über den eine 0,1 l-Stahlflasche angeschlossen werden kann, um aus dem großen Probenbehälter eine für die Gaschromatographie ausreichende kleinere, leichter transportable Probenflasche zu füllen. Außerhalb des Ex-Raumes befindet sich die elektronische Ansteuerung. In Bild 3 ist unten der Bedienteil dargestellt. Die Bedienung erfolgt mit dem rechten Tastenfeld. Die Leuchtdioden daneben gelten der Kontrolle des Probennahmeproganges. Die untere Lampe zeigt die vom Mengenumwerter kommenden Impulse an, die Störungslampe leuchtet z. B. dann auf, wenn das Probennahmesystem undicht geworden ist, die "Haltlampe", wenn der Probennahmeprogang manuell unterbrochen wurde und die obere Lampe, wenn der Probenbehälter vollständig bis zum voreingestellten Maximaldruck gefüllt ist. Dies kann auch vor Ende der Abrechnungszeitspanne dann erfolgen, wenn eine dem Durchfluß nicht entsprechende Anfangseinstellung gewählt wurde. Die Rückseite des Steuergerätes enthält den Netzanschluß, die Anschlüsse für Druck- und Temperaturregeber sowie die Ansteuerung der Ventile, die Anschlußmöglichkeit für den externen Trigger (z. B. den Mengenumwerter) und eine Schnittstelle für einen Drucker, um ein Protokoll der Probennahmen und im Störungsfall eine Fehlerdiagnose ausgeben zu können. Dies hat sich als zweckmäßig erwiesen, da insbesondere zu Anfang häufig durch Fehlbedienung Störungen verursacht wurden.

### Genauigkeitsbetrachtung

Die Unsicherheit der Brennwertbestimmung mit Probennahmesystemen wird natürlich primär durch die Unsicherheit der Druck- und Temperaturmessung bestimmt. Darauf soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Eine weitere Einflußgröße ist die Anzahl der während einer Abrechnungszeitspanne genommenen Proben. Die Bestimmung der notwendigen Abtastzeit ist für alle intermittierend arbeitenden Geräte eine wichtige Aufgabe. Umgekehrt kann die Frage lauten: Wie viele Proben müssen im Sammelzeitraum mindestens genommen werden, um eine vorgegebene Unsicherheit für den mittleren Brennwert zu erhalten? Mathematisch bedeutet das: Wie groß ist der Abbruchfehler der durch den Probennehmer vorgenommenen numerischen Integration? Die exakte Größe des Abbruchfehlers läßt sich nur bestimmen, wenn man für die Schwankung des Brennwertes konkrete Funktionsverläufe vorgibt. Dies kann z. B. mit Zufallszahlengeneratoren zur Erzeugung diskreter Einzelwerte und anschließender Splineinterpolation geschehen. In Bild 4 ist ein Ausschnitt aus einem so simulierten Brennwertverlauf bei einer vorgegebenen Schwankungsamplitude von 5 % dargestellt. Intervalllänge 720 bedeutet hier, daß für den Fall eines konstanten Massestromes 720 h untersucht werden. (Man hat zu beachten, daß zur Ermittlung eines mengengewichteten mittleren Durchflusses das Integral  $\int c \cdot dm$  gebildet werden muß. Nur bei  $dm/dt = \text{const.}$  ist  $dm$  proportional  $dt$  und die Länge eines Integrationsschrittes entspricht dann einem Zeitschritt) In Bild 5 sind die Ergebnisse für den Integrationsfehler dargestellt. Die Ergebnisse beziehen sich hier auf eine Brennwertschwankung mit einer Amplitude von 10 %.

Die obere Kurve  $n = 721$  würde also bei konstantem Massestrom, aber schwankendem Brennwert genau einem Monat entsprechen. Aus der Darstellung entnimmt man, ohne auf weitere Details der Rechnung einzugehen, daß eine Probenzahl von 500/Monat zu wohl in jedem Fall vertretbarer Unsicherheit führt. Dies sollte auch bei der Festlegung der mindestens notwendigen Abtastrate für die Brennwertbestimmung mit Prozeßchromatographen bedacht werden.

Für alle übrigen Unsicherheiten, z. B. aus den Einzelunsicherheiten der Druck- und Temperaturmessung u. a., haben wir eine Gesamtunsicherheit von 0,001 % ermittelt. Aus der hier angestellten Fehlerbetrachtung, der bislang beobachteten Zuverlässigkeit und leichten Handhabbarkeit kann man folgern, daß mit dem vorgestellten Probennahmesystem ein für den verfolgten Zweck gut geeignetes Gerät entwickelt wurde. Die PTB ist daher gebeten worden, eine Prüfung des Gerätes vorzunehmen, die jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht abgeschlossen ist.

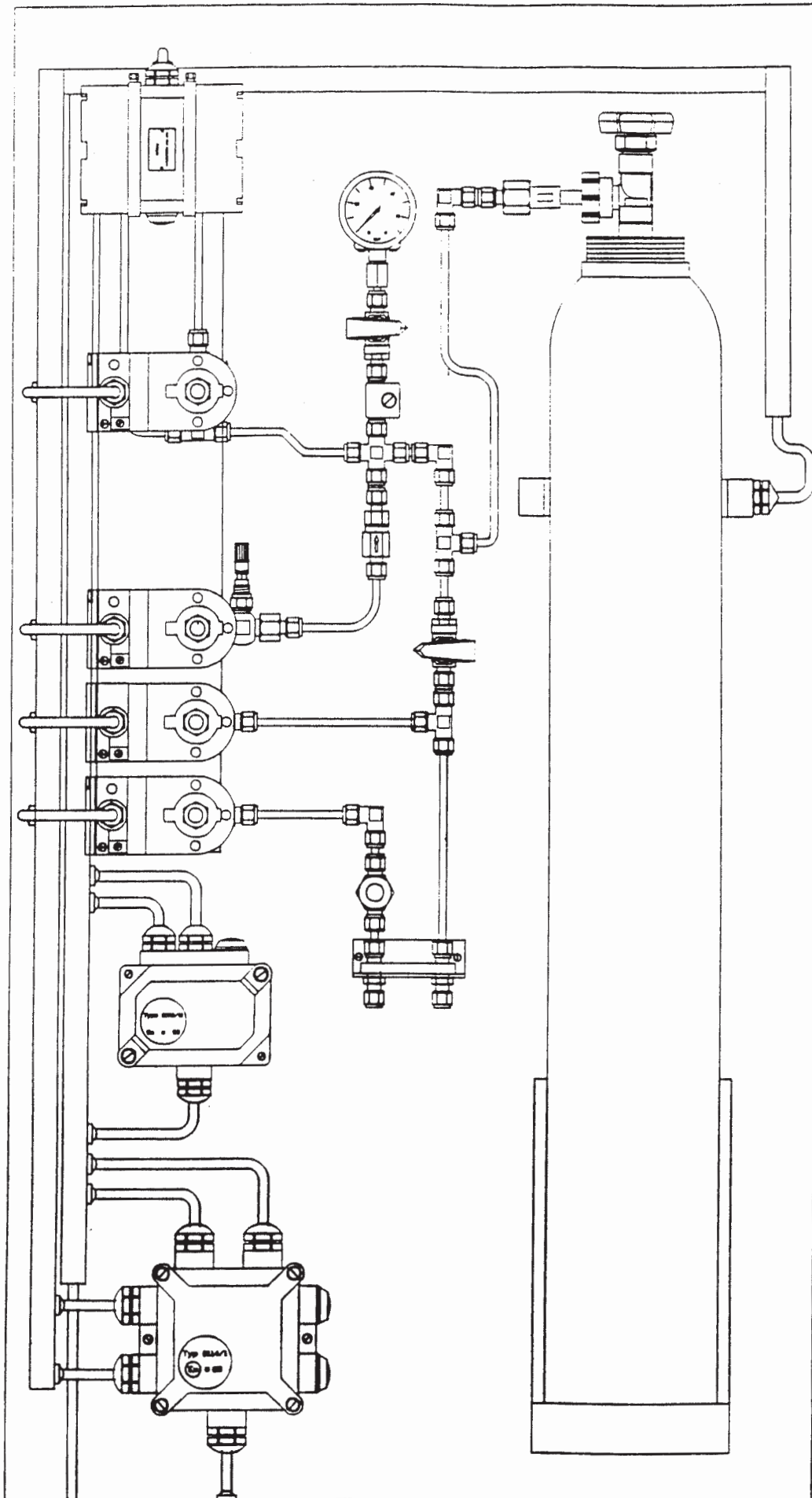


Bild 2 Aufbau des Probennahmesystems  
Beschreibung s. Text

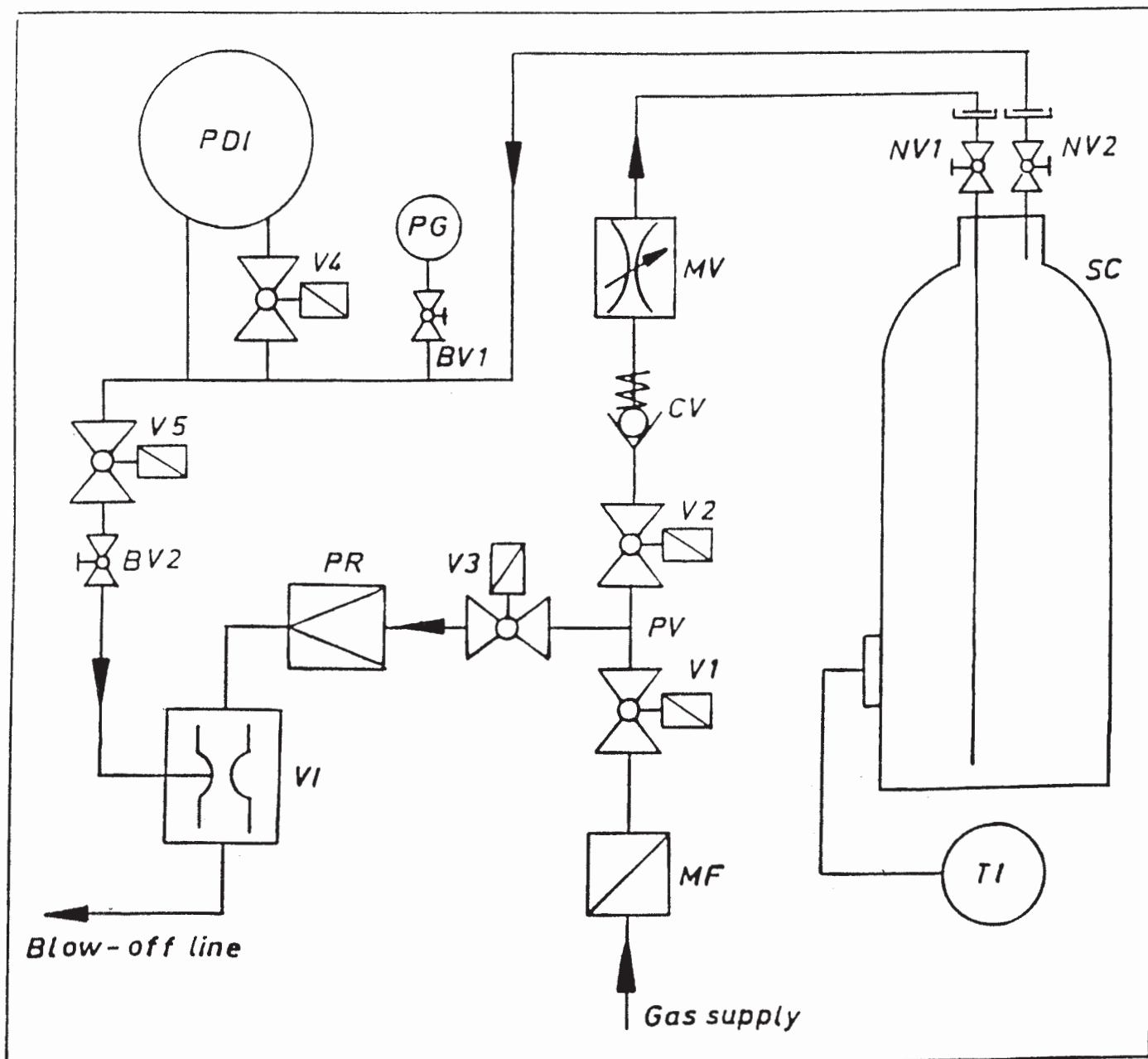


Bild 1 Prinzip des Probennehmers

- |           |                     |
|-----------|---------------------|
| V1 bis V5 | Magnetventile       |
| MV        | Drossel             |
| PR        | Druckregler         |
| VI        | Vakuuminjektor      |
| PDI       | Differenzdruckgeber |
| TI        | Temperaturgeber     |
| SC        | Probenflasche       |
| PV        | Probenvolumen       |

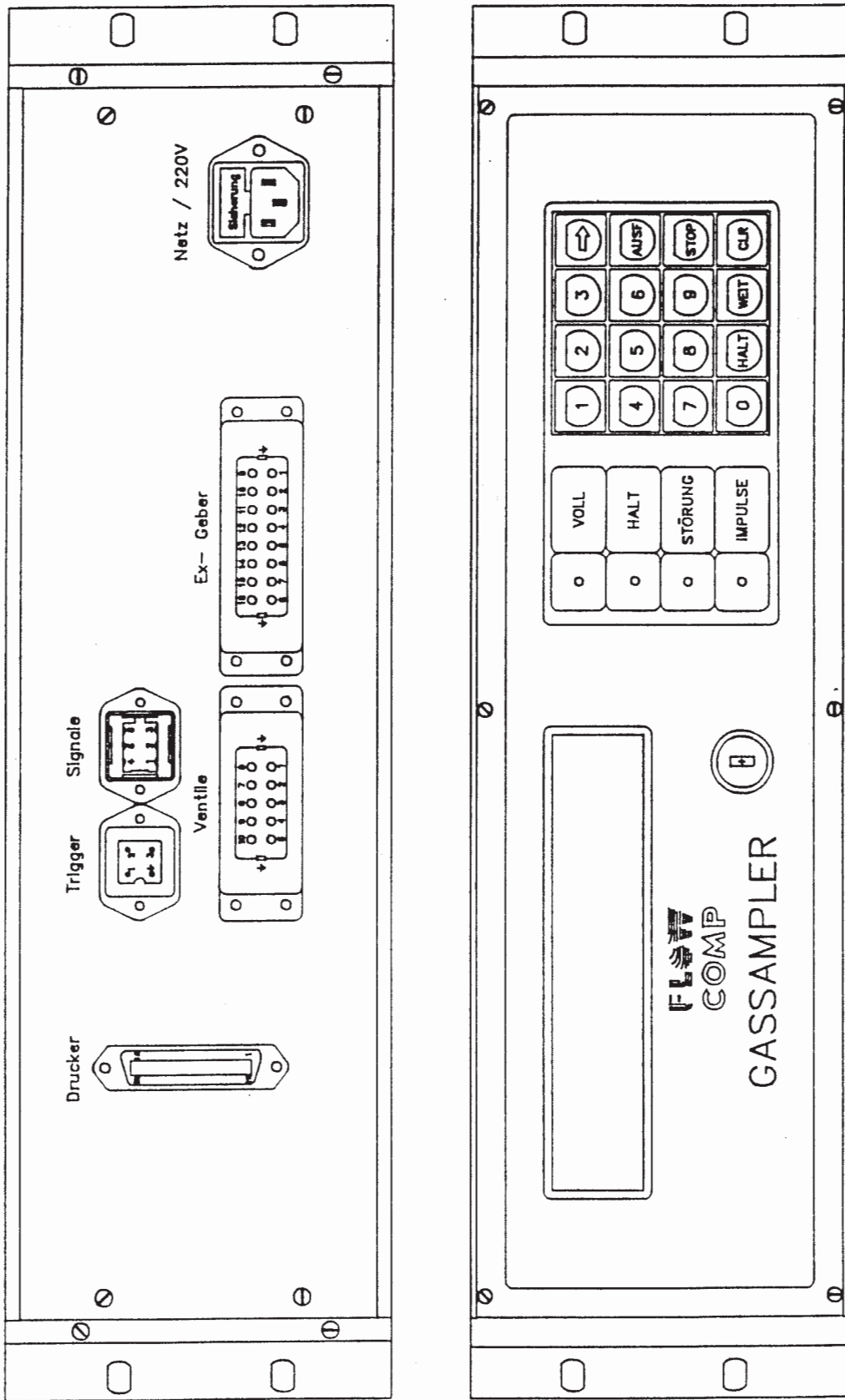


Bild 3 Elektronische Ansteuerung des Probennahmesystems  
Beschreibung s. Text

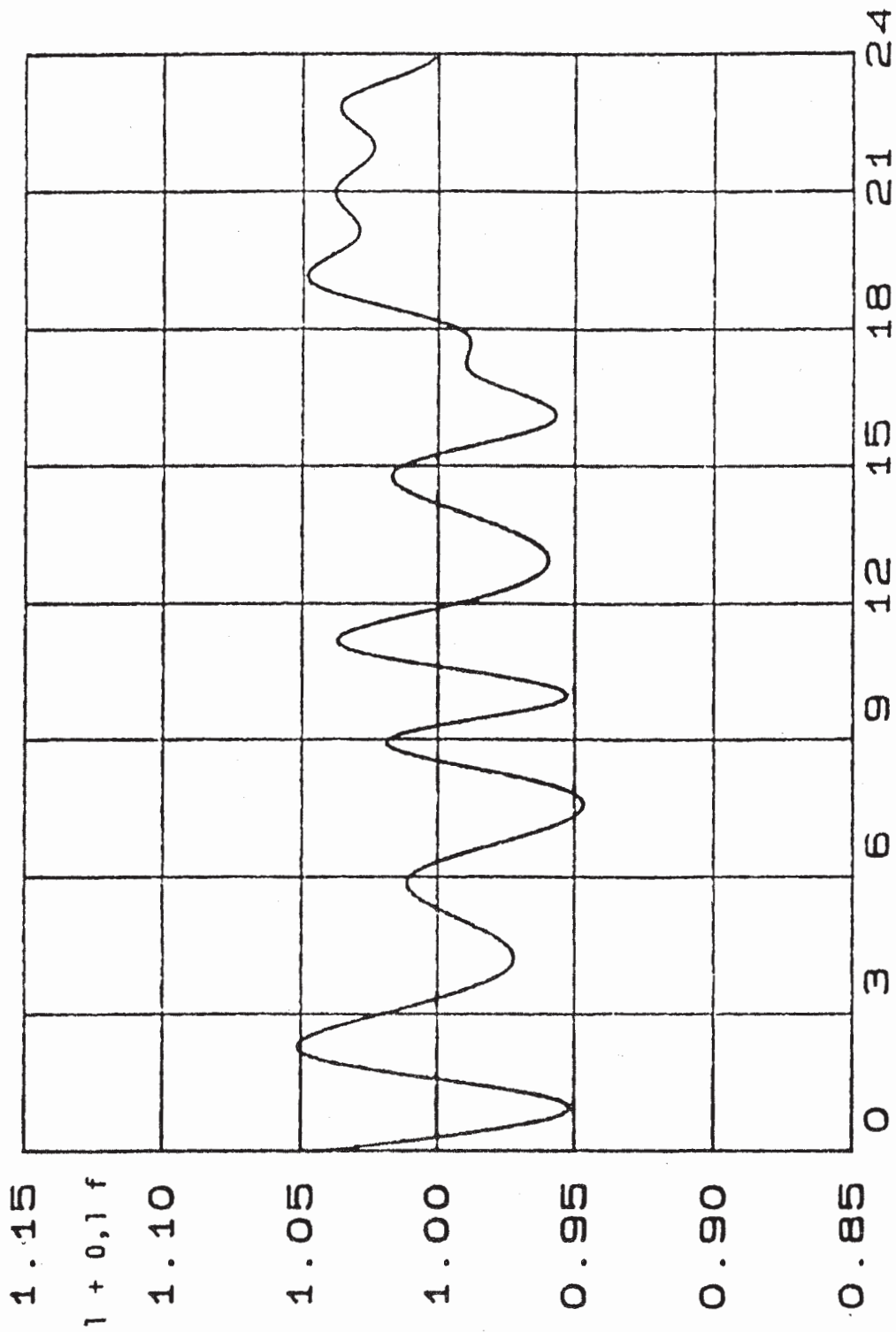


Bild 4 Simulierter Brennwertverlauf  
Erläuterung s. Text

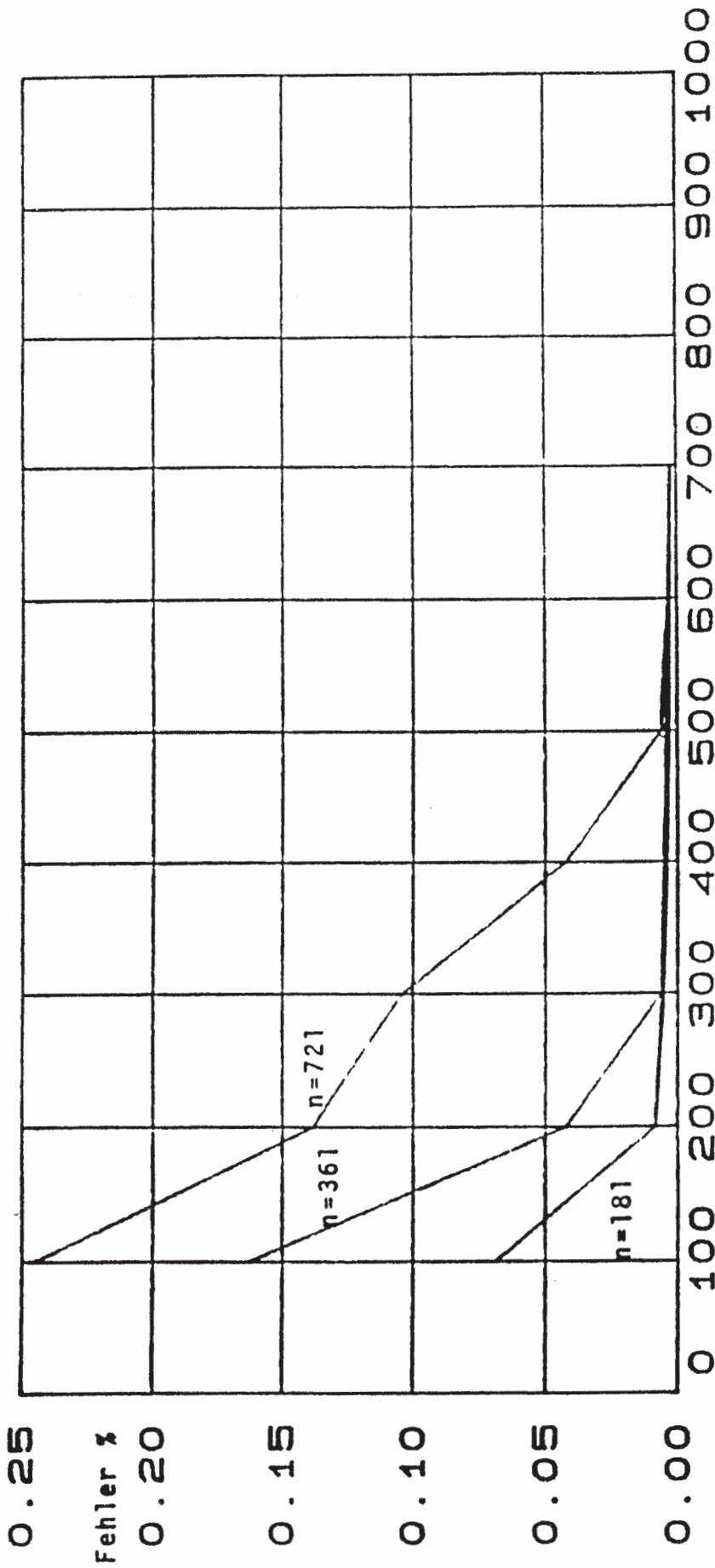


Bild 5 Integrationsfehler in Prozent als Funktion der Probenzahl für 10 % Brennwertschwankung. Parameter: Frequenz der Brennwertschwankung. Integrationsintervall mit 720 Einheiten



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

### **Bestimmung von Gaskenndaten aus der gaschromatographischen Analyse**

H.-J. Krabbe, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen AG,  
Bochum

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist eine der abrechnungsrelevanten Größen in der Gaswirtschaft der Brennwert. Zum Brennwert gelangt man durch zwei grundverschiedene Verfahren:

1. Durch die Verbrennung des Gases in einem Kalorimeter
2. Durch Berechnung aus den Komponenten des Erdgases

Im folgenden befassen wir uns mit der Bestimmung der Erdgaskomponenten mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse, der Berechnung des Brennwertes aus diesen Komponenten und dem Vergleich mit kalorimetrischen Daten.

### **Bestimmung der Erdgaskomponenten**

In der Gaschromatographie gelangt das zu untersuchende Gas mit einem Trägergas (in der Regel Helium) auf die analytische Trennsäule, die - je nach Aufgabenstellung - mit entsprechenden Trennsubstanzen versehen ist. Es stellt sich nun zwischen der mobilen und der stationären Phase ein dynamisches Gleichgewicht ein. Entsprechend den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Einzelsubstanzen in der Mischung ergeben sich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten. Somit verlassen die Einzelkomponenten die Säule zu verschiedenen Zeiten.

Die Kontrolle der Trägergaszusammensetzung erfolgt über den am Ende der Trennsäule angeordneten Detektor. Das verstärkte Detektorsignal ergibt den Konzentrationsverlauf, der auf einem Schreiber verfolgt werden kann, durch einen Integrator werden die Flächenwerte der "Peaks" bestimmt.

Die Anzeige des Konzentrationsverlaufes im Trägergas muß unverzerrt und unverzögert erfolgen. Ebenso sollte das wirksame Detektorvolumen nicht größer sein als das Trägergasvolumen, welches der kleinsten Halbwertbreite eines Peaks entspricht.

In unserem Hause wurden bisher für eine vollständige Gasanalyse noch drei Schritte benötigt.

1. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe von Propan an aufwärts erfolgte auf einer 5,5 m langen 1/8"-Gaschrom-Q mit 10 % Siliconöl SE 30. Die quantitative Auswertung des Chromatogramms wurde mit einem Integrator und mit Propan als Referenzsubstanz durchgeführt. Die quantitative Umrechnung der anderen Kohlenwasserstoffe erfolgte über Responsefaktoren.
2. Die vollständige Trennung und quantitative Bestimmung von Argon (Sauerstoff), Stickstoff und Methan geschieht über eine 1,8"-Molekularsiebsäule.
3. Kohlenstoffdioxid und Ethan wurden auf einer 3,6 m-1/8"-Porapak-QT (1:1)-Säule getrennt.

Damit erhielten wir eine vollständige Analyse eines Erdgases, wobei die Summe aller Einzelkomponenten im Bereich von  $100 \pm 0,2 \%$  liegt.

Für die EDV-Auswertung im On-line-Betrieb ist diese Methode der Erdgasanalytik zwar anwendbar, aber nicht optimal. Wir arbeiten daher seit einiger Zeit mit einem automatisierten Erdgasanalytensystem. In einem Gaschromatographen mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Ofeneinheiten sind die Säulen zur Analyse eingebaut. Über zwei Einlaßventile werden gleichzeitig zwei Gasproben eingegeben:

1. Die erste Probe auf eine 0,9 m-Porapak-Säule, 1/8" Durchmesser. Die Säule ist über ein Umschaltventil mit einer 4 m-Molekularsiebsäule 1/8" (Molekularsieb 13 X) verbunden. Nachdem  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  und CO die Porapaksäule verlassen haben und sich auf der Molekularsiebsäule befinden, wird die Porapaksäule direkt auf den Wärmeleitfähigkeits-Detektor geschaltet, um das  $CO_2$  zu bestimmen. Nachdem das  $CO_2$  den Detektor passiert hat, wird die Porapaksäule rückgespült und die Trennung der o. g. Substanzen auf der Molekularsiebsäule fortgesetzt. Die Trennung erfolgt isotherm bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Bild 1).
2. Die zweite Probe auf eine 50 m-CP-SIL 5-Dickfilmsäule. Die Ofenraumtemperatur wird zunächst 4 min isotherm bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Danach startet das Temperaturprogramm mit einer Aufheizrate von  $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zu einer Endtemperatur von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (Bild 2).

### Brennwertberechnung und Vergleich

Die Berechnung des Brennwertes aus den Gaskomponenten erfolgt gemäß der Beziehung

$$H_{o,n,g} = \sum_{j=1}^n (Y_j \cdot H_{on,j})$$

Dabei sind

- $H_{o,n,g}$  : Brennwert des Erdgases im Normzustand
- $Y_j$  : Volumenanteil der Komponenten  $j$
- $H_{o,n,j}$  : Brennwert der Komponenten  $j$  im Normzustand

Den Vergleich der gaschromatographisch ermittelten Brennwerte mit den Brennwerten eines geeichten Kalorimeters zeigt Tabelle 1.

Den Zahlen der Tabelle 1 liegen einmal gewichtete Monatsmittewerte eines geeichten Kalorimeters zugrunde, zum anderen die berechneten Brennwerte einer Monatssammelprobe, die mit dem im vorangegangenen Beitrag beschriebenen Probennahmesystem gezogen wurde. Die Abweichung beider Brennwerte voneinander liegt in der Regel unter 0,5 %. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß sich die gaschromatographische Analyse sehr wohl für die Bestimmung des Brennwertes anwenden läßt.

Die Gründe für den Einsatz der Gaschromatographie als Meßsystem sind, daß aus den Resultaten eines Analysendurchlaufs berechnet werden können:

- \* Der Brennwert
- \* Der Heizwert
- \* Die Dichte
- \* Der Realgasfaktor
- \* Die Wobbezahl

Neben der rechnerischen Ermittlung dieser Gaskennwerte gibt die Bestimmung der einzelnen Gaskomponenten Aufschluß darüber, ob es sich um reine Erdgase, Erdgase bestimmter Provenienzen oder um Gasmischungen handelt. Diese Vorteile und die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse lassen hoffen, daß auch die gaschromatographische Brennwertbestimmung im eichpflichtigen Bereich in naher Zukunft eingesetzt werden kann.

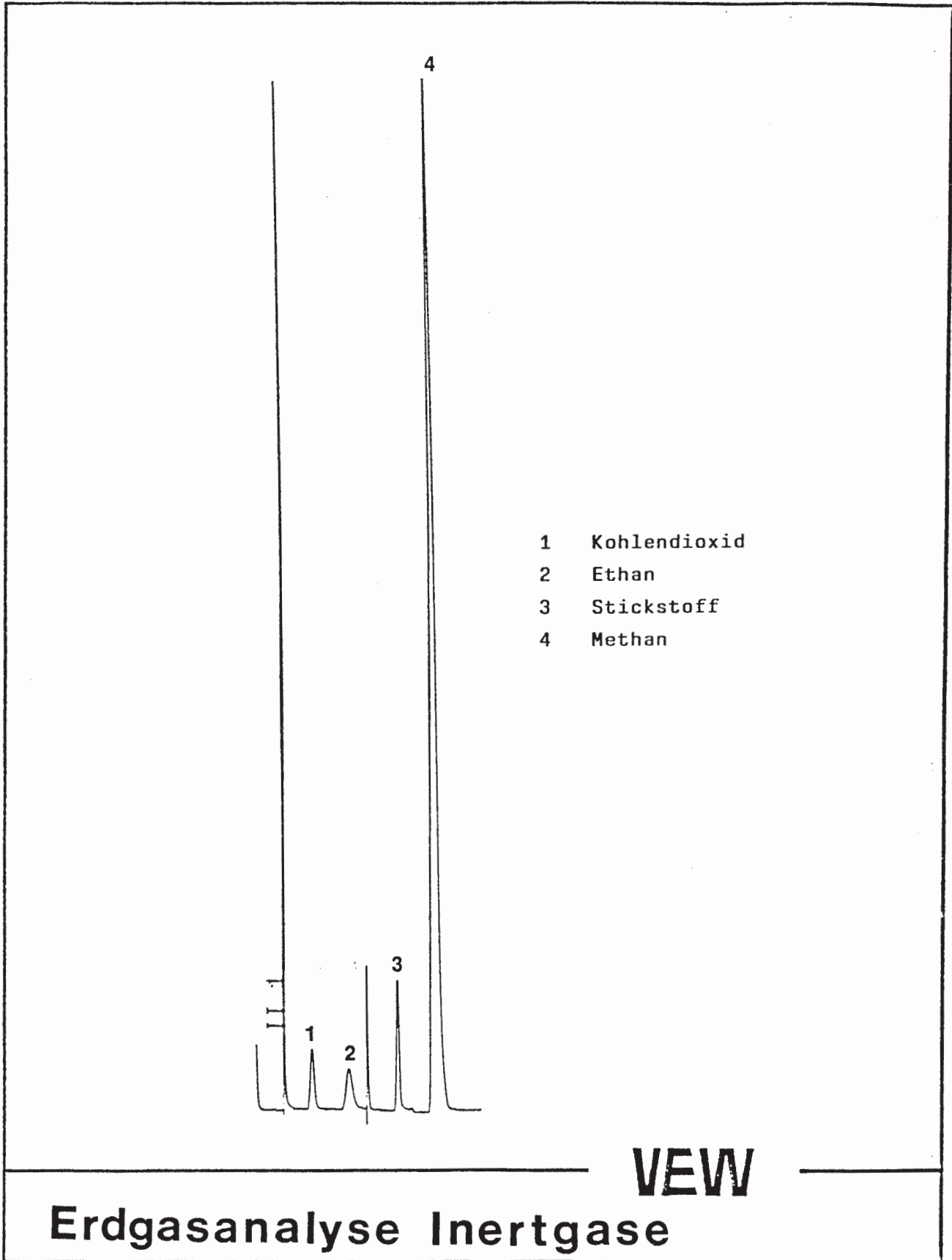


Bild 1 Erdgasanalyse  
Erläuterungen s. Text

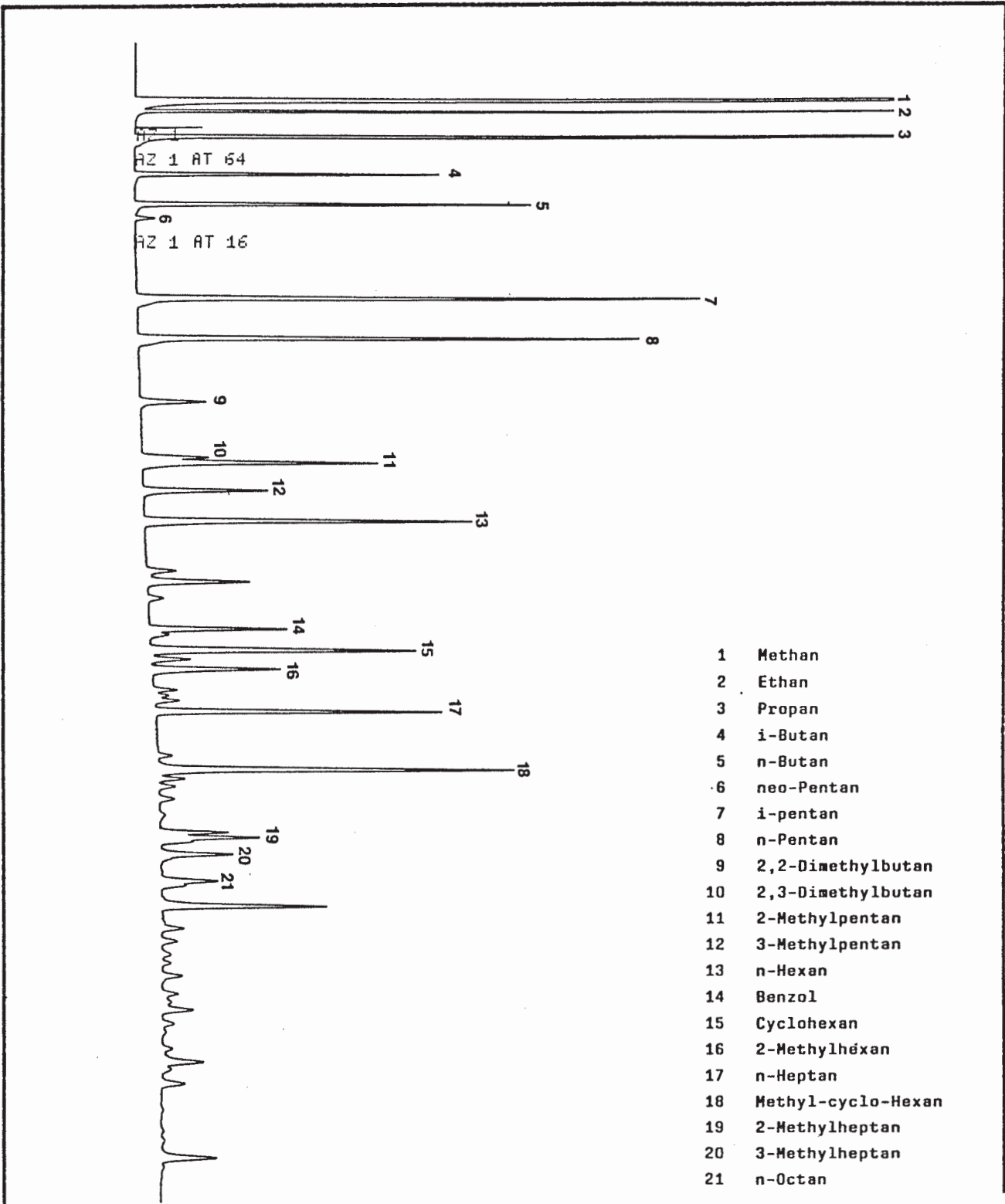


Bild 2 Erdgasanalyse  
Erläuterungen s. Text

	<u>Kalorimeter</u>	<u>GC</u>	<u>Δ %</u>
Januar	12,115	12,147	+ 0,26
Februar	12,064	12,023	- 0,34
März	12,184	12,129	- 0,45
April	12,202	12,177	- 0,20
Mai	12,185	12,116	- 0,57
Juni	12,178	12,131	- 0,39
Juli	12,235	12,247	+ 0,10
August	11,518	11,517	- 0,01

Tabelle 1 Vergleich von gaschromatographisch und kalorimetrisch ermittelten Brennwerten (1987)

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

### **Erfahrungen bei der Zulassungsprüfung von Gaschromatographen als Brennwertmeßgeräte**

W. Niedung, Physikalisch-Technische Bundesanstalt,  
Braunschweig

Eichpflichtige Meßgeräte bedürfen der Zulassung zur Eichung durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB). Die bei der Zulassungsprüfung einzuhaltenden Bauanforderungen sind Inhalt der Eichordnung /1/. Bei neuartigen Meßgeräten, die in den besonderen Vorschriften der Eichordnung noch nicht berücksichtigt sind, gelten die allgemeinen Anforderungen für vergleichbare Meßgeräte, wie Fehlergrenzen und Eichgültigkeitsdauer sinngemäß; darüber hinaus ist die Bundesanstalt in diesen Fällen ermächtigt, besondere Anforderungen bei der Zulassungsprüfung festzulegen.

Diese Anforderungen orientieren sich, soweit keine eichtechnischen Vorschriften entgegenstehen, an einschlägigen anerkannten Regeln der Technik. Ebenso werden nach Möglichkeit die Wünsche der künftigen Betreiber der Geräte berücksichtigt. In der Regel werden diese Anforderungen anschließend in die Eichordnung übernommen.

Zur Zeit wird die Eichordnung neu gestaltet /2/. Anlaß war der durch den technischen Fortschritt und die Einbeziehung neuer Meßgerätearten ständig gewachsene Umfang der Vorschriften. Zudem bringt es der Verordnungscharakter der Eichordnung mit sich, daß jede, auch nur technische Details betreffende Änderung von Bundestag und Bundesrat gebilligt werden muß. Hier soll eine Teilung der bisherigen Eichordnung Abhilfe schaffen. In der Eichordnung verbleiben nur noch diejenigen Vorschriften, die vom Gesetzgeber geregelt werden müssen, wie die Festlegung der eichpflichtigen Meßgerätearten und die Fehlergrenzen. Die bisher ebenfalls in der Eichordnung enthaltenen Bauvorschriften erscheinen als "PTB-Anforderungen" und sollen nach Abstimmung mit den zuständigen Verbänden von der "Vollversammlung der PTB zum Meß- und Eichwesen" verabschiedet werden. In den PTB-Anforderungen wird nach Möglichkeit auf andere anerkannte Regeln der Technik Bezug genommen (DIN, DVGW-Arbeitsblätter, usw.).

Die PTB-Anforderungen 7.61 - Meßgeräte für Gas, Brennwertmeßgeräte (Entwurf Mai 1987) /3/ - berücksichtigen schon weitgehend Brennwertmeßgeräte auf der Basis von Gaschromatographen. Allerdings wurde bewußt auf zu weitgehende Festlegungen verzichtet, um flexibel auf die technische Entwicklung eingehen zu können.

Die noch geltende Eichordnung fordert für Gaskalorimeter mit intermittierender Messung mindestens 12 Messungen in einer Stunde. Bei Anwendung dieser Vorschrift auch auf Gaschromatographen als Brennwertmeßgeräte könnte keinem der bekannten Prozeß-Gaschromatographen eine Zulassung zur Eichung erteilt werden, da diese für einen Analysenzyklus bis zu zwanzig Minuten benötigen. Um den Prozeß-Gaschromatographen nicht schon aus diesem Grunde die Zulassung versagen zu müssen, bat die Bundesanstalt im Jahre 1982 den DVGW, diese Frage in den zuständigen Fachausschüssen zu erörtern, um die Meinung der potentiellen Betreiber solcher Brennwertmeßgeräte zu erfahren. Das Ergebnis der Beratungen war, daß nach mehrheitlicher Auffassung vier Brennwertmessungen in einer Stunde als ausreichend angesehen werden können. Diese Bedingung kann in der Regel von den Prozeß-Gaschromatographen erfüllt werden.

Bezüglich der vollständigen Anforderungen an Gaschromatographen als eichfähige Meßgeräte wird auf die Veröffentlichung in gwf Gas-Erdgas /4/ verwiesen. An dieser Stelle soll (mit der freundlichen Genehmigung des betroffenen Antragstellers) auf einige Besonderheiten der Anforderungen und deren Anwendung bei einer Zulassungsprüfung eingegangen werden.

### **Interne Kalibriergase**

Gaschromatographen sind relativ messende Geräte. Sie müssen sich daher in regelmäßigen Abständen selbsttätig mit Hilfe eines internen Kalibriergases justieren. Das interne Kalibriergas ist für die Eichgültigkeitsdauer Bestandteil des Brennwertmeßgerätes; dies bedeutet, daß während dieser Zeit ausreichend Kalibriergas von unveränderter Beschaffenheit vorhanden sein muß.

Der Hersteller des Meßgerätes kann ein für den vorgesehenen Einsatzbereich geeignetes Gasgemisch auswählen; die Zusammensetzung ist durch ein amtliches Zertifikat nachzuweisen. Der Taupunkt des internen Kalibriergases muß so tief liegen, daß eine Entmischung, auch bei Transporten, auszuschließen ist.

### **Trägergase**

Die benötigten Trägergase, in der Regel Helium und Stickstoff, dürfen keine Verunreinigungen enthalten, die das Meßergebnis verfälschen. Die Reinheit des Trägergases ist nachzuweisen. Eine einfache Möglichkeit für diesen Nachweis könnte es sein, jede neue Trägergasflasche zunächst über einen zusätzlichen Probengaseingang an den Gaschromatographen anzuschließen. Werden bei der Analyse des Trägergases durch den Gaschromatographen keine Komponenten gefunden, so dürfte der Reinheitsnachweis mit hinreichender Sicherheit erbracht sein. Das Auswechseln der Trägergasflaschen muß ohne Verletzung von eichamtlichen Sicherungstempeln als Wartung durchgeführt werden können.



## Einige Beispiele aus der Zulassungsprüfung

Bei Zulassungsprüfungen an Geräten, die zunächst für allgemeine Zwecke entwickelt worden sind, dann aber als eichpflichtige Meßgeräte eingesetzt werden sollen, entstehen schon allein dadurch, daß meßwichtige Teile (die bei einem geeichten Gerät verschließend gesichert werden müssen) sich in einem Gehäuse mit wartungsbedürftigen Teilen (Beispiel: Filter) befinden. Die gleiche Problematik ergibt sich bei der Steuerung von Meßgeräten durch einen Prozessor. Wird - wie im vorliegenden Falle - ein Gaschromatograph durch einen Prozessor gesteuert, so verläuft die notwendige (gedachte) Trennlinie zwischen dem für den Benutzer im Betrieb notwendigen Gerätefunktionen und den nach einer Eichung "verbotenen" Bereichen quer durch den Prozessor, die Speicher und die Bedientastatur. Zur Erläuterung werden nachstehend für einen Prozeßgaschromatographen Beispiele für nach der Eichung "erlaubte" und "verbotene" Bereiche und Funktionen aufgezählt

erlaubt

verboten

---

start  
stop  
selbsttätige Kalibrierung  
Chromatogrammausgabe  
Meßwertausgabe  
Lesen der Konstantenspeicher  
Lesen der Programmspeicher

Eingaben in Konstantenspeicher  
Auswerteprogramm

Die Bedientastatur (Folientastatur) des untersuchten Gaschromatographen war ursprünglich mit Anschluß über Kabel und Stecker abnehmbar ausgeführt. Bei der Prüfung auf elektromagnetische Verträglichkeit zeigte diese Anordnung erhebliche Schwächen, insbesondere bei den Prüfungen mit elektrostatischen Entladungen. Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich bei Entladungen auf andere Teile des gesamten Gerätegestelles. Als Abhilfe wurden alle Geräteteile an den gefährdeten Stellen mit Erdungen versehen, Türscharniere mit Erdungsbändern überbrückt und die Bedientastatur fest in das Rechnergehäuse eingebaut. Zusätzlich wurden die Magnetventile der Gasaufschaltung mit Entstörgliedern versehen.

Der feste Einbau der Bedientastatur hat als Nebeneffekt den Vorteil, daß jetzt die erforderliche Trennung der Funktionen durch eine Teilabdeckung der Tastatur und Anbringen einer Hilfstastatur für die erlaubten Funktionen technisch einfacher realisiert werden konnte.

### Chromatogramm

Zur Beurteilung eines Gaschromatographen ist die Kontrolle des Trennverhaltens der Säulen und der Funktion der Detektoren anhand eines Chromatogrammes unabdingbar. Zur festen Ausrüstung eines Gaschromatographen als Brennwertmeßgerät wird daher ein geeigneter Linienschreiber gehören.

## **Schnittstellen**

Für die Ausgabe der Meßwerte an den Protokolldrucker und den Anschluß weiterer Zusatzeinrichtungen wie Brennwertmengennumwerter, Datenfernübertragungen usw. werden geeignete Schnittstellen benötigt. Alle Schnittstellen müssen rückwirkungsfrei sein; das bedeutet, daß angeschlossene Geräte weder physikalisch (Fremdspannungen, Kurzschluß) noch logisch (Befehlseingabe) das Meßgerät beeinflussen dürfen. Bei analogen Meßwertausgängen genügt zur Sicherung der Rückwirkungsfreiheit ein Trennverstärker. Schwieriger sind digitale Schnittstellen zu entkoppeln. Zwar läßt sich die physikalische Rückwirkung durch Optokoppler zur galvanischen Trennung unterbinden. Anders sieht es für die Datenübertragung aus. Die Überprüfung einer eventuellen Beeinflußbarkeit des Meßgerätes durch Befehle von außen erfordert einen hohen Aufwand. In der Regel ist ein Rechner mit einem auf das Übertragungsprotokoll der zu prüfenden Schnittstelle abgestimmten Prüfprogramm erforderlich. Außerdem ist bei Schnittstellen zur Verwendung im geschäftlichen Verkehr die Sicherheit der Datenübertragung zu prüfen.

Aufwendige Prüfungen sind auch teuer. Daher wäre es im allgemeinen Interesse, wenn sich Hersteller und Betreiber von Gasmeßgeräten auf einige wenige, untereinander dann "steckerkompatible" Schnittstellen einigen könnten. Bei den Analogschnittstellen ist dies praktisch gelungen, darum sollte auch für digitale Schnittstellen eine Lösung möglich sein.

## **Innere und äußere Dichtheit**

Bei Gasmeßgeräten ist die äußere Dichtheit, besonders wenn es sich ausschließlich um ruhende Dichtungen handelt, kein Problem. Die innere Dichtheit ist dagegen im allgemeinen nur sehr schwierig zu prüfen. Bei einem Gaschromatographen betrifft dies zum Beispiel die an der Gasaufschaltung (Kalibriergas, Trägergas und Betriebsgas) beteiligten Ventile. Die bei Gaskalorimetern vorgeschriebene Doppelabsperrung mit jeweils dazwischenliegender Entlüftung muß bei einem Gaschromatographen sehr überlegt angewendet werden. Die beim "double bloc and bleed"-System entstehenden Toträume zwischen den Ventilen müssen nämlich zur Vermeidung von Meßwertverfälschungen gut gespült werden, was insbesondere beim internen Kalibriergas den Verbrauch deutlich erhöht. Zusätzlich sind zum Nachweis der inneren Dichtheit in Zusammenarbeit mit dem Hersteller des Gaschromatographen Prüfverfahren für die innere Dichtheit zu entwickeln, mit denen trotz der technischen Vorkehrungen aufgetretene Leckagen entdeckt werden können. Diese Prüfungen sind dann Bestandteil der vorzuschreibenden Wartungsarbeiten durch den Betreiber des Meßgerätes während der Eichgültigkeitsdauer.

## **Eichtechnische Prüfung**

Wichtiger Bestandteil einer Zulassungsprüfung ist die Festlegung der Art und des Umfanges der eichtechnischen Prüfung. Oberster Grundsatz sollte es sein, dem Prüfer ein möglichst einfaches und sicheres Prüfverfahren an die Hand zu geben. In Anlehnung an das von der Eichung von Gaskalorimetern her bekannte Verfahren, Kalibriergase mit amtlich bestätigten Brennwerten für die Prüfung zu benutzen, werden auch bei Prozeßgaschromatographen als Brennwertmeßgeräte geeignete Kalibriergase verwendet werden müssen. Dabei kann man sich natürlich auf das schon erwähnte interne Kalibriergas stützen, das dann während der Eichgültigkeitsdauer Bestandteil des Brennwertmeßgerätes ist. Außerdem wird es erforderlich sein, mit einem (oder mehreren) weiteren, "externen" Kalibriergas(en) geeigneter - das heißt hier, auf die mittlere Zusammensetzung des Betriebsgases abgestimmter Zusammensetzung - eine Prüfung durchzuführen. Wenn möglich sollte dieses Kalibriergas nicht nur hinsichtlich des Brennwertes, sondern auch hinsichtlich der Dichte amtlich zertifiziert sein. Dann wäre auch für die angestrebte Verwendung des Gaschromatographen als Dichtemeßgerät kein zusätzliches Kalibriergas erforderlich.

## **Dauerversuch**

Parallel zu den Untersuchungen in der PTB wurde mit Unterstützung der Ruhrgas AG /5/ in der Station Werne mit einem dem Zulassungsmuster der PTB gleichen Gerät ein Dauerversuch unternommen. Der Versuch begann am 04.08.1987. Als internes Kalibriergas diente ein von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung zertifiziertes 16-Komponenten-Gemisch /6/. Bis zum Ende des Tests am 30.11.1987 wurde der Gaschromatograph mit unterschiedlichen Gasqualitäten, wie sie in der Station Werne anstehen, betrieben. Während dieser Zeit war das Gerät durch die PTB verschließend gesichert. Bei Versuchsende zeigte sich, daß die für das interne Kalibriergas vor und nach dem Dauerversuch ausgegebenen Chromatogramme keine erkennbaren Unterschiede hinsichtlich des Trennverhaltens aufwiesen (Bild 1). Nach diesem Ergebnis - und gestützt auf andere Erfahrungen aus dem Prüfverfahren in der PTB - darf erwartet werden, daß ein Gaschromatograph dieser Art während der vorgeschriebenen Eichgültigkeitsdauer von einem Jahr die festgelegten Anforderungen einhält.

## **Ausblick**

Im Verlauf des Zulassungsverfahrens für den Gaschromatographen konnten viele meßtechnische Fragen geklärt werden. Es verblieben einige Probleme in bezug auf die Funktionsfehlersicherheit und -erkennbarkeit und die digitale Schnittstelle zum Anschluß des Protokolldruckers. Es erscheint, da es sich überwiegend um Software-Probleme handelt, durchaus möglich, die letzten Hindernisse für eine Zulassung des Prozeßgaschromatographen als Brennwertmeßgerät zu überwinden.

- /1/ Eichordnung. Anl. 7. Deutscher Eichverlag Braunschweig
- /2/ Eichordnung, Anl. 7, Abschn. 6. Entwurf Mai 1987
- /3/ PTB-Anforderungen 7.61: Meßgeräte für Gas (Brennwertmeßgeräte). Entwurf Mai 1987
- /4/ W. Niedung: Chromatographische Brennwert-/Heizwert-Ermittlung von Gasen - Anforderungen an Gaschromatographen als eichfähige Meßgeräte. gwf-gas/erdgas 129 (1988) Nr. 1, S. 9/12
- /5/ L. Below: Brennwertermittlung mit Hilfe der Gaschromatographie. 67. PTB-Seminar, 10./11.12.1987, Braunschweig
- /6/ W. Karl: Kalibriergase für die Verwendung an Gaschromatographen als eichfähige Brennwertmeßgeräte. 67. PTB-Seminar, 10./11.12.1987, Braunschweig

30.11.87

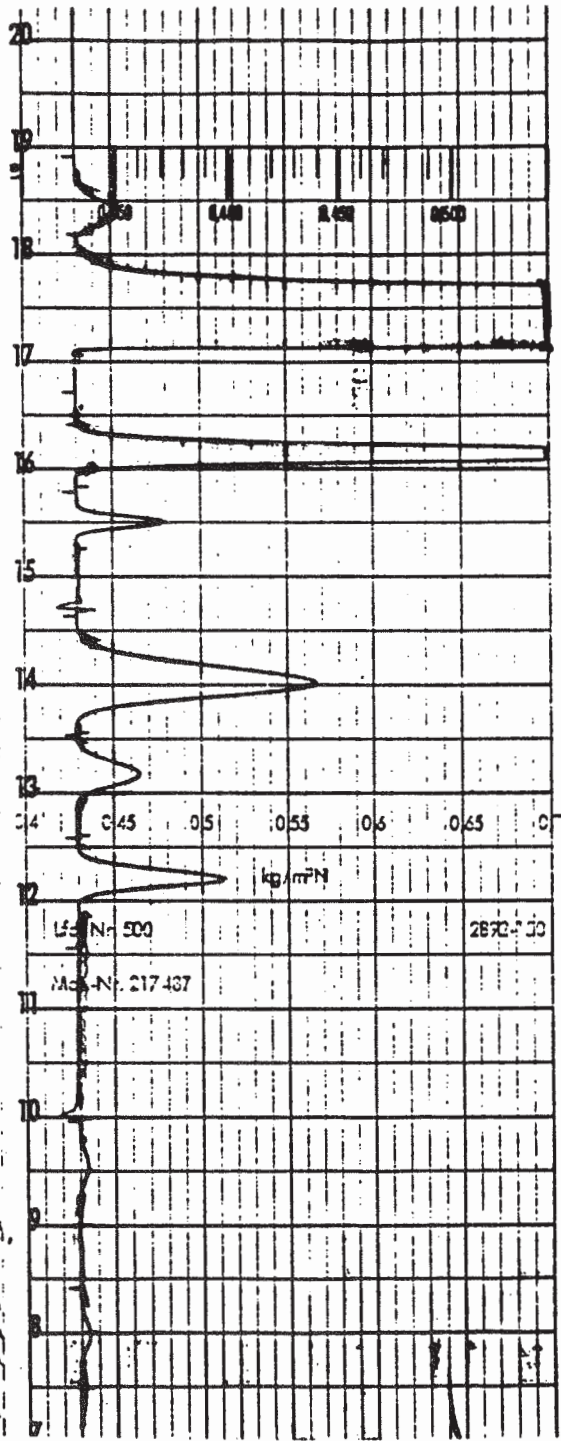
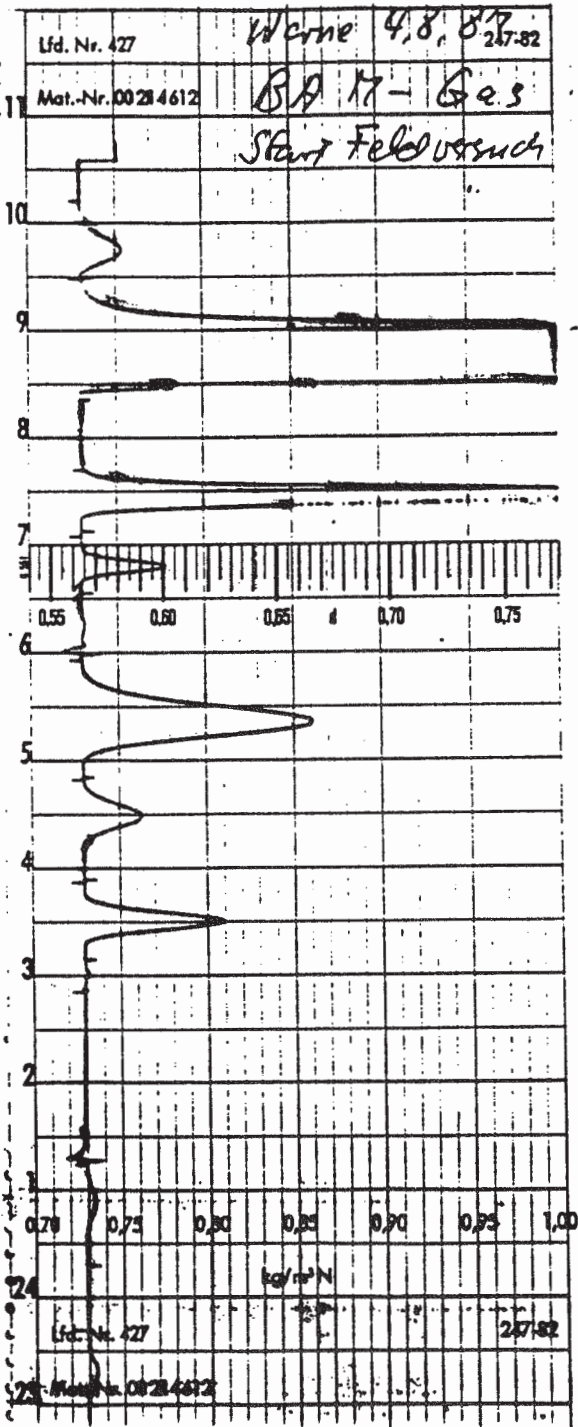


Bild 1      Chromatogramme    Beginn    und    Ende    Dauerversuch  
in    Werne



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Gasaufbereitung von L- und H- Gasen gemäß DVGW G 260**

W. Holschumacher, BEB Erdgas und Erdöl GmbH,  
Hannover

Die BEB Erdgas und Erdöl GmbH betreibt in Norddeutschland ein ca. 3 000 km langes Hochdruck-Fernleitungssystem zur Versorgung des nord-/westdeutschen Raumes mit Erdgas. Das Gasaufkommen stammt aus der inländischen Produktion und aus Importen.

Die nachstehend genannten Erdgasfelder, Aufbereitungsanlagen und Speicher stehen häufig im Eigentum mehrerer Konsortialpartner. Dies gilt auch für Teile des von BEB betriebenen Versorgungssystems.

#### **Erdgasaufkommen**

Die Bundesrepublik Deutschland hatte im Jahr 1986 einen Erdgasverbrauch von rund 53 Mrd m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>, Normvolumen). Neben den Importen aus Holland, aus der dänischen und norwegischen Nordsee und aus der UdSSR wurde dieser Bedarf zu rund 26 %, entsprechend 14 Mrd m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>) aus deutschen Erdgasfeldern gedeckt.

Über das von BEB betriebene norddeutsche Versorgungssystem wurden insgesamt ca. 14 Mrd m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>) abgesetzt, davon stammen 61 % aus der deutschen Produktion (Bild 1). Etwa 65 % der Mengen wurden an Ferngasgesellschaften, 21 % an kommunale Verteiler, der Rest an Industrieunternehmen und Kraftwerke geliefert. Die restlichen in Norddeutschland produzierten Mengen wurden im wesentlichen über das Ferngasnetz der Erdgas Verkaufs-Gesellschaft mbH Münster verteilt /3/.

Im Gegensatz zu den großen ausländischen Erdgas-Vorkommen, wie Groningen in den Niederlanden oder Urengoy in der UdSSR, wird die deutsche Produktion aus einer Vielzahl - rund hundert - mittleren und kleineren Gasfeldern mit mehr als 160 geologisch abgetrennten Lagerstätten gewonnen. Diese Felder wurden - bis auf die relativ kleinen Vorkommen im Molassegebiet der Voralpen und im Rheintalgraben - ausschließlich im norddeutschen Becken exploriert. Die räumliche Verteilung reicht dabei von der Nordsee bis an die Mittelgebirge und von der innerdeutschen bis zur holländischen Grenze.

Der wesentliche Teil der Funde wurde in den Formationen Buntsandstein, Zechstein, dem Rotliegenden und, in bis jetzt geringem Umfang, im Karbon gemacht. Sie sind sowohl in ihrer Teufenlage (und der in der Regel damit zusammenhängenden Förderkapazität bzw. Möglichkeit zur flexiblen Inanspruchnahme) als auch in ihrer Gasqualität außerordentlich unterschiedlich.

Neben Methan enthält das produzierte Erdgas eine Vielzahl von gesättigten höheren Kohlenwasserstoffen (in geringen Konzentrationen), Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und kleine Anteile anderer Gase.

Rund die Hälfte aller deutschen Vorräte besteht aus sogenannten Sauergasen, die bis zu 28 % Schwefelwasserstoff und bis zu 50 % Kohlenstoffdioxid enthalten können, und die im wesentlichen aus Zechstein-Lagerstätten stammen. Daneben werden auch Funde mit bis zu 80 % Stickstoffgehalt produziert /1/.

Bild 2 zeigt die Rohgasqualitäten der wesentlichen Vorkommen und die gemäß DVGW-Richtlinie G 260 /6/ zulässigen Grenzen in der öffentlichen Gasversorgung.

### **Aufbereitung**

Schwefelwasserstoffhaltige Gase sind für die Verteilung ungeeignet. Sie werden daher in Sauergasreinigungsanlagen vom Schwefelwasserstoff und ggf. vom überschüssigen Kohlenstoffdioxid befreit. In der von BEB für das Konsortium BEB/Mobiloil betriebenen Anlage Großenkneten können täglich bis zu 21 Mio m<sup>3</sup> (V<sub>n</sub>) Rohgas verarbeitet werden. Der dabei ausgewaschene Schwefelwasserstoff wird in Claus-Anlagen mit einer Kapazität bis zu 2 100 t/Tag zu elementarem Reinstschwefel umgesetzt /7/.

Das gereinigte Gas steht bei der bisher angewandten Totalwäsche (H<sub>2</sub>S- und CO<sub>2</sub>-Entfernung) in H-Qualität (gem. G 260) zur Verfügung und wird bei Bedarf mit Stickstoff oder durch Vermischung mit niederkalorigem Gas auf L-Qualität konditioniert.

Aufgrund der prozeßbedingten Inflexibilität - insbesondere der Claus-Anlagen - und wegen ihres kostspieligen Betriebes erfordern Reinigungsanlagen und Sauergasfelder eine außerordentlich hohe Auslastung /4/.

Neben der vorstehend beschriebenen Anlage betreibt BEB im Feld Wustrow die Gasreinigungs-Anlage Clenze, mit der das stickstoffhaltige Rohgas in einer Tieftemperatur-Trennung auf Verteilungsqualität aufbereitet wird /9/.

Nach der Aufbereitung stehen die Rohgase in der in Bild 3 gezeigten Gasbeschaffenheit für die Verteilung zur Verfügung. Dargestellt sind auch die wichtigsten Importgasqualitäten, die bei der Herstellung von Mischgasen ebenfalls zu berücksichtigen sind.



### **H-/L-Gasverteilungsnetz**

Vor fast 30 Jahren begann die großräumige Entwicklung der deutschen Erdgasversorgung auf der Grundlage der Importe aus dem riesigen niederländischen Erdgasfeld Groningen. Um die damals vergleichsweise geringen deutschen Produktionsmengen vermarkten zu können, waren die deutschen Produzenten gezwungen, trotz abweichender Feldequalitäten eine mit Holland-Gas vergleichbare Verteilungsqualität herzustellen, die bis heute als Nennwert des Wobbeindex für L-Gas gültig ist.

Mit Beginn der Nordseeimporte in H-Gas-Qualität ergab sich jedoch die Möglichkeit, auch H-Gase aus der deutschen Produktion einer unkonditionierten Vermarktung zuzuführen. Dazu wurde das Verteilungssystem im Jahr 1977 in je ein separates H-Gas- und L-Gas-Netz aufgeteilt (Bild 4) /2/.

Das insbesondere in der Gasreinigungsanlage Großenkneten mit erheblichen Kapazitäten zur Verfügung stehende H-Gas wird seitdem je nach Bedarf sowohl unkonditioniert dem H-Gas-Netz als auch konditioniert dem L-Gas-Netz zugeführt. Die vorhandenen Felder wurden - soweit aus der geografischen Lage möglich - an das jeweils qualitätsgerechte Netz angeschlossen. Insbesondere kleinere Aufkommen, z. B. bei der Erdölproduktion anfallendes, hochkaloriges Gas, konnten jedoch nur an die nächstgelegene Leitung angeschlossen werden, da längere Leitungswege aus wirtschaftlichen Gründen nicht zu vertreten waren. Daneben werden erfreulicherweise immer wieder neue Felder exploriert, die innerhalb oder in der Nähe eines für H- oder L-Qualität entwickelten Versorgungssystems liegen und auch bei abweichender Gasbeschaffenheit in dieses eingespeist werden müssen.

Diese Gase müssen auch in Zukunft unter Berücksichtigung der zulässigen Qualitätstoleranzen und der jeweils herrschenden Flußverhältnisse zugemischt werden. Damit ergeben sich zwangsläufig Restriktionen bei der Inanspruchnahme dieser Aufkommen und Einschränkungen bei ihrer Nutzung für die Mengen- und Spitzenbereitstellung.

### **Flexibilität**

Bei der Nutzung von Aufkommen spielt ihre Flexibilität eine entscheidende Rolle. Ältere Erdgasfunde und Importe, wie Holland-Gas und einige norddeutsche SüBgasfelder (z. B. das größte deutsche Feld Hengstlage im Buntsandstein) zeichnen sich in der Regel durch hohe Flexibilitäten aus, d. h. jahreszeitliche und kurzfristige Marktschwankungen können durch entsprechende Mehr- oder Minderentnahmen aus diesen Aufkommen ausgeglichen werden.

Die natürliche Erschöpfung der älteren Felder, steigender Marktbedarf, die Ausweitung der Importe in H-Gas-Qualität sowie die Exploration neuer - zumeist kleinerer Felder - führten jedoch zu gravierenden Änderungen der Aufkommens-Verhältnisse.

Technische und wirtschaftliche Restriktionen zwingen zu einer kontinuierlichen Inanspruchnahme, z. B. der über weite Entfernungen antransportierten Importe aus der UdSSR oder der mit außerordentlich hohen Investitionen errichteten Offshore-Produktionseinrichtungen in der Nordsee. Dies gilt aber gleichermaßen für das in Reinigungsanlagen behandelte Erdgas aus deutschen Aufkommen.

Daneben hat das Aufsuchen neuer Lagerstätten zu einem Vorstoß in immer größere Tiefen geführt. Bei diesen im Karbon und Rotliegenden aufgefundenen norddeutschen Feldern erfordern geringe Bohrungskapazitäten und Temperaturprobleme ebenfalls eine weitgehend gleichmäßige Produktion (Bohrlochkopftemperaturen können z. B. mengenabhängig bis zu 100 °C schwanken). Nur bei einem kontinuierlichen Entnahmebetrieb können sie einen mengenmäßig bedeutenden Beitrag zur deutschen Erdgasversorgung leisten /1/.

### Speicher

Als Folge des relativ geringen Industrieanteils im Markt - der sich zudem noch auf das H-Gas-System konzentriert - und des gestiegenen Heizgasbedarfs, treten im norddeutschen Versorgungssystem außerordentlich starke Absatzschwankungen auf (Bild 5).

Das Sommer-/Winterverhältnis (Tagesmenge) beträgt ca. 1:6 mit einem überlagerten Tag-/Nachtverhältnis (Stundenmenge) bis zu 1:4. Das Gesamt-System muß in der Lage sein, eine stündliche Schwankung von ca. 1:10 zu bewältigen. Daneben ist zu berücksichtigen, daß die angeschlossenen Ferngasgesellschaften eine eigene Aufkommensoptimierung betreiben, die zu unerwartet hohen, von der Außentemperatur völlig unabhängigen Bezügen führen können. Die Produktion bzw. das Gasaufkommen insgesamt muß daher zu jedem Zeitpunkt die abgeforderten Gasmengen in voller vertraglicher Höhe bereitstellen, aber auch auf ca. 10 % der maximalen Kapazität reduziert werden können.

Die Diskrepanz zwischen Aufkommens- und Bedarfsauslastung ist auch nach einer optimalen Nutzung aller verfügbaren technischen und vertraglichen Flexibilitäten der inländischen Aufkommen und der Importmengen nur durch den Einsatz leistungsstarker Speicher zu bewältigen.

Zu diesem Zweck wird der Untergrundspeicher Dötlingen mit einem nutzbaren Arbeitsgasvolumen von mehr als 1 Mrd m<sup>3</sup> bei einer Einlagerungs- und Entnahmekapazität bis zu je 500 000 m<sup>3</sup>/h (V<sub>n</sub>) vorzugsweise zur Abdeckung saisonaler Bedarfsschwankungen verwendet (Bild 6) /8/.

Kavernen werden konventionell für die Bewältigung kurzfristiger Laständerungen (Werktag/Wochenende, Tag/Nacht) - insbesondere im Winter - eingesetzt. Die von BEB genutzten Kavernen in der Anlage Nüttermoor der Energieversorgung Weser-Ems (EWE) /5/ erfüllen dagegen je nach Bedarf sehr unterschiedliche Aufgaben:

- Abpufferung des Netzes (Vergrößerungen des Puffervolumens)
- Stand-by bei kurzfristigen Importstörungen
- Einlagerung von Aufkommensüberschüssen (z. B. Wochenenden)
- kurzzeitige Spitzenabdeckung
- Steuerung der Gasbeschaffenheit

Diese Anforderungen führen dazu, daß die Nutzung der Kavernen nicht wie üblich mit saisonaler Häufung, sondern nahezu ausschließlich nach den Erfordernissen der Netzsteuerung erfolgt. Dabei kann sogar die Einlagerung in den Untergrundspeicher Dötlingen - bei entsprechenden Netz- und Aufkommensverhältnissen - durch gleichzeitige Auslagerung aus den Kavernen wirtschaftlich optimiert werden (Bild 7).

### **Lastverteilung**

Angesichts der vorstehend beschriebenen Aufkommens- und Absatzsituation erhält die exakte Steuerung des gesamten Erdgasversorgungssystems eine immer weiter steigende Bedeutung.

Neben den bekannten und schon früher beschriebenen Steuerungszielen (s. /2/), nämlich der

- Sicherheit der Versorgung
- Einhaltung der zulässigen Gasbeschaffenheit
- Einhaltung anderer vertraglicher Begrenzungen

sind im norddeutschen Versorgungssystem weitere Aufgaben im Interesse einer auch langfristig sicheren und wirtschaftlichen Versorgung zu erfüllen, dazu gehören im wesentlichen

- optimale (u. U. minimale) Beanspruchung der flexiblen Erdgasfelder
- maximale Auslastung inflexibler und wirtschaftlich gefährdeter Aufkommen
- Minimierung von Einkaufskosten
- optimale und wirtschaftliche Nutzung von Ein- und Auslagerungskapazitäten bei Speichern
- wirtschaftliche Nutzung der Leitungsverdichter unter Berücksichtigung der Puffermöglichkeiten im System
- gesteuerte Mengenentnahme aus den konsortialen Feldern unter Berücksichtigung der Partnerinteressen

Die Erfüllung dieser Aufgaben erfolgt unter Anwendung eines Systems miteinander korrespondierender Regelkreise, mit deren Hilfe mögliche Auswirkungen von Marktschwankungen oder Aufkommensänderungen auf die o. g. Zielsetzungen in einem kontinuierlichen "Trial-and-Error"-Verfahren minimiert bzw. kontrolliert werden (Bild 8).

## Gasbeschaffenheit

Bereits bei den Steuerungsvorgaben für die einzelnen Aufkommen werden die erforderlichen Mischungsverhältnisse zur Einstellung einer mittleren Qualität jeweils im H- oder L-System berücksichtigt. Die tatsächliche Steuerung erfolgt gemäß den aktuellen Erfordernissen des jeweiligen Netzes in den Einspeisestationen. Dort stehen bereits vorgemischte Gasmengen aus Feldern oder Feldesgruppen mit einer für jeden Einspeisepunkt gültigen Schwankungsbreite der Gasbeschaffenheit zur Verfügung.

Änderungen der stündlichen Raten dieser Einspeisungen werden so vorgenommen, daß, in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit, Gase abweichender Qualität zeitgerecht an den nachfolgenden Mischpunkten eintreffen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht rückwirkungsfrei, da sich die Beschaffenheit des eingespeisten Gases bei stärkeren Änderungen abhängig von der Zahl der zu- und abgeschalteten Gassonden oder Felder ändern kann.

Darüber hinaus wird das Eintreffen von Qualitätsfronten in Übergabestationen erst nach Ablauf meßtechnisch bedingter Verzögerungszeiten erkannt. Bei hohen Fließgeschwindigkeiten kann dies dazu führen, daß die abweichende Qualität bereits erhebliche Strecken in der nachgeschalteten Leitung zurückgelegt hat.

Völlig unvermeidlich werden Qualitätsschwankungen, wenn einzelne Mischkomponenten mit hohen Anteilen und stark vom Mittelwert abweichender Qualität gänzlich ausfallen. Dies gilt im H-Gas-System z. B. für einen Ausfall der hochkalorigen Komponente Nordseegas, der nur unvollkommen durch den Einsatz der Kavernen abgemildert werden kann (Bild 9).

Im L-Gas-System ergeben sich zusätzliche Steuerungsaufgaben durch die Entwicklung der neuen Felder im Raum Nordhannover (Söhlingen, Taaken, Mulmshorn u. v. a.) deren Einspeisungen verstärkt zu Änderungen der bisher eindeutigen Flußverhältnisse im L-Gas-System führen (Bild 10).

Wesentliche Abschnitte werden künftig in Fließrichtungsumkehr, d. h. im Pendelbetrieb betrieben. Die sich daraus ergebenden Steuerungs- und meßtechnischen Probleme werden z. Zt. bearbeitet und dürften zu erheblichen Weiterentwicklungen EDV-gestützter Steuerungs- und Meßverfahren führen.

Bild 11 zeigt die Jahresganglinie der Wobbezahl des im Jahr 1986 verteilten Verbundgases (im Monat April ist ein Abfall der Wobbezahl durch streikbedingten Ausfall des Nordseegases zu erkennen, den entsprechenden Kaverneneinsatz zeigt Bild 7).

Abhängig von der Lage zu den einzelnen Mischpunkten ergeben sich jedoch für viele Kunden abweichende Kurven. Die trotz erheblicher Bemühungen unvermeidlichen Schwankungen haben zu keinen anwendungstechnischen Problemen geführt.

### Schlußbemerkung

Das von BEB betriebene norddeutsche Versorgungssystem ist bei all seiner Komplexität eine solide Basis der Erdgasversorgung des nord-/westdeutschen Raumes. Die technische Ausstattung, die verfügbaren Ressourcen und die angewandten Verfahren zu ihrer Nutzung gewährleisten auch in Zukunft eine sichere und wirtschaftliche Belieferung der angeschlossenen Verbraucher.

- /1/ H. Lübben  
Gegenwärtige Situation und künftige Perspektiven der deutschen Erdöl- und Erdgasgewinnung  
Erdöl-Erdgas Zeitschrift 103 (1987) S. 454-459
- /2/ Herbert Frischmuth und Werner Holschumacher  
Auswirkungen der Aufkommenssituation auf die Erdgasqualität in Norddeutschland  
gwf - gas/erdgas 122 (1981) S. 259-263
- /3/ K. Hesselbarth und R. Kersting  
Mischung und Steuerung von Gasströmen aus deutschen Erdgasfeldern  
OEL Zeitschrift für die Mineralölwirtschaft, Heft 5 (1977)
- /4/ G. Grotewold  
Waschprozesse für die Reinigung und Konditionierung von sauren Erdgasen  
gwf-gas/erdgas 123 (1982) S. 7-12
- /5/ H. Petersen  
Betriebliche und wirtschaftliche Erfahrungen bei der Untertagespeicherung von Hochdruckerdgas in Salzkavernen  
Erdöl-Erdgas Zeitschrift 96 (1980) S. 226-235
- /6/ DVGW-Arbeitsblatt G 260/I  
Technische Regeln für die Gasbeschaffenheit  
DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs, Ausgabe April 1983
- /7/ BEB informiert ... über die Erdgasaufbereitungsanlage Großkneten  
Firmendruckschrift, zu beziehen bei: BEB Erdgas und Erdöl GmbH, Abt. Öffentlichkeitsarbeit, Riethorst 12, 3000 Hannover 51
- /8/ BEB informiert ... über den Untergrundspeicher Dötlingen  
S. /7/
- /9/ H. Kaast und F. Schlemm  
Bau und Betrieb der Stickstoffentzugsanlage Clenze  
Erdöl-Erdgas Zeitschrift 93 (1977) S. 197-204

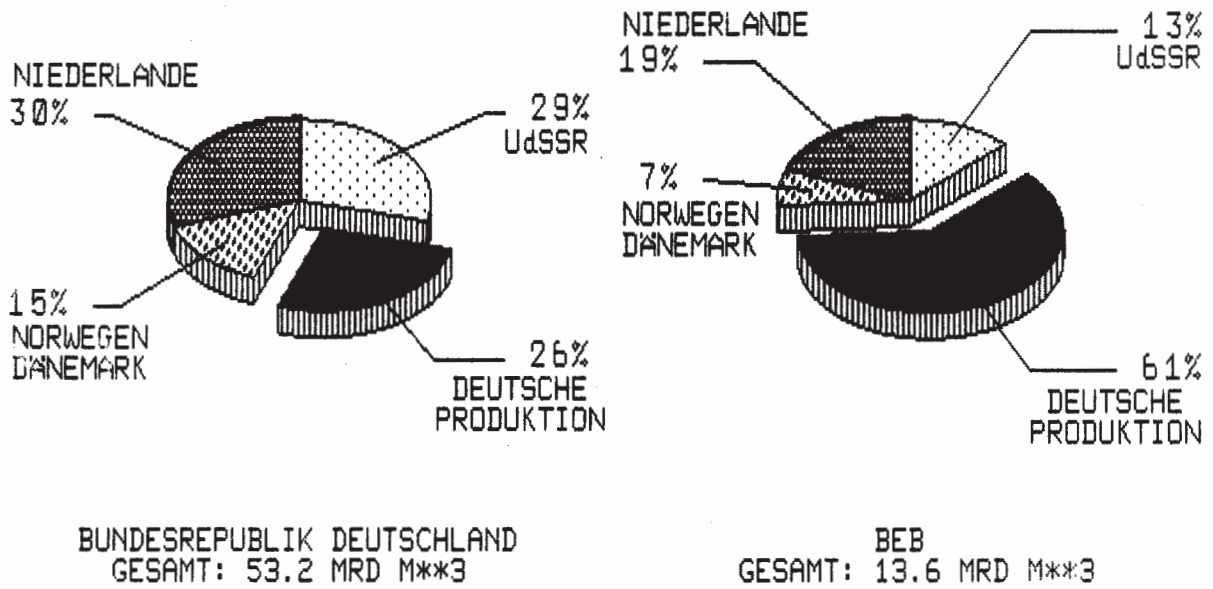


Bild 1 Erdgasbezugsquellen der Bundesrepublik Deutschland und der BEB im Jahr 1986

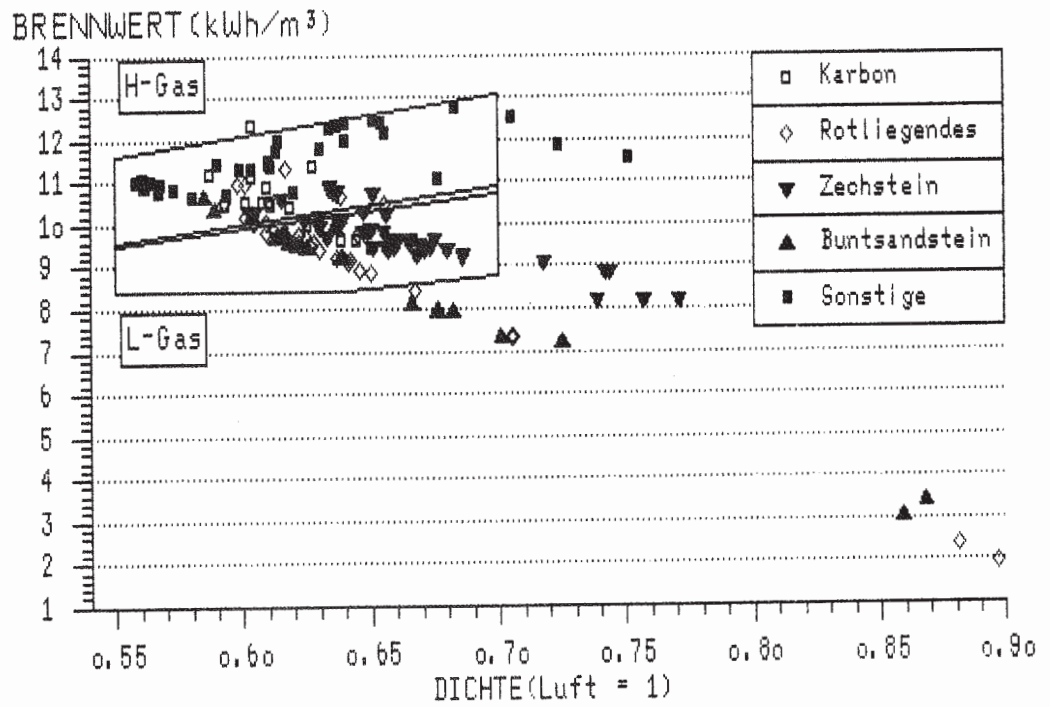


Bild 2 Gasbeschaffenheit der Rohgasqualitäten aus deutschen Erdgasfeldern. Bei Zechsteingasen wurde der H<sub>2</sub>S-Gehalt nicht berücksichtigt.

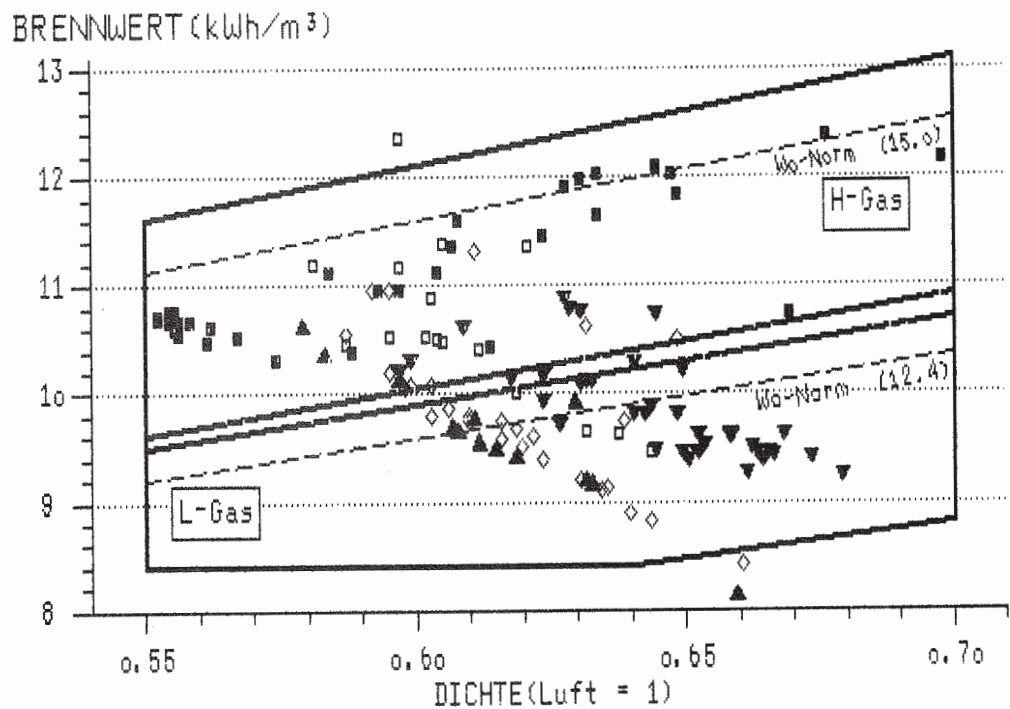


Bild 3 Gasbeschaffenheit der für die Verteilung zur Verfügung stehenden Basis-Aufkommen nach der Aufbereitung/Reinigung (Legende s. Bild 2)

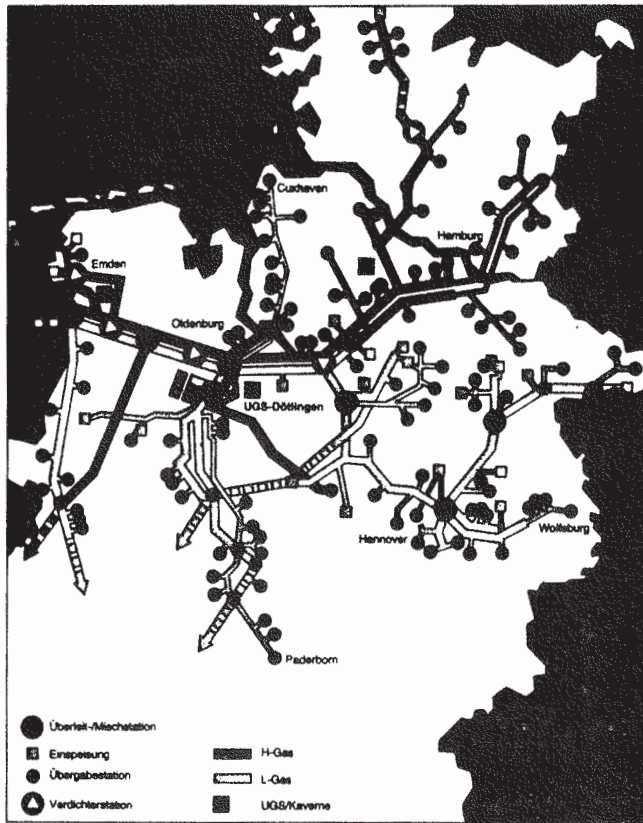


Bild 4 Norddeutsches Erdgasversorgungssystem

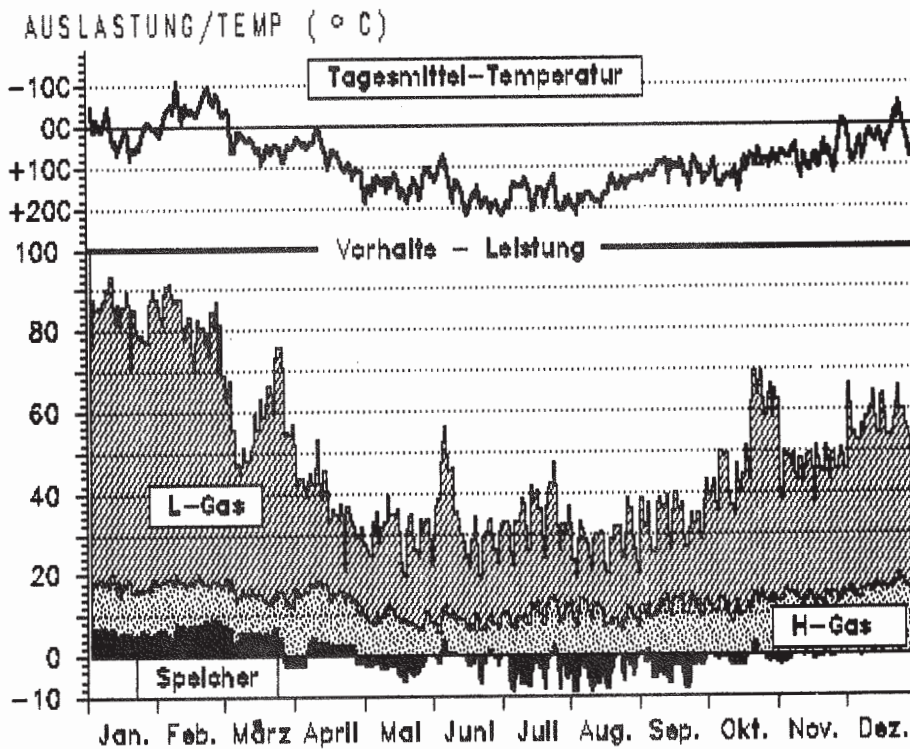


Bild 5 Jahresganglinie der Aufkommensauslastung 1986; Mittlere Tagestemperatur



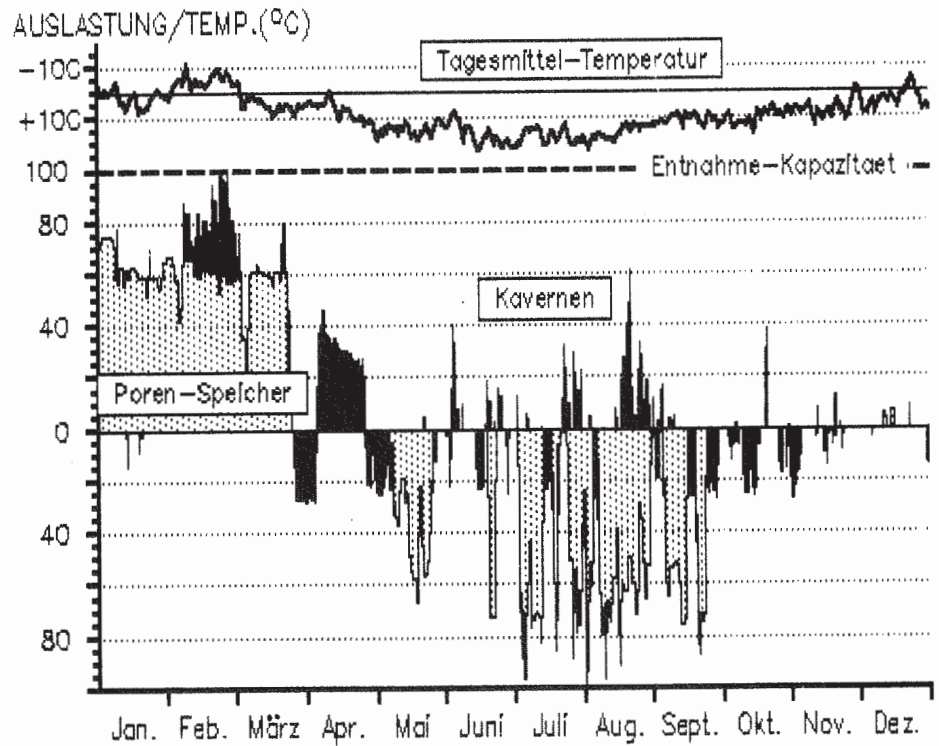


Bild 6 Jahresganglinie der Speicherbenutzung 1986; Mittlere Tagestemperatur

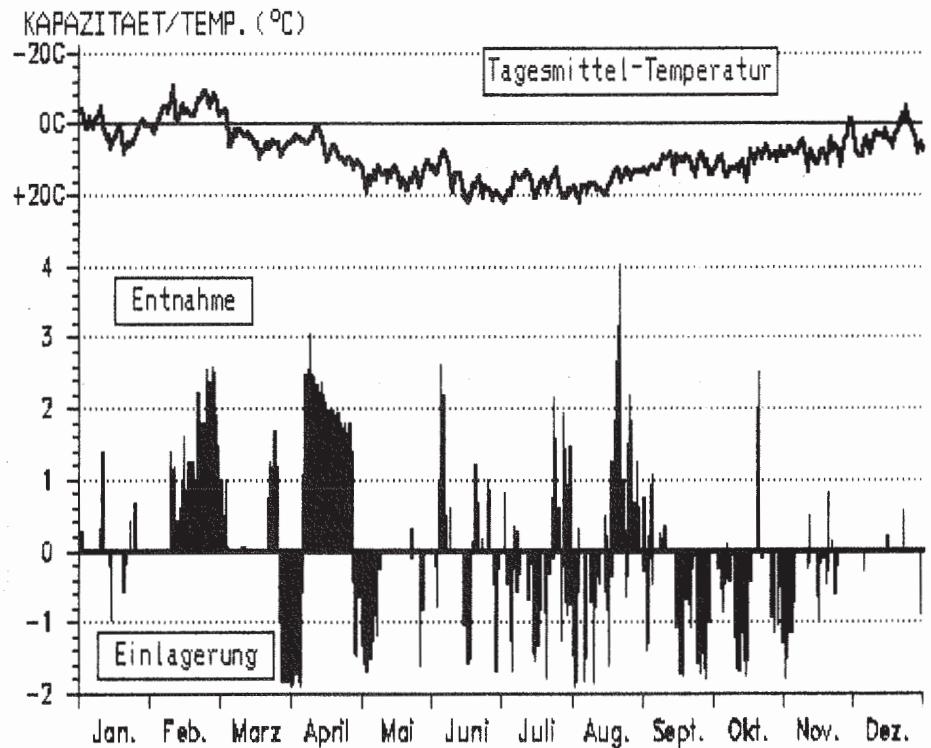


Bild 7 Jahresganglinie der Kavernennutzung 1986; Mittlere Tagestemperatur

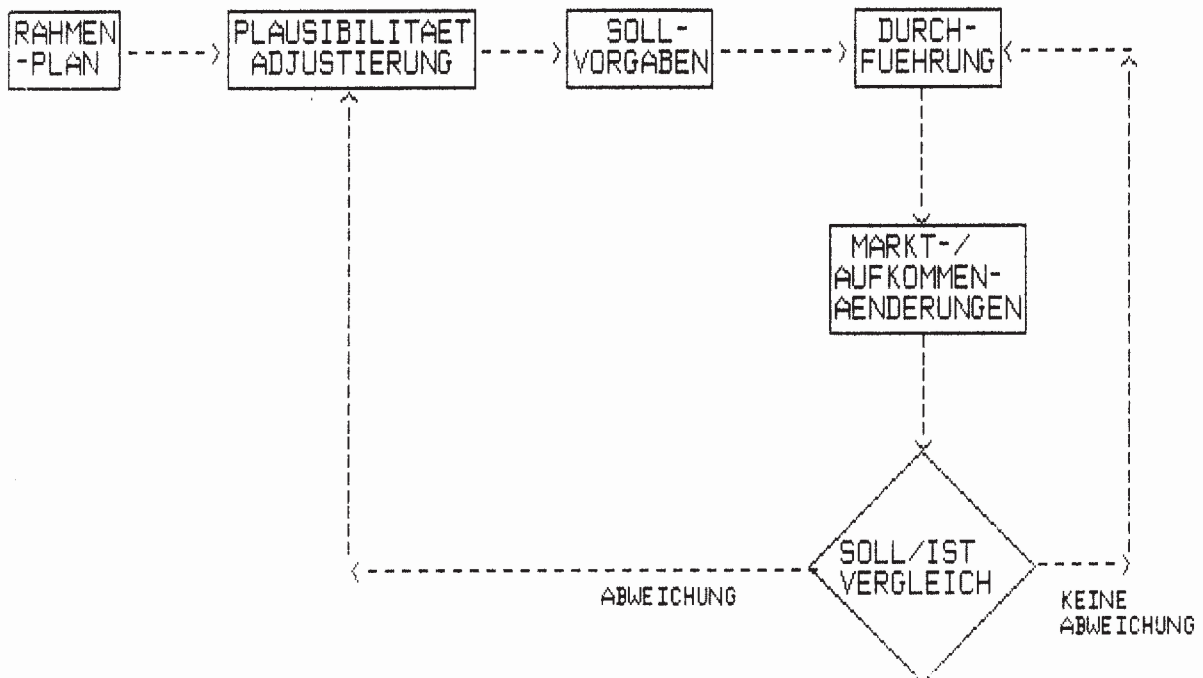


Bild 8 Regelkreise zur Gasmengensteuerung

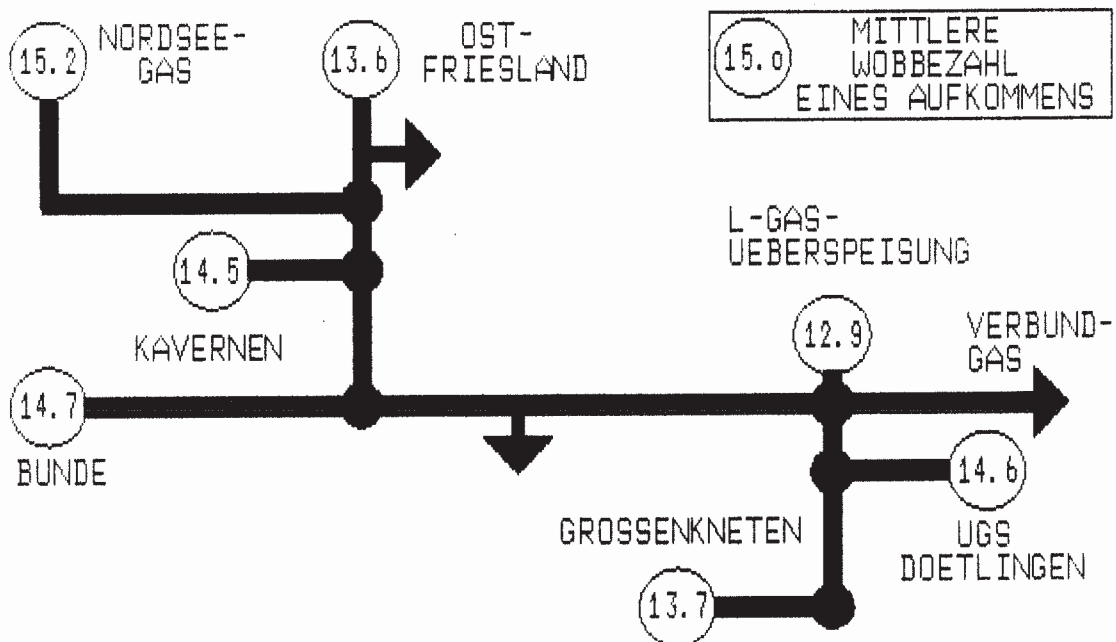


Bild 9 Mischvorgänge im H-Gas-System

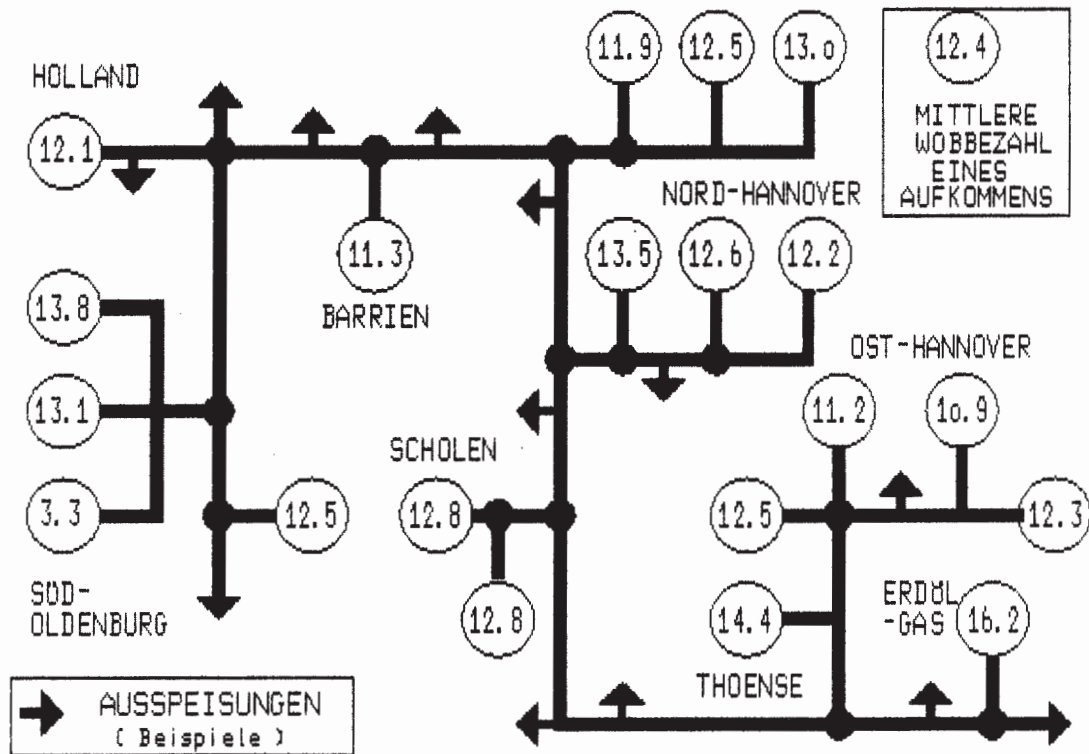


Bild 10 Mischvorgänge im L-Gas-System

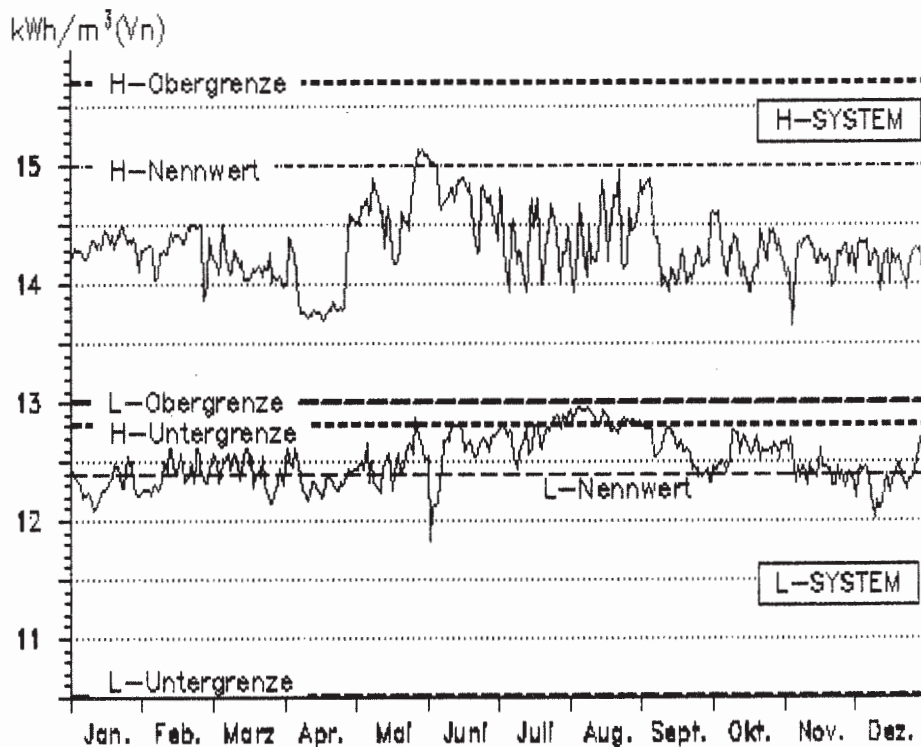


Bild 11 Gasbeschaffenheit im Norddeutschen H-Gas und L-Gas-System 1986 Wobbezahlgrenzen gem. DVGW-Arbeitsblatt G 260



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Erläuterungen zum DVGW-Arbeitsblatt G 685, Beiblatt 1**

W. Albach, Niedersächsisches Landesverwaltungsamt - Eichwesen -, Hannover

Die Thermische Gasabrechnung, d. h. die Berechnung der mit dem Gas gelieferten Energie anstelle des Gasvolumens, hat sich seit einer Reihe von Jahren weitgehend durchgesetzt. Im Beiblatt 1 zum DVGW-Arbeitsblatt G 685 geht es um Zusatzbedingungen für die Thermische Abrechnung von Brenngasen bei der Vermischung von Gasen unterschiedlicher Qualitäten in einem regionalen Netz. Sachlich gehört es selbstverständlich zum DVGW-Arbeitsblatt G 685 "Durchführung der thermischen Abrechnung von Gas", das in zweiter Auflage im April 1983 vom DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.) herausgegeben worden ist und in dem das praktische Verfahren und die näheren Bedingungen für die Thermische Gasabrechnung geregelt sind.

Zunächst eine Vorbemerkung: Die Beurteilung eichrechtlicher Vorschriften vom Gesetz bis hin zur Einflußnahme auf derartige Arbeitsblätter ist sehr differenziert und unterscheidet sich je nachdem, ob man durch sie begünstigt wird oder Nachteile erfährt, und sei es nur durch die Einschränkung eigener Handlungsfreiheit. Demzufolge sind auch die Erwartungen an die PTB oder die Eichbehörden von der persönlichen Einstellung und Betroffenheit überlagert. Mancher erwartet von geeichten Meßgeräten alles "ganz genau", andere halten sie eher für überflüssig. Der einzelne Abnehmer von Gasen möchte verständlicherweise nur das bezahlen - und natürlich nicht zu teuer, was er erhalten hat. Für die Lieferanten, also z. B. ein Versorgungsunternehmen, ist eher das gesamtwirtschaftliche Ergebnis von Bedeutung. Beide Interessen treffen sich darin, wo ein Übermaß an Genauigkeit oder gesetzlicher Regelung zu hohe Kosten verursacht.

Richtig verstandene Aufgabe des Eichwesens ist es daher, Einzelgerechtigkeit in solch einem Maße zu garantieren, das den vernünftigen Interessen der Partner ausgleichend dient und dabei nicht zu hohe Kosten bewirkt.

Diese Überlegung war auch die Rechtfertigung für die Ersatzmaßnahmen zur Thermischen Gasabrechnung nach dem Arbeitsblatt G 685.

Die Angabe der Energie setzt neben der Messung des Volumens und dem schon immer gemessenen Brennwert genau genommen auch die Kenntnis der Temperatur und des Drucks des gelieferten Gases voraus. Diese Größen können nicht zentral, aber mit vernünftigem Aufwand auch nur in wenigen Fällen direkt beim Abnehmer gemessen werden.

Die Forderung des Eichgesetzes, die Größen auch im Einzelfall zu messen, ist per se nicht unvernünftig, würde jedoch relativ hohe Kosten verursachen.

Die genannten Ersatzverfahren sind in Tabelle 1 gezeigt. Wesentliche Unterscheidungsgröße der Verfahren ist der am Gaszähler anstehende Effektivdruck. Anstelle seiner Messung können die Sollwerte der in der Nähe der Gaszähler vorhandenen Gasdruckregler als Berechnungsgrundlage verwendet werden.

Das Beiblatt 1, über das zu referieren ist, behandelt die besonderen Probleme, die entstehen, wenn in ein regionales Gasversorgungsnetz nacheinander oder gleichzeitig Gase mit unterschiedlichen Brennwerten so eingespeist werden, daß einzelne Abnehmer Gas mit zeitlich schwankendem Brennwert erhalten. Dies muß von der Versorgungsseite her im technischen Rahmen natürlich zulässig sein. Es geht daher um die Frage, welcher Brennwert bei der Thermischen Abrechnung für die betroffenen Abnehmer zugrunde zu legen ist und welche Abweichung vom tatsächlichen Brennwert dabei zu tolerieren ist.

Es entsteht in diesen Fällen eine vergleichbare Situation wie bei der Thermischen Abrechnung überhaupt: Das Verlangen, den Abnehmern in jedem Einzelfalle zeitlich zugeordnet mit enger Toleranz den Brennwert des tatsächlich gelieferten Gases in Rechnung zu stellen, steht im Gegensatz zu dem unverhältnismäßigen meßtechnischen Aufwand, der dazu notwendig wäre. Zunächst werden einige Möglichkeiten betrachtet, wie es zu unterschiedlichen Einspeisungen kommen kann.

1. Ein regionales, vermaschtes Netz wird ständig von zwei oder mehr Einspeisestellen mit Gasen unterschiedlicher Brennwerte versorgt.
2. Regionale Netze werden in der Regel mit einem einheitlichen Gas versorgt, im Störfall, oder bei Lieferausfall können aber Teile oder das ganze Netz auch mit anderen Gasen versorgt werden.
3. Ein regionales Netz wird nur von einer Stelle oder von mehreren äquivalenten Stellen gespeist, aber in der Leitung des Vorlieferanten haben sich durch unterschiedliche Einspeisung Zonen verschiedenen Brennwertes ausgebildet, die eine zeitlich und örtlich variierende Versorgung des regionalen Netzes nach sich ziehen.
4. Ein regionales Netz wird grundsätzlich an einer oder mehreren adäquaten Stellen mit einer Mischung von Gasen unterschiedlicher Beschaffenheit versorgt.

(Weitere Möglichkeiten sind denkbar, der Fall 4 ist am leichtesten beherrschbar.)

Allen Fällen ist gemeinsam, daß sich in dem regional vermaschten Netz Zonen mit Gasen der einen und der anderen Qualität befinden, deren Grenzlinie sich zeitlich undefiniert durch das Netz bewegt oder hin und her pendelt, solange es aus versorgungstechnischen Gründen nicht vertretbar ist, die Netzteile voneinander abzutrennen. Je stärker das Netz vermascht ist, umso undefinierter bewegt sich die Grenzzone und umso größere Vermischungsbereiche treten auf. Das bedeutet, daß in einem solchen regionalen Netz mindestens zeitweise und mindestens in Teilbereichen bezüglich der Gasqualität grundsätzlich undefinierte Verhältnisse herrschen.

Selbst wenn Druck- und Temperaturwerte dadurch nicht wesentlich beeinflußt werden, oder wenn beim Abnehmer Mengenumwerter verwendet werden, wird dennoch die Thermische Abrechnung wegen der Unsicherheit des Brennwertes des jeweils gelieferten Gases beeinflußt.

Hat man ein einigermaßen übersichtliches Netz, kennt die Einspeisestellen und -mengen der einzelnen Gase und hat man zeitlich einigermaßen definierbare Abnahmemengen, so kann man versuchen, die Netzverhältnisse mit einem Rechnerprogramm zu simulieren und die Abnahmebrennwerte an einzelnen Stellen zeitlich zu berechnen (s. den Beitrag von E. Herr und Bild 1). Eine andere mögliche Methode wäre z. B. die Brennwertzuordnung mit Hilfe von Identifikationsmeßstellen (s. den Beitrag von G. Friedrichs).

Mit diesen Verfahren kann man die oben geschilderte grundsätzliche Unsicherheit für mehr oder weniger große Teilbereiche der regionalen Netze praktisch beseitigen oder mildern. Für Restbereiche und für bestimmte Zeitspannen verbleibt eine nicht behebbare Unsicherheit, die in ungünstigen Fällen auch über längere Zeit und große Liefermengen hin andauern kann.

Um nun die Unsicherheit für die Abnehmer in ähnlich sinnvoller Weise zu begrenzen, wie es durch das Arbeitsblatt G 685 bezüglich der Druck- und Temperaturmessung auch geschehen sollte, ist nun nach längeren Verhandlungen in einem Arbeitskreis des DVGW, der aus Mitgliedern der Fachausschüsse "Großgasmessung" und "Niederdruck-Gasmessung" sowie aus Mitarbeitern der PTB und der Eichbehörden bestand, eine Festlegung getroffen worden, wieweit Brennwertschwankungen beim einzelnen Abnehmer tolerierbar sein sollen. Mit "sinnvoll" ist ein vernünftiger Kompromiß gemeint. Starre Regeln zur Bestimmung des Abrechnungsbrennwertes aufzustellen, erscheint allerdings im vorliegenden Fall ganz besonders schwierig, da die Netzverhältnisse in jedem Fall anders liegen, etwa bei der Ferngas Salzgitter, im Ruhrgebiet oder - um ein anderes Beispiel zu nennen - im Stadtgebiet von München.

Grundsätzlich sind jedoch als Mindestanforderungen folgende Festlegungen getroffen worden, wobei davon auszugehen ist, daß der dem Kunden in Rechnung zu stellende Abrechnungsbrennwert ein Monatsmittelwert oder ein Jahresmittelwert des Brennwertes sein kann (entsprechend dem Arbeitsblatt G 685, s. Bild 2):

1. Werden **an einer Stelle** Gase mit von einander abweichenden Brennwerten gemischt, so kann für das nachgeschaltete Netz der Abrechnungsbrennwert entweder

- durch Messung des Brennwertes nach der Mischung oder
- durch Berechnung des Mischgasbrennwertes als mengengewichteter Mittelwert auf der Grundlage der Mengenströme und Brennwerte der zur Mischung kommenden Gase ermittelt werden.

Die zweite Möglichkeit ist sicher auch dann anzuwenden, wenn an derselben Stelle zeitlich nacheinander Gase mit unterschiedlichen Brennwerten eingespeist werden. Es ist davon auszugehen, daß in diesem Fall die unterschiedlichen Mengen langsam in das vermaschte Netz einwandern und nach dieser Methode die Mittelwerte einigermaßen richtig errechnet werden, wenn nicht an einzelnen Stellen stark diskontinuierliche Abnahmen erfolgen. Die Übergabebrennwerte sind dabei selbstverständlich jeweils zu messen, oder aber, sofern es möglich ist, vom Vorlieferanten zu übernehmen. Gerade beim Fall der zeitlich verschiedenen Einspeisungen wird eine Messung des Brennwertes an der mischenden Einspeisestelle kaum zu vermeiden sein.

2. Werden dagegen Gase unterschiedlicher Brennwerte **an verschiedenen Einspeisestellen** des Netzes gleichzeitig oder auch zeitversetzt eingespeist, so ist unter Berücksichtigung der jeweiligen Einspeisemengen und -zeiten folgendermaßen zu verfahren:

Grundsätzlich ist nach Möglichkeit der Abrechnungsbrennwert für den einzelnen Kunden entsprechend seiner regionalen Lage zu ermitteln. Dabei ist anzustreben, daß der für ein Versorgungsgebiet oder für einen Abrechnungsbezirk zugrunde gelegte Abrechnungsbrennwert - also der monatliche oder Jahresmittelwert - um nicht mehr als 2 % von dem mittleren Brennwert des dem Kunden tatsächlich während der Abrechnungsperiode gelieferten Gases abweicht.

Auch hierzu muß an den Übergabestellen der Übergabebrennwert gemessen oder vom Vorlieferanten übernommen werden (nach den Richtlinien des G 685), und daraus ist für das nachgeschaltete Netz der mengengewichtete Mittelwert zu errechnen. Zwei Fälle sind zu unterscheiden:

- Weichen die Übergabebrennwerte um nicht mehr als 2 % vom mengengewichteten Mittelwert ab, so kann dieser ohne weitere Maßnahmen für die Abrechnung beim Abnehmer zugrunde gelegt werden.
- Weichen dagegen einer oder mehrere der Übergabebrennwerte um mehr als 2 % vom mengengewichteten Mittelwert ab, so muß sich das Versorgungsunternehmen mit der zuständigen Eichverwaltung in Verbindung setzen und dieser mitteilen, nach welchem Verfahren der Abrechnungsbrennwert festgesetzt werden soll.

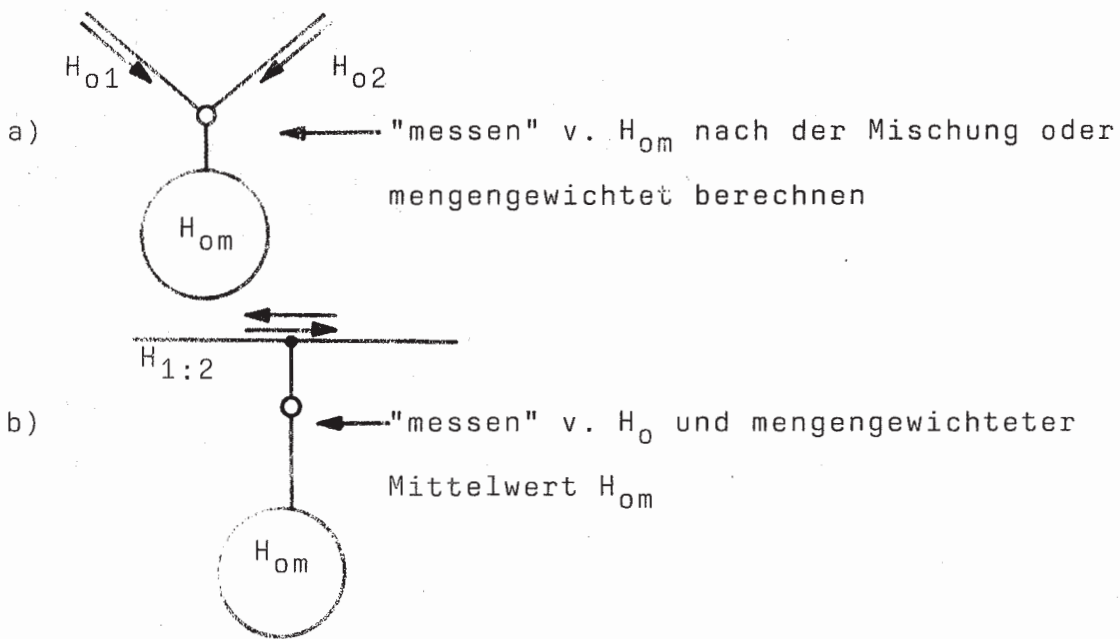


Es ist zuzugeben, daß der letztgenannte Fall eine Ausweichregelung darstellt, die zu keiner definitiven Entscheidung führt. Darin kommt aber auch zum Ausdruck, daß in solchen Fällen auf die Verhältnisse der jeweiligen regionalen Netze Rücksicht zu nehmen ist, ehe zu entscheiden ist, welche Maßnahmen das Versorgungsunternehmen zusätzlich zur mengengewichteten Mittelwertbildung anzuwenden hat. Dabei wird sicher zu berücksichtigen sein, in welchem Verhältnis die mögliche Abweichung des Brennwertes bei einigen bestimmten Abnehmern im Mittel tatsächlich annehmen kann oder wird.

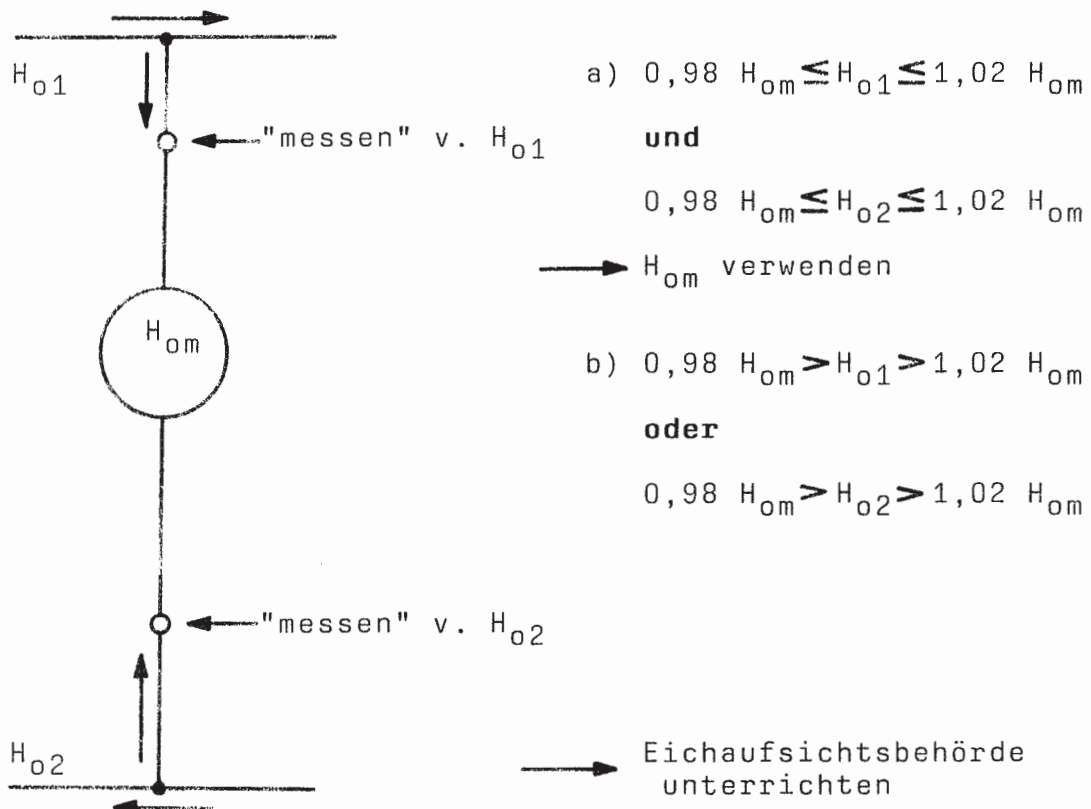
Zum Schluß ist in der Vereinbarung noch festgelegt, daß bei kurzzeitigen Schwankungen oder Abweichungen (genannt ist maximal eine Woche), wenn sie zur Sicherstellung der Gasversorgung in außergewöhnlichen Fällen hingenommen werden müssen, eine solche Abstimmung mit der Eichaufsichtsbehörde im Einzelfall nicht erforderlich ist. Hiermit sollen ausgesprochene Notmaßnahmen berücksichtigt werden, deren Auswirkungen sich zudem zeitlich ausmitteln.

Diese Festlegungen mögen nicht alle denkbaren Fälle abdecken. Sie geben aber eine Richtschnur. Sie berücksichtigen, daß die Verhältnisse in den regionalen Netzen bei Einspeisung von Gasen unterschiedlicher Qualität häufig nicht einfach zu übersehen und meßtechnisch zu erfassen sind. Sie sollen jedoch die Versorgungsunternehmen verpflichten, das Zumutbare zu tun, um ihren Kunden auch im Einzelfall Gerechtigkeit widerfahren und sich nicht nur vom Gesamtergebnis leiten zu lassen.

1. Einspeisung an einer Stelle



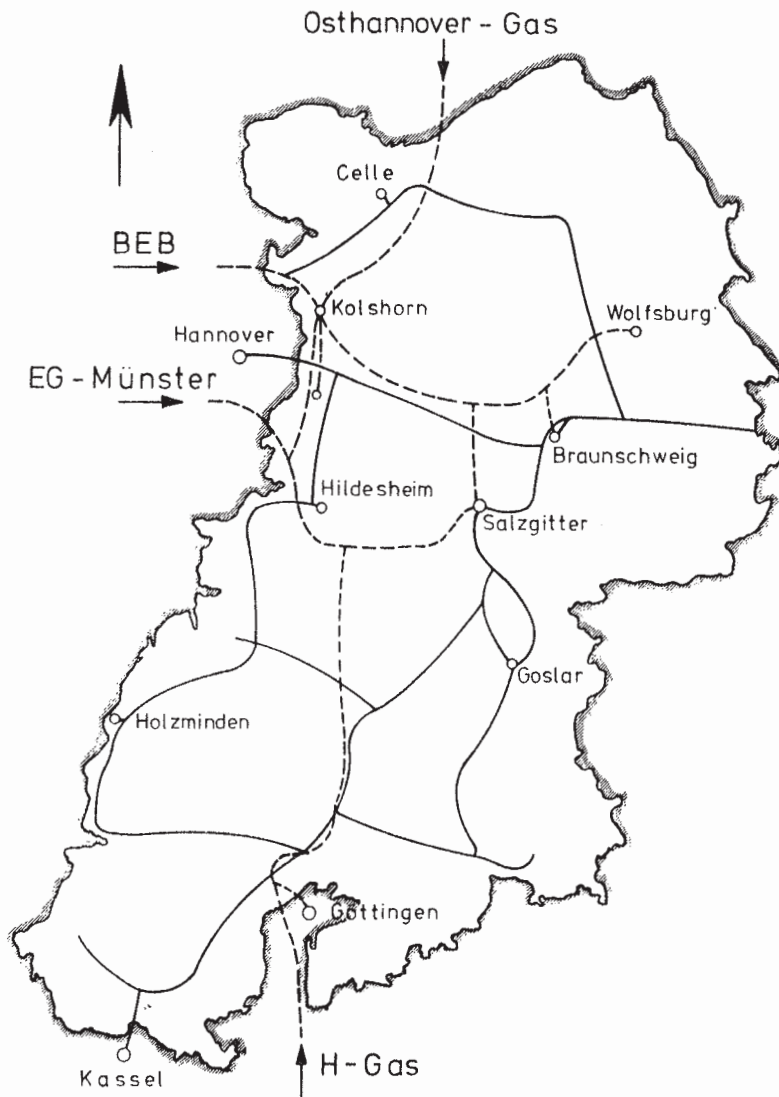
2. Einspeisung an mehreren Stellen



"messen" = selbst messen oder vom Vorlieferer übernehmen.

Bild 2: Ermittlung des Abrechnungsbrennwertes  
(Monats- oder Jahresmittelwert, nach G 685)





**Bild 1:** Leitungsnetz der Ferngas Salzgitter GmbH

— FSG-Leitungen    ---- Fremdleitungen

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Erste Erfahrungen mit der rechnergestützten Zuordnung von Brennwerten mit dem GANPRODA-Programmsystem**

E. Herr, Ferngas Salzgitter GmbH,  
Salzgitter

Nach einer mehrjährigen Test- und Anerkennungsphase nahm die Ferngas Salzgitter GmbH (FSG) am 01.01.1987 das Programmsystem GANPRODA zur Berechnung von Brennwerten im Rahmen der Thermischen Gasabrechnung in Betrieb. Über erste Erfahrungen mit dem System wird nachstehend berichtet.

#### **Kurzdarstellung des Programmsystems**

Die FSG speist in ihr ca. 1 000 km langes Verbundnetz gemäß Bild 1 an verschiedenen Punkten Erdgase der Gruppe L ein. Die Beschaffenheit dieser Erdgase schwankt im Rahmen der Bestimmungen des DVGW Arbeitsblattes G 260 zeitlich und örtlich unabhängig voneinander, wobei die Brennwerte zwischen  $9,1 \text{ kWh/m}^3$  und  $10,0 \text{ kWh/m}^3$  liegen. Im Netz entstehen Misch- und Pendelzonen, die ihre Lage entsprechend der Last- und Einspeisesituation ständig verändern.

Zur Ermittlung der Brennwerte an den Abgabestellen zum Zwecke der Thermischen Gasabrechnung betreibt die FSG seit dem 01.01.1987 das Programmsystem GANPRODA (GAsNetzbeobachtung mit PROzeßDATen). Dieses Programmsystem errechnet die Brennwerte für alle Abgabepunkte aufgrund der geeichten Brennwertmessungen an den Einspeisestellen unter Verwendung aller Parameter des Gasverteilprozesses (Gasdichte, Kompressibilität, Einspeise- und Abgabeflüsse, Leitungsdurchmesser, Rohrrouhigkeit und Knotenlage).

Da das Programmsystem bereits an anderer Stelle /1, 2/ ausführlich beschrieben wurde, soll nachstehend nur kurz auf seine Funktion eingegangen werden.

Grundlage ist das sog. "Gasstangen-Modell" (Bild 2). Beim Durchströmen der Einspeisestelle zum Zeitpunkt  $t$  wird die Gasbeschaffenheit durch Brennwert und Normdichte gekennzeichnet. Ändern sich diese Werte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  um eine vorgebbare Größenordnung, z. B. beim Brennwert um  $50 \text{ Wh/m}^3$ , so wird dies als Trennfläche und somit als Ende der einen und Beginn einer weiteren "Gasstange" interpretiert. Der Weg der so entstehenden Gasstangen durch das Netz wird durch das bekannte GANESI-Programm verfolgt, das den dynamischen Gasverteilprozeß mathematisch nachbildet. Durch Zusammenfließen verschiedener Gasstangen an Knoten entstehen entsprechend den Mischungsgesetzen neue Gasbeschaffenheiten, die wiederum als Stangen weiterfließen, bis sie an den Abgabepunkten das Netz verlassen. Bei einer Zeitschrittweite von 5 Minuten erge-

ben sich für jeden Abgabepunkt stündlich 12 Brennwertbestimmungen, aus denen arithmetisch der Stundenmittelwert gebildet wird. Aus 24 Stundenmittelwerten wird arithmetisch die Zielgröße, nämlich der Tagesdurchschnitts-Brennwert, errechnet.

In Bild 3 ist beispielhaft anhand eines vereinfachten Schemas dargestellt, wie sich die Gasbeschafflichkeiten im Prinzip im FSG-Netz verteilen.

### **Erfahrungen in bezug auf Erfüllung der eichamtlichen Auflagen**

Die Zustimmung des Niedersächsischen Landesverwaltungsamtes - Eichwesen - zur Verwendung von GANPRODA im Rahmen der Thermischen Gasabrechnung erfolgte aufgrund von § 6 der Eichpflichtausnahme-Verordnung vom 15.12.1982.

Da es sich um eine Überwachungspflichtige Anlage handelt, sind vom Betreiber verschiedene Auflagen zu erfüllen, die von der PTB in einer Überwachungsanweisung festgelegt wurden.

Diese umfassen im wesentlichen:

- den ständigen Betrieb eines Referenzkalorimeters, dessen Ergebnisse mit den Rechenwerten für den Kalorimeter-Standort zu vergleichen sind
- viermal jährlich den mehrtägigen Einsatz eines Gas-Probennehmers an von der Eichverwaltung bestimmten Punkten im FSG-Netz und den Vergleich des kalorimetrisch bestimmten Brennwertes der Probe mit den Rechenwerten
- die jährliche Überprüfung und den evtl. Abgleich der Druckmeßumformer im FSG-Netz mit Prüfmanometern, die mittels geeichter Druckwaage zu justieren sind
- die Hinterlegung des zugelassenen Programmsystems auf Magnetband und den unangekündigten Vergleich des in Betrieb befindlichen Programms mit dem hinterlegten Programm durch die Eichverwaltung

Beim Einsatz des Programmsystems ergaben sich von Januar bis Oktober 1987 folgende Erkenntnisse:

#### **Referenzkalorimeter**

Laut Überwachungsanweisung ist die Behörde zu informieren, wenn die Abweichung zwischen Messung und Rechnung des Wochendurchschnittswertes zweimal hintereinander  $\pm 1\%$  überschreitet. Überschreitet die Abrechnung zweimal im Monat  $\pm 3\%$ , darf nicht nach GANPRODA abgerechnet werden.

Wie die Auflistung gemäß Tabelle 1 zeigt, stimmen die Messungen des Referenzkalorimeters und die Rechenwerte sehr gut überein. Die Abweichungen liegen i. a. unter 0,4 %. Zwei Abweichungen über 0,7 % gingen nach Kalorimeterüberprüfungen zurück. Eine Abweichung von 1,48 % resultierte aus der irrtümlichen Einordnung eines Netzelementes nach einem Umbau. Sie ging nach Korrektur des Irrtums in der Netztopologie sofort zurück.

Das Referenzkalorimeter erwies sich somit als zweckmäßige Überwachungsmaßnahme, um dem Betreiber jederzeit eine schnelle Überprüfbarkeit der Rechenergebnisse zu ermöglichen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Auflagen vom Programmsystem eingehalten werden.

### **Probenehmer**

Während das Referenzkalorimeter ortsfest installiert ist, ermöglicht der Einsatz eines Probenehmers den Vergleich von Meßwert und Rechenwert an nahezu jedem beliebigen Punkt des Netzes. Es wurden bisher drei Probenahmen an von der Aufsichtsbehörde ausgewählten Punkten durchgeführt. Die Ergebnisse (s. Tabelle 2) bestätigen die Richtigkeit des Programmsystems voll und ganz. Die Abweichungen liegen in der Größenordnung von 0,1 %.

### **Überprüfung der Druckmeßumformer**

Um ein Wegdriften des berechneten vom gemessenen Strömungszustand (z. B. infolge von Flußmeßfehlern oder ungenügend bekannten Rohrrauigkeiten) zu verhindern, enthält das Programmsystem GANPRODA das Beobachterprogramm GANBEO /3/. Nach Vergleich der gemessenen und der errechneten Netz-Drücke führt es einen Meßfehlerausgleich durch und meldet "Unplausibilität", wenn eine gewisse Größenordnung der Druckabweichung überschritten wird.

Da die im Netz gemessenen Drücke eine wesentliche Rolle für die Selbstüberwachung des Programmsystems spielen, sind sie jährlich zu prüfen. Dabei wird die örtliche Anzeige eines geeichten Manometers mit dem Ausdruck des Prozeßbleitsystems verglichen, was bedeutet, daß die gesamte Kette "Meßumformer - Wandler - Fernwirkanlage - Ausgabe" in den Vergleich eingeht. Bei über 70 ausgeführten Überprüfungen ergab sich bisher lediglich einmal die Notwendigkeit, eine Nullpunkt-Korrektur an einem Meßumformer vorzunehmen.

### **Betriebliche Erfahrungen**

Nach kurzer Einarbeitungszeit hat sich das Programmsystem als robust und im Arbeitsablauf gut handhabbar erwiesen.

Kurz nach Ende des Versorgungstages - also etwa gegen 7.00 Uhr - stellt der Prozeßleitreechner alle für GANPRODA erforderlichen Prozeßwerte des abgelaufenen Tages in die Dateien der Fachabteilung ab.

Anhand einer Checkliste und mit Bildschirmunterstützung werden von der verantwortlichen Fachabteilung die wichtigsten Meßwerte auf Vollständigkeit und evtl. offensichtliche Unplausibilitäten überprüft. Danach erfolgt die Freigabe zur Berechnung durch die Datenverarbeitung. Nach dem Rechenlauf überprüft die Fachabteilung eine vom System erstellte Liste der Abweichungen zwischen gemessen und gerechneten Netzdrücken. Aus der örtlichen Verteilung und der Höhe der Druckabweichungen lassen sich Schlüsse ziehen, ob Druck- und Flußmessungen ausgefallen oder fehlerbehaftet sind.

Nach Erstellen von Ersatzwerten erfolgt mit diesen ein nochmaliger Rechenlauf. Sofern dann immer noch Abweichungen auftreten, erfolgen örtliche Überprüfungen der Meßumformer, Zähler und Mengenumwerter.

Der zeitliche Gesamt-Aufwand für das Programmsystem beträgt durchschnittlich 1 - 1,5 Stunden pro Arbeitstag.

Neben seiner Hauptaufgabe, der Brennwert-Berechnung, erfüllt das Programmsystem wichtige Funktionen bei der Meßfehlerfrüherkennung sowie in der Netzführung und Netzausbauplanung. Für jeden beliebigen Knoten im Netz und Zeitpunkt können Volumenströme, Fließgeschwindigkeiten und -richtungen, Strömungsnulldruckpunkte, Richtungsänderungen und Drücke nachvollzogen und dargestellt werden.

Die Kunden wurden von der FSG vor der Einführung des Programmsystems ausführlich mündlich und/oder schriftlich informiert. Sie stimmten der Verwendung bei der Abrechnung schriftlich zu. In den ersten Monaten wurden einige Kunden in bezug auf Weiterberechnung beraten. Reklamationen sind nicht aufgetreten. Die Akzeptanz ist voll und ganz gegeben.

### **Zusammenfassung**

Wegen der in ihrem Netz auftretenden Misch- und Pendelzonen betreibt die FSG seit dem 01.01.1987 im Rahmen der Thermischen Gasabrechnung das Programmsystem GANPRODA zur Errechnung von Brennwerten an Abgabestationen auf der Basis der Einspeisebrennwerte. Der Einsatz des Programmsystems wurde von der Niedersächsischen Eichverwaltung genehmigt und von den FSG-Kunden akzeptiert.

Das System hat sich im Betrieb als gut handhabbar und stabil erwiesen. Die von der PTB im Rahmen einer Überwachungsanweisung gemachten Auflagen werden sämtlich eingehalten.

Nach knapp einem Jahr Betriebszeit kann festgestellt werden, daß die Erfahrungen insgesamt positiv sind.



- /1/ Herr, E., Schreibe, D., Schröder, P., Voß, K., Weimann, A.:  
Rechnergestützte Zuordnung von an den Einspeisepunkten eines  
Ferngasnetzes vorgenommenen Brennwertmessungen zu den an  
Übergabestationen entnommenen Gasmengen  
gwf-gas/erdgas 124 (1983) h.3
  
- /2/ Herr, E.:  
Das Programmsystem GANPRODA der Ferngas Salzgitter GmbH zur  
Ermittlung von Abrechnungsbrennwerten  
Bericht LSR-92-5/87, TU München
  
- /3/ Lappus, G.:  
Programmsystem GANBEO - Kurzbeschreibung und Erprobung eines  
Programmsystems zur Beobachtung der Strömungsvorgänge in Gas-  
verteilnetzen, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
KFK-PDV 215, Karlsruhe, Juli 1982

Tabelle 1

Prozentuale Abweichung der Wochendurchschnitts-Brennwerte zwischen Referenzkalorimeter (100 %) und GANPRODA-Rechenwert (Station Braunschweig, Taubenstraße)

Januar 87	-0,03 +0,06 -0,40 -0,34	Juni 87	-0,51 -0,18 -0,28 -0,75 1)
Februar 87	-0,26 +0,06 -0,02 -0,12	Juli 87	-0,01 -0,36 -0,65 -1,48 3)
März 87	-0,07 -0,22 -0,37 -0,36	August 87	-0,08 -0,07 +0,02 -0,22
April 87	-0,65 -0,80 1) - 2) +0,08	September 87	-0,04 -0,35 -0,13 +0,12
Mai 87	+0,04 -0,07 +0,04 -0,21	Oktober 87	+0,17 +0,20 -0,09 +0,19

1) Vorsorgliche Kalorimeterüberprüfung bzw. -wartung wegen erhöhter Abweichung

2) Kalorimeter außer Betrieb

3) hohe Abweichung durch irrtümliche Knotenzuordnung

Tabelle 2

Vergleich der mittels Gasprobenehmer und Kalorimeter ermittelten Brennwerte mit den von GANPRODA errechneten Brennwerten

Ort	Zeit	Ergebnisse	
Braunschweig, Taubenstraße	02.03.-05.03.87	Gasprobe	9,623 kWh/m <sup>3</sup>
		<u>GANPRODA</u>	<u>9,614 kWh/m<sup>3</sup></u>
		Differenz	0,009 kWh/m <sup>3</sup>
Salzgitter, Salgenteich	11.05.-14.05.87	Gasprobe	9,409 kWh/m <sup>3</sup>
		<u>GANPRODA</u>	<u>9,424 kWh/m<sup>3</sup></u>
		Differenz	0,015 kWh/m <sup>3</sup>
Herzberg, Papenhöhe	15.09.-18.09.87	Gasprobe	9,668 kWh/m <sup>3</sup>
		<u>GANPRODA</u>	<u>9,660 kWh/m<sup>3</sup></u>
		Differenz	0,008 kWh/m <sup>3</sup>

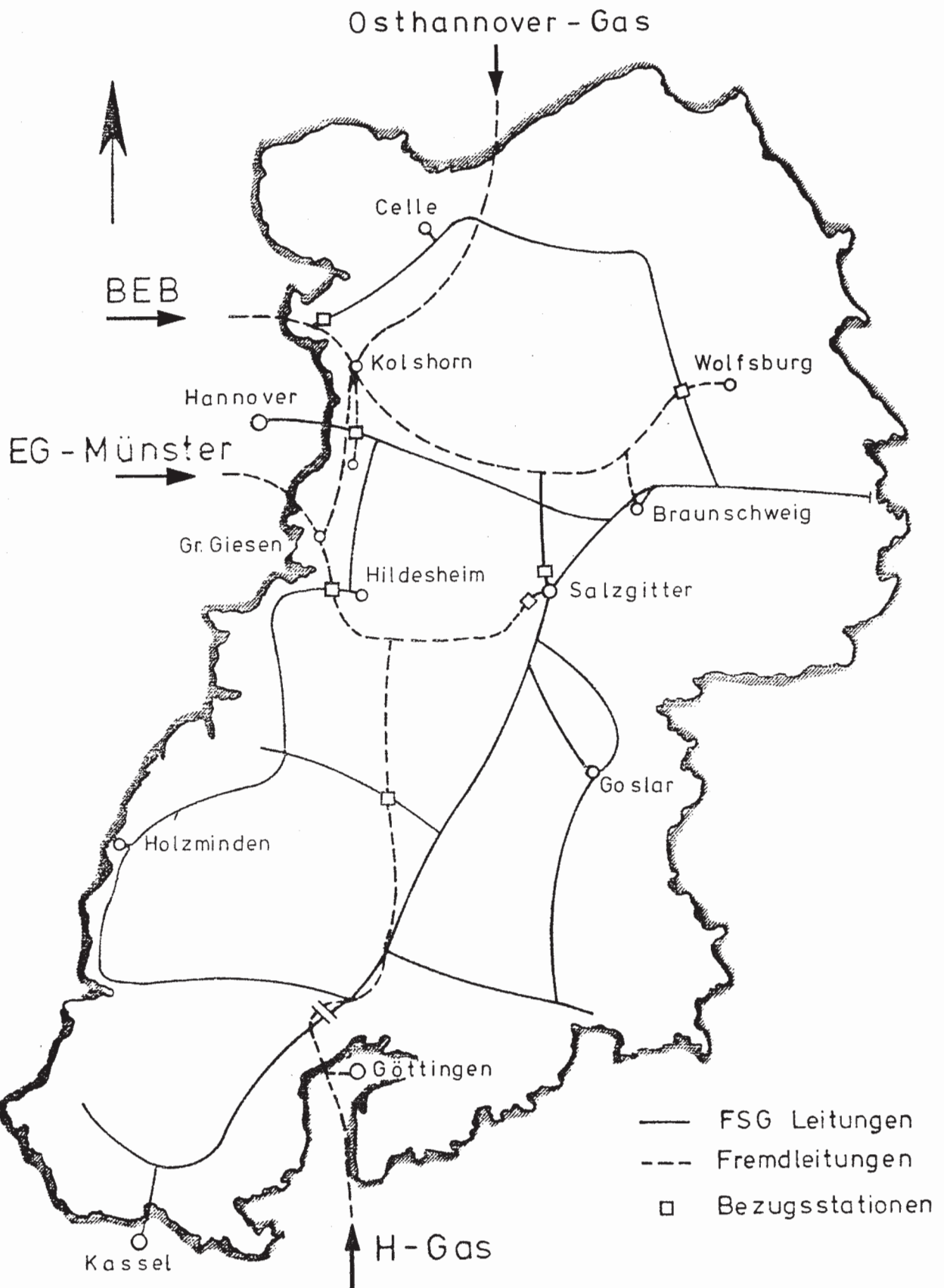
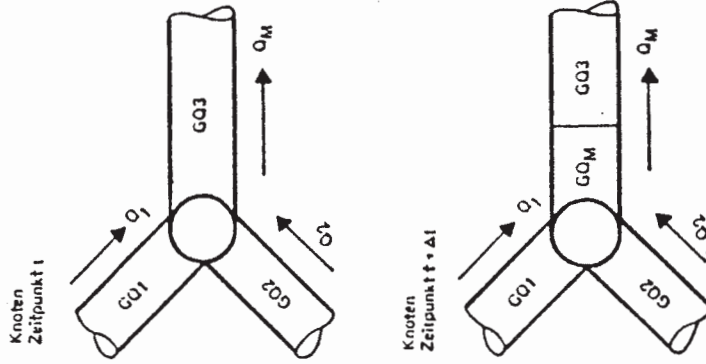


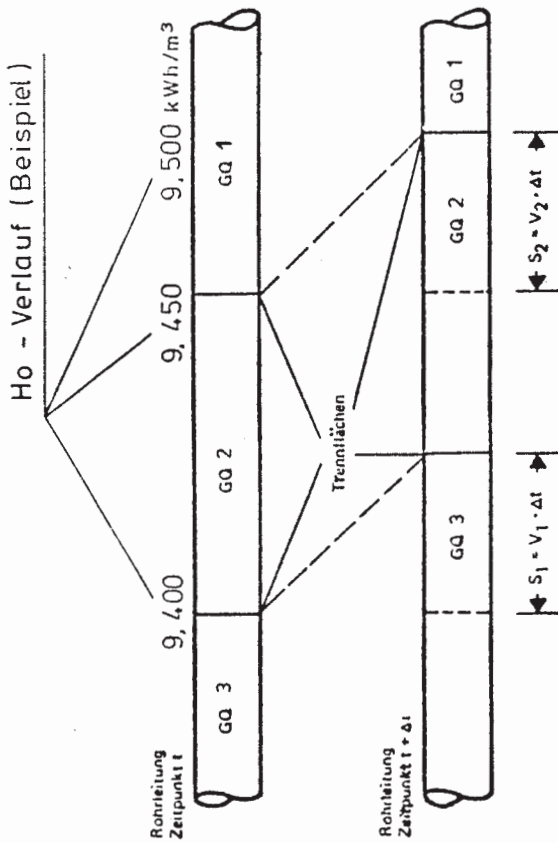
Bild 1 Leitungsnetz der Ferngas Salzgitter GmbH (FSG)

Mischung zusammenfließender Gasströme an einem Knoten.



GQ	Gasqualität	$Q_M = Q_1 + Q_2$
Q	Volumenfluß	$H_{oM} = \frac{Q_1}{Q_M} H_{o1} + \frac{Q_2}{Q_M} H_{o2}$
H <sub>o</sub>	Brennwert	$Q_{nM} = \frac{Q_1}{Q_M} \rho_{a1} + \frac{Q_2}{Q_M} \rho_{a2}$
ρ <sub>n</sub>	Normdichte	

Verschieben der Gasqualität in einer Rohrleitung entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit.



GQ	Gasqualität
S	Verschiebungsstrecke
V	lokale Strömungsgeschwindigkeiten
Δt	Rechenzeitschritt

Bild 2 Programmsystem GANPRODA; Physikalische Grundlage Gasqualitätsverteilung

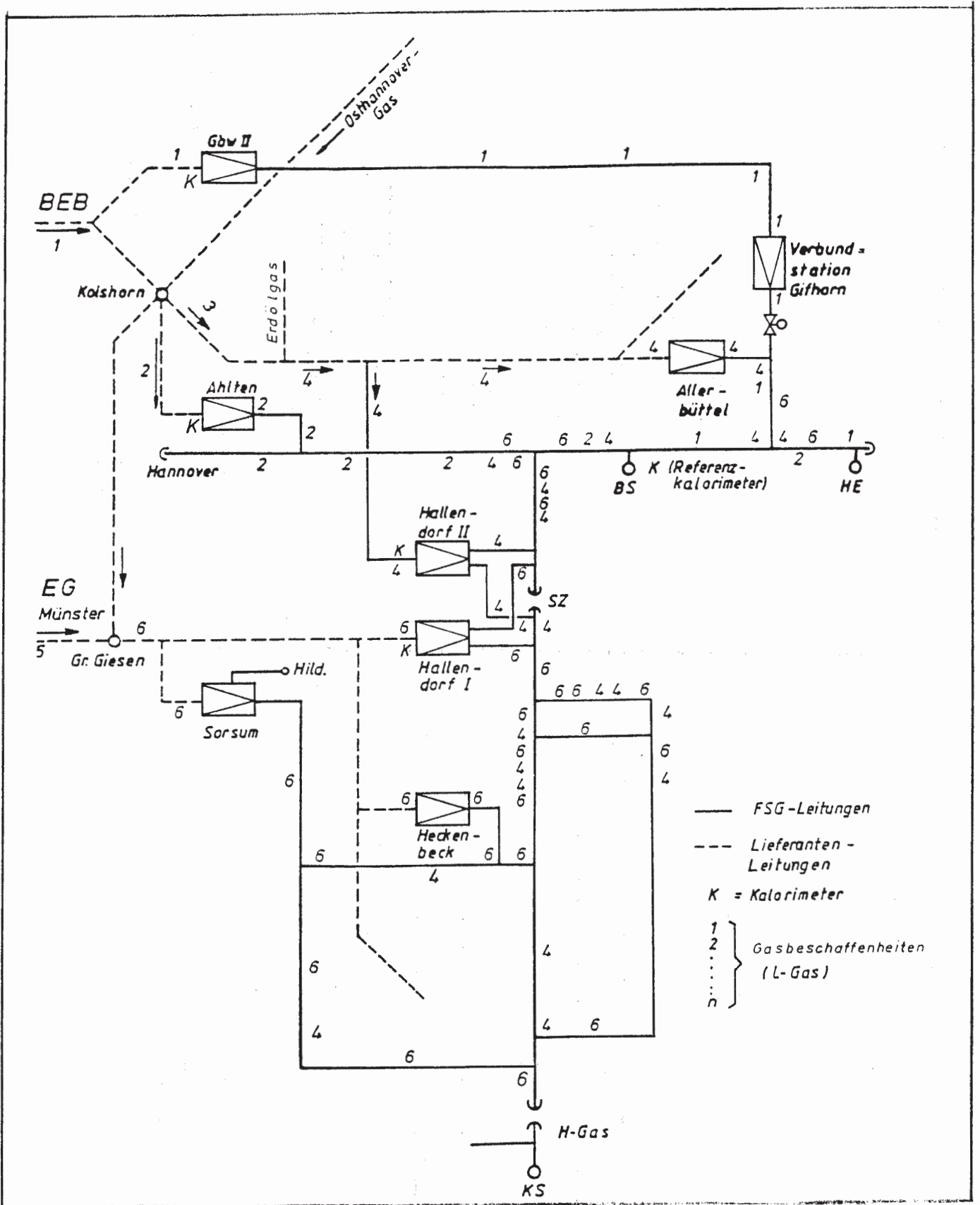


Bild 3 Gasbeschaffenheit im FSG-Bereich (Prinzip-Darstellung)

67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

## **Brennwertzuordnung mit Hilfe von Identifikations-Meßstellen**

W. Friedrichs, Thyssengas GmbH,  
Duisburg

### **Einführung**

Für die Abrechnung der Energie von Brenngasen wird der Brennwert mit einem Kalorimeter gemessen, das amtlich zugelassen und beglaubigt ist. Gemäß den Vorschriften des DVGW-Regelwerks über die "Durchführung der thermischen Abrechnung von Gas" (G 685, Ziffer 6) muß die Messung und Registrierung an einer repräsentativen Stelle kontinuierlich erfolgen.

Bei gleichförmiger Gasqualität in einem Transportnetz mit mehreren Abnahmestellen reicht es aus, zur Ermittlung des Monatsmittels des Brennwertes diesen nur an einer Stelle im Netz - in der Regel an der Einspeisestelle - zu messen. Bei schwankender Gasqualität und mehreren Einspeisestellen kann die Bestimmung des Brennwertes für einzelne Übergabestellen schwierig sein. Zum besseren Verständnis wird dies an einem vereinfachten Leitungsmodell gemäß Bild 1 erläutert.

Eine Transportleitung (oder ein entsprechender Leitungsabschnitt) mit 5 Knoten bzw. Abzweigungen wird durch die Stellen A und B begrenzt. An einem oder beiden Endpunkten wird die Leitung mit Erdgas beaufschlagt. Bei beidseitiger Einspeisung hat das Gas via A eine andere Zusammensetzung als das Gas via B. An A und B befinden sich voll ausgerüstete Qualitätsmeßstationen; in ihnen werden Brennwert, Dichte,  $\text{CO}_2$ - und gegebenenfalls auch der Sauerstoffgehalt der Gase gemessen. Je nach Beaufschlagung und Abnahme sind an den Knoten bis zu 6 unterschiedliche Brennwertverläufe darstellbar. Sie sind erfahrungsgemäß in der Regel einfach, können aber auch komplex sein. Folgende Varianten sind möglich:

Gaseinspeisung an

- I A oder B, Brennwert zeitlich konstant;
- II A oder B, Brennwert zeitlich schwankend;
- III A oder B, Brennwerte gleich und zeitlich konstant;
- IV A und B, beide Brennwerte unterschiedlich, aber zeitlich konstant;
- V A und B, beide Brennwerte gleich, aber zeitlich schwankend;
- VI A und B, beide Brennwerte unterschiedlich und zeitlich schwankend.

Bild 2 gibt die hierzu denkbaren Brennwertverläufe an den Knoten 2 und 4 grafisch wieder. Der Brennwert via A wird durch die dicke Linie, der Brennwert via B durch die gestrichelte dünne Linie dargestellt; der aufgetragene Zeitraum beträgt einen Monat. Es wurde angenommen, daß die Laufzeiten der Gase in der Transportleitung zwischen Einspeisestelle und jeweils entferntestem Knoten <1-2 Tage sind; dies ist in der Praxis häufig der Fall.

Zu den Diagrammen I bis VI ist folgendes anzumerken:

- I) Der Brennwertverlauf ist über den gesamten Monat gleichförmig. Es reicht aus, lediglich an der entsprechenden Einspeisestelle den Brennwert zu messen.
- II) Bis etwa zur Monatsmitte erhalten alle Knoten Gas mit zeitlich konstantem Brennwert via A oder B. Dann sinkt der Brennwert ab, bleibt aber zeitlich konstant. Die Brennwertverläufe an den Knoten 2 und 4 sind nahezu deckungsgleich; zur Brennwertbestimmung für das Netz reicht ein Kalorimeter an der Einspeisestelle aus.
- III) Über Knoten 2 - und damit auch über Knoten 1 - fließt den ganzen Monat Gas via A.

Knoten 4 - und damit auch Knoten 5 - wird bis etwa zum ersten Drittel des Monats mit Gas via B versorgt; dann erhält Knoten 4 Gas via A. Nach 2/3 des Monats erhält Knoten 4 wieder Gas via B.

Bei gleichen Brennwerten reicht je ein Kalorimeter an den Einspeisestellen aus. Wachsamkeit ist dennoch geboten, da bei gleichen Brennwerten die Wobbeindices sehr unterschiedlich sein können. Bei Kunden ohne Wobbeindex-Regelung kann es gegebenenfalls anwendungstechnische Probleme geben.

- IV) Im ersten Monatsdrittel erhält Knoten 2 Gas via A und Knoten 4 Gas via B.

Im zweiten Drittel strömt Gas via B sogar bis Knoten 2.

Abschließend kehren sich die Fließrichtungen um; Gas via A gelangt bis Knoten 4.

- V) Bis zum ersten Drittel des Monats erhält Knoten 2 Gas via A, Knoten 4 Gas via B. Beide Brennwerte sinken dann gleichzeitig ab, wobei an einer der beiden Einspeisestellen der Brennwert - beispielsweise durch eine Konditionierungsanlage - automatisch angepaßt wird.

Im zweiten Monatsdrittel strömt Gas via B bis Knoten 2.

Danach kehren sich die Fließrichtungen um: Gas via A gelangt bis zum Knoten 4. Aufgrund der automatischen Brennwertanpassung entspricht Variante 5 abrechnungsmäßig der Variante 2.



- VI) Bei einer Netzcharakteristik mit unterschiedlichen, gegebenenfalls schwankenden Brennwerten der Gase an den Einspeisestellen ergeben sich Stufendiagramme unterschiedlicher Form. Je nach Bezugs- und Abgabestruktur kommt es zu komplexen Pendelzonen mit Brennwertdifferenzen.

### Technische Möglichkeiten

Pendelzonen mit Gasen unterschiedlicher Brennwerte schaffen anwendungs- und abrechnungstechnische Probleme. Zur Eingrenzung abrechnungstechnischer Probleme gibt es folgende Möglichkeiten:

- a) Gebietstrennung
- b) Konditionierung
- c) Rechenverfahren

#### a) Gebietstrennung

Eine Abschottung von Gebieten unterschiedlicher Gase gegeneinander ist in der Regel nur bei flexibler Bezugs- und Abgabestruktur und/oder ausreichend großen Speichern möglich. Speicher, die von der Haupteinspeisestelle entfernt liegen, können Pendelzonen erzeugen, wenn bei saisonaler Schwankung der Brennwerte der Speicher wie eine Einspeisestelle mit unterschiedlichem Brennwert wirkt.

#### b) Konditionierung

Eine Konditionierung zur Angleichung unterschiedlicher Brennwerte ist auf zweierlei Art durchführbar:

- Magerung höherkalorigen Gases mit Luft und/oder niederkalorigem Gas;
- Karburierung mit Flüssiggas (LPG: liquefied petroleum gases) zu höherkalorigem Gas

Beide Methoden - insbesondere die Karburierung - bedingen höhere Investitions- und Betriebskosten für die Gasmischstation.

#### c) Rechenverfahren

Läßt man Gase unterschiedlicher Zusammensetzung in dem Leitungsmodell gemäß Bild 1 zu, so scheidet aus wirtschaftlichen Gründen die Aufstellung von geeichten Kalorimetern an allen Knotenpunkten 1-5 aus. Eine Zuordnung von Brennwerten zu den einzelnen Abnehmern ist mittels des Rechenverfahrens GANPRODA möglich, wengleich man auch hierbei unabhängige, kontinuierliche Kontrollmessungen mittels geeichtem Kalorimeter vornehmen muß.

Thyssengas hat ein meßtechnisch/rechnerisches Verfahren entwickelt, ohne zusätzliche Netz-Kalorimeter auf der Basis

- konventioneller und bewährter Meßgeräte,
- PC-gestützter Echtzeitverarbeitung und
- angepaßter Auswertungs-Software

den Brennwert an Knoten indirekt zu ermitteln.

### **Rechnergestützte Identifikationsmeßstellen**

Aus abrechnungstechnischen Gründen sind die Ferngasgesellschaften bemüht, bei unterschiedlicher Herkunft der Erdgase die Brennwertdifferenz in einem Leitungsabschnitt  $< 1\%$  zu halten.

Jahreszeitlich bedingt kann durch Diversifizierung der Bezüge die Brennwertdifferenz mehr als  $1\%$  betragen. Wenn die Schwankungen bei sonst gleichmäßigem Brennwert nur von kurzer Dauer sind, ist dies für die Ermittlung des Monatsmittels des Brennwertes praktisch ohne Bedeutung. Bei einer Brennwertänderung von längerer Dauer kann es wichtig sein, den gestuften Verlauf zu kennen.

Die zunächst für die einfacheren Fälle 3-5 gemäß Bild 2 entwickelte Methode leitet den Brennwert an Knotenpunkten folgendermaßen ab:

Erdgase unterschiedlicher Herkunft unterscheiden sich - selbst bei Brennwertgleichheit - erfahrungsgemäß in mindestens einem Gaskennwert, z. B. der Dichte, dem  $\text{CO}_2$ - oder - bei mit Luft konditionierten Gasen - dem  $\text{O}_2$ -Gehalt. Gelingt es, die Gase im Netz an einem Knoten über einen Kennwert zu identifizieren, ist dort ein Rückschluß auf den an einer der Einspeisestellen ohnehin gemessenen Brennwert unter folgenden Voraussetzungen möglich:

- bei konstantem Brennwert an der Einspeisestelle muß mindestens ein zur Identifizierung herangezogener Gaskennwert für ausreichend lange Intervalle ebenfalls konstant bleiben;
- die Laufzeiten zwischen Einspeisepunkt und Knoten sollten im Vergleich zum Abrechnungszeitraum relativ klein sein.

Beide Voraussetzungen sind in der Regel gegeben. Eine korrekte Brennwertzuordnung ist dann relativ einfach möglich.

Die primären Entwicklungsziele waren somit

- Aufbau einer variablen, platzsparenden und robusten Meßgerätekombination ("Identifikations-Meßgerät");
- Test und Implementierung einer mit den Meßgeräten verbundenen, PC-gestützten Echtzeit-Hardware;
- Einführung geeigneter Echtzeitprogramme für die vor Ort installierten Geräte sowie flexibler und angepaßter Software für die spätere Auswertung.

## **Aufbau eines Identifikations-Meßgerätes**

Bild 3 zeigt den Aufbau eines voll ausgerüsteten Identifikations-Meßgerätes. Im unteren Teil des aus Steckmodulen zusammengefügt Systems ist eine Pollux-Gasdichtewaage eingebaut. Im darüberliegenden Teil befinden sich Meßgeräte zur CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Bestimmung, drei Trennverstärker sowie ein (rückseitiger) Einschub zur Aufnahme eines Datenvorverarbeitungsgerätes. Es kommuniziert mit einer speziell ausgerüsteten Personalcomputer-Zentraleinheit, die auf dem oberen Teil steht; daneben sind Tastatur, Bildschirm und ein 3-Kanal-Linienschreiber zu sehen. Strom-, Signal- und Gasanschlüsse befinden sich steckbar auf der Rückseite der Geräte-module. Dies erleichtert den gegebenenfalls notwendigen Austausch defekter Systeme erheblich. Bei den installierten Meßgeräten handelt es sich um die gleichen Gerätetypen, die in Qualitätsmeßstationen eingesetzt sind.

### **Funktionsweise**

Ausgangs der Gasmessgeräte sind die den Meßgrößen proportionalen Gleichströme - 0 mA oder 4 mA bis 20 mA - verfügbar. Sie werden auf in Reihe liegende Trennverstärker geleitet und speisen zur zusätzlichen Datensicherung als Signalströme den 3-Kanal-Linienschreiber auf. Die Gleichströme ausgangs der Trennverstärker sind an die Analogeingangskanäle der Datenvorverarbeitung (12 oder 14 bit Auflösung) angeschlossen und werden dort digitalisiert. Die Kommunikation mit der Zentraleinheit geschieht via DMA-Bus. Mittelwertbildung und zeitliche Programmkalibrierung führt die Zentraleinheit durch. Die aktuellen Mittelwerte werden laufend in den Bildschirm eingeblendet.

Als "kleinste Dateneinheit" werden die Stundenmittelwerte von Dichte, CO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> auf Festplatte in einer Tagesdatei abgespeichert. Bei Stromausfall wird das System mit den korrekten Werten für Datum und Uhrzeit automatisch neu gestartet. Wartungs- und Bedienungsarbeiten beschränken sich auf die gelegentliche Überprüfung (1/Monat) und Nachkalibrierung der Meßgeräte. Die Reproduzierbarkeit der Werte liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Das Identifikations-Meßgerät kann aufgrund seiner platzsparenden Bauweise praktisch an jedem beliebigen Ort installiert werden. Besondere klimatische Anforderungen werden nicht gestellt. Zum Betrieb des Systems sind lediglich ein 220 V-Anschluß sowie offsites ein Gasdruckminderer (auf 800 mbar Geräteeingangsdruck) erforderlich.

### **Auswertung**

Zu Auswertungszwecken werden am Monatsende alle Tagesdateien (CO<sub>2</sub>, Dichte, O<sub>2</sub>) von der Festplatte auf eine Floppy-Disk überspielt. Auf eine Fernübertragung der Daten, die via PC jederzeit möglich wäre, wurde verzichtet, da eine Geräteüberprüfung ohnehin einmal pro Monat vorgenommen wird und Zwischenwerte innerhalb eines Monats vorzeitig nicht benötigt werden. Die Disketten werden zentral im Qualitätslabor ausgewertet. Mittels automatisierter

Auswertungsprogramme werden die CO<sub>2</sub>-, Dichte und O<sub>2</sub>-Werte der Identifikations-Meßstellen mit den entsprechenden Werten der Qualitäts-Meßstationen verglichen. Die Ausgabe der Werte erfolgt sowohl grafisch als auch tabellarisch. Aufgrund der bereits früher erläuterten (indirekten) Korrelation können den Knotenpunkten somit Brennwerte rechnerisch zugeordnet werden.

### Kosten

Die Gesamtkosten für eine voll ausgerüstete Identifikations-Meßstelle - auch einfachere Meßgeräteversionen sind möglich - beliefen sich 1984 auf rund 85 000 DM. Hinzu kommen die Kosten für einen Regler mit rund 4 000 DM und Kleinmaterial. Die Betriebskosten (Strom) sind aufgrund der geringen Leistungsaufnahme der Geräte praktisch vernachlässigbar.

Bei Verwendung von z. B. Normteilen für die Steckmodule, gegebenenfalls Verzicht auf eines der drei Meßgeräte und unter Berücksichtigung mittlerweile drastisch gefallener Preise für DV-Geräte ist eine wesentlich preisgünstigere Beschaffung (< 60 000 DM) möglich.

### Erfahrungen

Einige Identifikations-Meßgeräte befinden sich seit dem 01.04.1986 innerhalb des Thyssengas-Netzes - teils parallel zu transportablen, voll ausgerüsteten Qualitäts-Meßstationen - im Feldtest. An Betriebsstörungen sind bislang aufgetreten:

- Ausfall zweier Systeme durch defekte Netzgeräte;
- Ausfall eines Systems durch einen fehlerhaften Speicherbaustein;
- verhinderten Neustart einiger Systeme nach extrem kurzen Stromausfällen;
- Störungen durch Netzeinflüsse.

Darüber hinaus waren wiederholt kleinere Softwareänderungen zur Abpufferung bei Geräteausfall u. a. m. notwendig. Die Störgröße "kurzzeitige Stromausfälle" kann einen automatischen Neustart u. U. verhindern; die Systeme wurden deshalb mit kleinen, unterbrechungsfreien Stromversorgungen nachgerüstet, die außerdem Spannungsspitzen u. a. m. ausblenden.

Die Verfügbarkeit der Systeme lag anfänglich zum Teil bei 60 %, beträgt aber mittlerweile bei den meisten Systemen nahe 100 %.

Aufgrund bisher vorliegender Erfahrungen scheint es möglich, das Verfahren auch auf kompliziertere Fälle (z. B. Mischqualitäten) anwenden zu können.

### **Zusammenfassung**

Bei Einspeisung von Gasen unterschiedlicher Brennwerte in ein Transportnetz können Pendelzonen zu Problemen in der Brennwertzuordnung führen. Der Einsatz rechnergestützter Identifikations-Meßgeräte gestattet es, sich ein realistisches, differenziertes Bild der geflossenen Gasströme anhand gemessener Größen zu machen. Unter Verwendung automatisierter Auswertungsmethoden bietet sich eine rationelle Methode, an beliebigen Stellen der Transport-schiene Brennwerte zeitgerecht zuzuordnen.

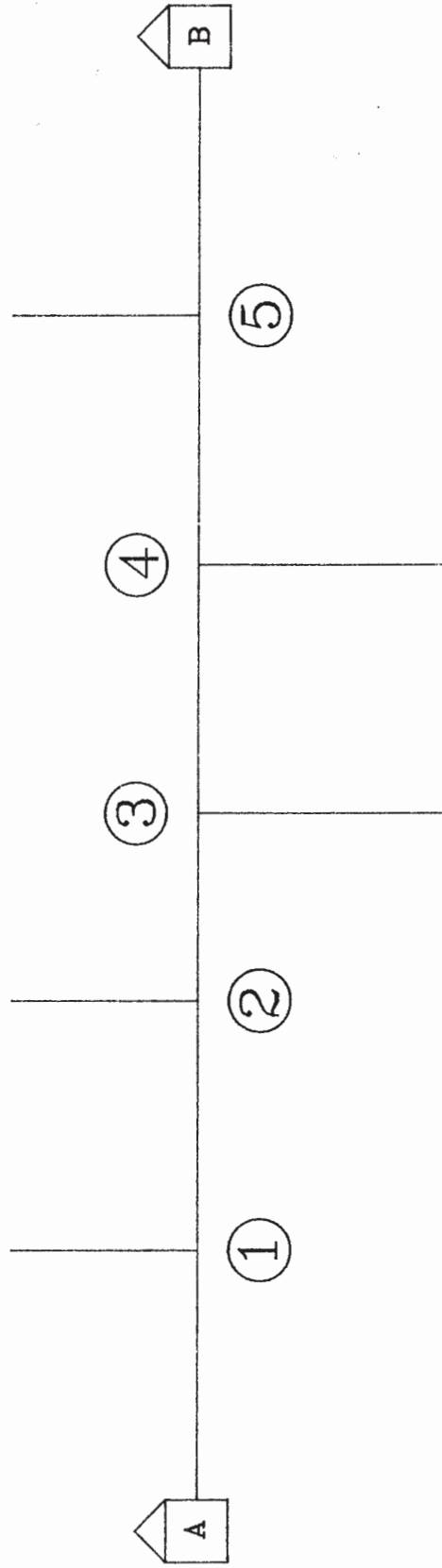
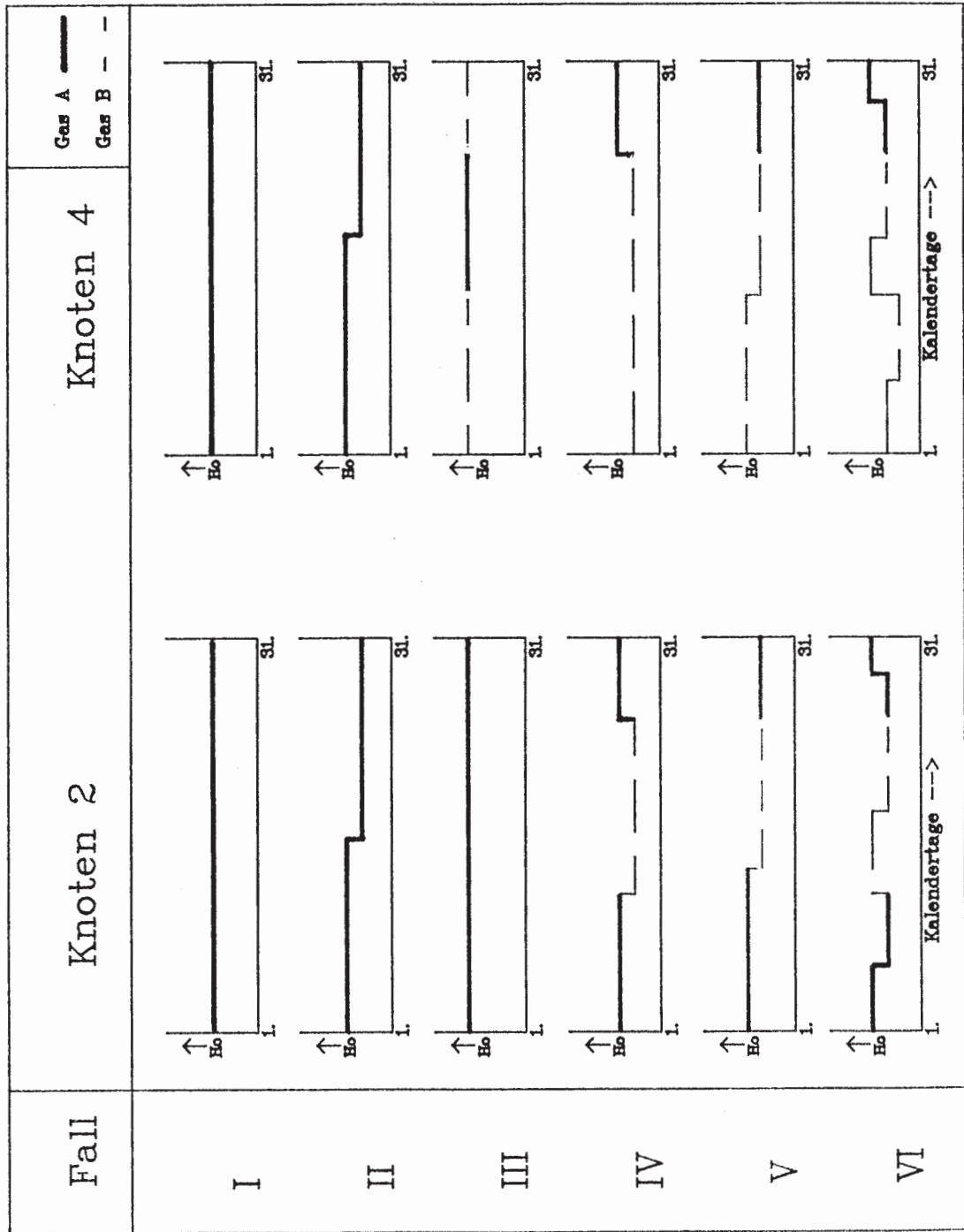


Bild 1:  
Transportleitung mit 5 Knoten und  
2 Kalorimeter-Stationen

Bild 2: Brennwertdiagramme an den Knoten 2 und 5



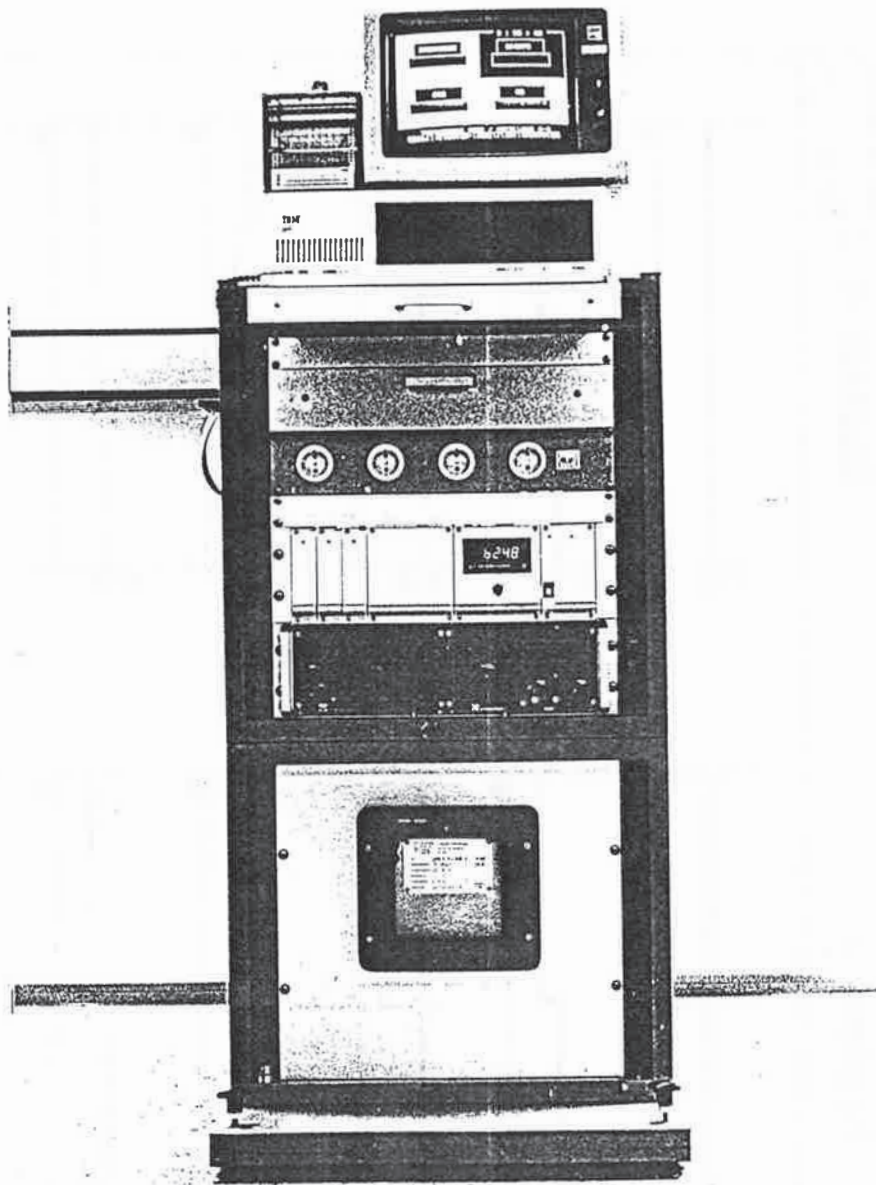


Bild 3: Identifikationsmeßgerät mit Meßgeräten, Linienschreiber, Trennverstärkern, Datenvorverarbeitung und Rechnerteil.



67. PTB-Seminar: Stand und Entwicklung der Gaskalorimetrie und der Thermischen Gasabrechnung am 10. und 11. Dezember 1987, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig.

### **Die Rolle des Erdgases in der deutschen Energieversorgung - wirtschaftliche und rechtliche Aspekte -**

F. B. Bramkamp, Bundesministerium für Wirtschaft,  
Bonn

### **Die Gaswirtschaft in der gesamt- und energiewirtschaftlichen Entwicklung in der Bundesrepublik Deutschland**

Erdgas ist in der Bundesrepublik Deutschland heute mit einem Anteil von rund 15% am Primärenergieverbrauch (PEV) - neben Mineralöl (ca. 43 %) und Steinkohle (ca. 20 %) - einer der drei Eckpfeiler unserer Energieversorgung. Dabei begann das Erdgaszeitalter erst Mitte der 60er Jahre, als das Erdgas aus einer Außenseiterposition mit einem PEV-Anteil von 1 % zu diesem Höhenflug ansetzte. Seitdem hat die deutsche Erdgaswirtschaft eine stürmische Aufbauentwicklung erlebt, die bis zum Jahre 1980 mit bemerkenswerter Stetigkeit verlief. Die kraftvolle Dynamik des deutschen Erdgasmarktes wurde durch die zweite Erdölkrise 1979/80 mit der Ölpreisexplosion vorübergehend gebrochen. Nach einigen Jahren mit abwärts gerichteter Tendenz stieg der Erdgasverbrauch erstmals im Jahre 1983 erneut leicht an und hat 1987 mit 16,7 % den Anteil der Jahre 1979/80 (1979: 16,0 %; 1980: 16,3 %) übertroffen.

Der Primärenergieverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland betrug im Jahre 1986 386,5 Mio t/SKE (SKE: Steinkohleneinheiten) und lag damit nur um 0,4 % höher als 1985 (zum Vergleich 1985: PEV + 2,4 % auf 385,0 Mio t/SKE).

Ein vergleichender Überblick über die Anteile der einzelnen Energieträger am PEV ergibt sich aus nachstehender Tabelle:

**Primärenergieverbrauch nach Energieträgern, Anteile in %**

Energieträger	1973	1979	1980	1982	1983	1984	1985	1986 <sup>2)</sup>
Steinkohlen	22,2	18,6	19,8	21,2	21,3	21,1	20,6	20,1
Braunkohlen	8,7	9,3	10,0	10,6	10,5	10,2	9,4	8,6
Mineralöle	55,2	50,7	47,6	44,2	43,5	42,1	41,4	43,3
Naturgas <sup>1)</sup>	10,2	16,2	16,5	15,3	15,6	15,9	15,5	15,1
Wasserkraft, Außenhandelssaldo Strom	2,2	1,4	1,9	2,2	2,5	1,8	1,5	1,9
Kernenergie	1,0	3,4	3,7	5,8	5,9	8,1	10,7	10,1
Sonstige Energieträger	0,5	0,4	0,5	0,7	0,7	0,9	0,9	0,9
Insgesamt	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) darunter Erdgas 10,0 16,0 16,3 15,0 15,3 15,6 15,3 14,9

2) vorläufig

Diese Tabelle zeigt deutlich die Veränderung der Anteile der einzelnen Energieträger seit 1973, dem Jahr der ersten Ölkrise. Insgesamt ist zum Energieverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland zu bemerken:

- Die Wirtschaft erzeugt ein seit 1973 um 30 % gestiegenes Bruttosozialprodukt mit weniger PEV.
- Der Ölanteil am PEV ist von 55 % zu Beginn der ersten Ölkrise auf ca. 40 % zurückgegangen
- Die größte Ölbezugsquelle war vor 10 Jahren der Golf, heute ist es die Nordsee

Die vorstehende Tabelle macht die beiden Einschnitte durch die Ölkrise 1973/74 und 1979/80 deutlich und zeigt den Spitzenverbrauch des Jahres 1979, der auf das durch konjunkturelle Abschwächung und Energiesparmaßnahmen bedingte Tief des Jahres 1982 absank, um seitdem wieder leicht anzusteigen. Wesentliche Ursache hierfür ist der konjunkturelle Aufschwung.

Die größten Einbußen erlitt das Mineralöl, das von 55,2 % PEV-Anteil im Jahre 1973 auf 43,3 % im Jahre 1986 zurückfiel. Dies entspricht den Zielen der Energiepolitik der Bundesregierung, die angesichts der genannten beiden Ölkrise auf eine Verringerung der Ölabhängigkeit ausgerichtet ist. Das Erdgas erlebte bis 1980 eine stürmische Expansion und zeigt danach ein relativ stabiles Bild mit in etwa gleichbleibendem PEV-Anteil. Auf die strukturellen Umbrüche, die sich hinter dieser stabilen Fassade verbergen, und deren Ursachen wird später zurückgekommen.

Die Gründe für die Verschiebung zwischen den einzelnen Energieträgern sind

- nachhaltige Energieeinsparmaßnahmen, die sich besonders stark bei den Energieträgern mit dem größten PEV-Anteil (Mineralöl) auswirken
- Substitution des Mineralöls durch andere Energieträger, um die Abhängigkeit von Mineralöl zu verringern
- Schärfung des Umweltbewußtseins mit der Konsequenz einer Hinwendung zu umweltfreundlichen Energieträgern; dies geschieht aber auch zur Vermeidung von Investitionen, die sonst zur Schadstoffminderung erforderlich gewesen wären.

### Die Struktur des Erdgasabsatzes

Der Gasabsatz in der Bundesrepublik Deutschland verteilt sich auf die einzelnen Bereiche wie folgt:

#### Naturgasabgabe der öffentlichen Gaswirtschaft nach Verbrauchssektoren in %

	1973	1977	1978	1979	1980	1982	1983	1984	1985	1986
Industrie	53,0	42,3	40,4	40,7	41,5	42,2	42,5	45,5	46,2	45,5
Öffentliche Kraftwerke	24,2	28,9	30,6	29,9	26,6	18,3	16,9	13,9	10,3	10,0
HuK (Übrige Endabnehmer) <sup>1)</sup>	22,8	28,8	29,0	29,4	31,9	39,5	40,6	40,6	43,5	44,5

<sup>1)</sup> HuK (Haushalte und Kleinverbraucher) bis 1983:

Haushalte, Handel, Kleingewerbe, landwirtschaftliche Betriebe, Heizwerke und Heizzentralen, sonstige Abnehmer.

Ab 1984:

Land-, Forstwirtschaft und Fischerei, Handel, private Haushalte, Gebietskörperschaften, sonstige Endabnehmer.

Die Tabelle zeigt die starken Veränderungen in der Absatzstruktur in den letzten Jahren:

- Gleichbleibend stabiler Absatz in der Industrie mit leicht ansteigender Tendenz seit 1982
- Starker Anstieg im HuK-Sektor
- Rapider Absatzverfall bei öffentlichen Kraftwerken

Die Abgabe an öffentliche Kraftwerke ist seit 1977 um fast zwei Drittel zurückgegangen, während der Absatz im HuK-Sektor im selben Zeitraum um mehr als 50 % zugenommen hat. In den letzten Jahren hat sich die Struktur des Erdgasverbrauchs zugunsten der Bereichs verschoben, in denen die besonderen Eigenschaften des Erdgases, nämlich

- Umweltfreundlichkeit
- gute Regelbarkeit
- rationelle Einsatzmöglichkeiten in modernen Verbrauchsgeräten

besonders zur Wirkung kommen.

Die Gründe für den Niedergang des Gases im Kraftwerkssektor sind die Kohlevorrangpolitik der Bundesregierung, insbesondere bei der Verstromung, die Preisvorteile der Kohle und das Anwachsen des Anteils der preisgünstigen Kernenergie in den letzten Jahren.

Im HuK-Sektor wird eine Fortsetzung des positiven Trends erwartet. Die Gaswirtschaft rechnet damit, daß sich die günstige Entwicklung beim Anschluß neuer Haushalte an die Gasversorgung fortsetzt. So ist 1986 die Anzahl der gasbeheizten Wohnungen wieder um etwa 260 000 auf ca. 7,25 Mio gestiegen. Für 1990 wird mit einem Anstieg auf ca. 8 Mio gerechnet. Nach Angaben der Statistischen Landesämter war 1986 in 56 % der zum Bau genehmigten neuen Wohnungen Erdgas, in 31 % Heizöl, in 5,5 % Fernwärme und in 6 % Strom als Heizenergie vorgesehen. Gas ist heute mit 29 % an der Beheizung der insgesamt etwa 25 Mio Wohnungen in der Bundesrepublik Deutschland beteiligt; führender Energieträger ist hier nach wie vor das Heizöl mit einem Anteil von 48 %.

Ebenso wird mit weiteren Absatzerfolgen im Kleingewerbebereich gerechnet. Auch im Industriebereich werden die Zukunftsaussichten günstig beurteilt.

Die aufgezeigte strukturelle Entwicklung des Erdgases steht in Einklang mit der Energiepolitik der Bundesregierung. Im Kraftwerksbereich versucht jedoch die Gaswirtschaft den Absatzrückgang durch den Substitutionsprozeß zu Lasten des Gases zum Stillstand zu bringen. Denn der Gaseinsatz in den Kraftwerken leistet neben den (teuren) Erdgasspeichern und den unterbrechbaren Lieferungen an Großabnehmer einen wesentlichen Beitrag zum Ausgleich der saisonalen Absatzschwankungen, die durch den wachsenden Anteil des Heizgases beim Absatz tendenziell verstärkt werden.

Bild 1 zeigt das monatliche Aufkommen und die monatliche Abgabe von Erdgas für das Jahr 1986 und macht die saisonalen Absatzschwankungen deutlich.

### **Erdgasbeschaffung**

Die gegenwärtige Versorgung mit Naturgas stützt sich zu 70 % auf westeuropäische Quellen. 1986 stammten

- aus inländischer Förderung 15,0 Mrd m<sup>3</sup> oder 26,8 %
- aus den Niederlanden 16,6 Mrd m<sup>3</sup> oder 29,7 %
- aus Norwegen 7,4 Mrd m<sup>3</sup> oder 13,2 %
- aus Dänemark 0,4 Mrd m<sup>3</sup> oder 0,8 %
- aus der UdSSR 16,2 Mrd m<sup>3</sup> oder 28,9 %
- aus sonstigen Ländern 0,3 Mrd m<sup>3</sup> oder 0,6 %

Diese ausgewogene Struktur der deutschen Gasversorgung, die sich auf eine breite Diversifikation stützt, bietet eine hohe Versorgungssicherheit. Die Versorgungssicherheit (bei allen Energieträgern) hat einen hohen Stellenwert in der deutschen Energiepolitik. Erdgasimportverträge mit mehreren Ländern mindern das Risiko von möglichen technisch bedingten Lieferunterbrechungen. Darüber hinaus bieten sie die Gelegenheit, günstigere Bezugspreise und -bedingungen auszuhandeln.

Importverträge werden in der Regel für eine Laufzeit von 20 bis 25 Jahren abgeschlossen. Für diese Laufzeit ist normalerweise noch eine mehrjährige Vorlaufzeit zur technischen Erschließung des Erdgasprojektes (siehe z. B. beim Troll-Feld) vorgeschaltet. Es liegt auf der Hand, daß angesichts der Unsicherheiten in der Energiemarkt- und in der Energiepreisentwicklung derart lange Laufzeiten nur auf die Grundlage ausgewogener und flexibler Preisanpassungsklauseln vereinbart werden können. Vergangenheit und Gegenwart haben gezeigt, daß es möglich ist, sowohl bei erheblicher Energiepreissteigerung als auch bei drastischem Preisverfall die Wettbewerbsfähigkeit des Erdgases auf dem Wärmemarkt zu sichern. In den vergangenen Jahren wurden die Preisklauseln in den meisten Importverträgen den aktuellen Wettbewerbsverhältnissen angepaßt.

Der Importpreis muß nach dem Gedanken der Anlegbarkeit des Preises stets die Wettbewerbs- und Substitutionsverhältnisse auf dem Energiemarkt des Verbraucherlandes widerspiegeln. Er muß sich daher an den Preisen der Konkurrenzenergien in allen Absatzsektoren ausrichten. Die Erdgasbeschaffungsverträge stellen somit in der Preisbildung nicht auf die Kosten der Gasproduktion und des Gastransports ab, sondern auf die Wettbewerbsfähigkeit beim Endverbraucher. Dementsprechend wurde auch die in der Vergangenheit übliche ausschließliche Bindung an das schwere Heizöl entsprechend den Veränderungen im Wärmemarkt in starkem Maße zugunsten des leichten Heizöls als des jetzigen Hauptkonkurrenten zurückgenommen.

Die deutschen Erdgasimportverträge werden zu cif-Preisen abgeschlossen, d. h. das Gas wird frei deutsche Grenze bezogen. Dabei übernimmt der Lieferant die Kosten für Produktion und Transport zur Grenze sowie das unternehmerische Risiko für die hohen Investitionen, die Produktion und Transport erforderlich machen. Die Lieferanten müssen versuchen, diese Kosten in ihren Kalkulationen unterzubringen. Da die Transportleitungen nicht für andere Zwecke genutzt werden können, ergibt sich auch von daher eine starke Bindung zwischen Exporteur und Importeur und ein enges gemeinsames wirtschaftliches Interesse für eine erfolgreiche Abwicklung der Verträge.

Zu den Erdgasbezugsquellen:

#### Inländische Förderung

Die inländische Förderung bildet nach wie vor eine sichere Basis unserer Erdgasversorgung. Die deutschen Erdgasproduzenten haben die Erwartung, daß das inländische Förderniveau bis zum Jahre 2000 in etwa stabil bleiben wird; das jährliche Förderniveau schwankt zwischen 15 Mrd m<sup>3</sup> (1986) und 18 Mrd m<sup>3</sup> (1984). Voraussetzung ist jedoch, daß die Explorationstätigkeit und die Investitionen für Neufunde unvermindert fortgesetzt werden.

#### Niederlande

Anfang 1985 wurde ein neuer Erdgasvertrag mit den Niederlanden abgeschlossen, der den niederländischen Erdgasanteil an unserer Gasversorgung in Höhe von etwa einem Viertel bis zum Jahre 2010 stabilisiert (Neumengen: ca. 13 Mrd m<sup>3</sup>/a). Nach der bisherigen Vertragsregelung wären die niederländischen Lieferungen in der zweiten Hälfte der 90er Jahre ausgelaufen.

#### Norwegen

Seit 1977 wird Erdgas aus dem Ekofisk-Feld bezogen. Die Verträge für diese Lieferungen laufen bis Ende der 90er Jahre.

Im Jahre 1985 wurden mit Norwegen Verträge über die Lieferung von Erdgas aus den Feldern Statfjord, Heimdal und Gullfaks über insgesamt etwa 2,5 Mrd m<sup>3</sup>/a vereinbart. Die Lieferungen aus dem Statfjord-Feld begannen im Herbst 1985, die aus Heimdal im April 1986 und die aus Gullfaks im Juli 1987.

Für den Transport des Erdgases wurde in der Nordsee ein Leitungssystem von 1 320 km Länge gebaut, welches aus der Ekofisk-Emden-Pipeline (440 km Länge) und dem Statpipe-System (880 km Länge) besteht. Mit diesem Leitungssystem, bei dessen Bau technische Pionierleistungen vollbracht wurden, werden auch die Niederlande, Belgien und Frankreich versorgt.

Die am 15. August 1987 abgeschlossene Anhebung der Plattformen im Ekofisk-Fördergebiet, die durch die Absenkung des Meeresbodens um rund 4 m erforderlich wurde, war ein in der Offshore-Industrie bisher einmaliges Vorhaben. Durch diese Maßnahme sind die Plattformen auch gegen eine sogenannte "Jahrhundertwelle" mit einer angenommenen Höhe von 25 m gesichert.

Am 30. Mai 1986 haben die im Nordseekonsortium zusammengefaßten Erdgasimporteure mit den norwegischen Produzenten Gaslieferverträge über 18,26 Mrd m<sup>3</sup>/a Erdgas aus den Feldern Sleipner und Troll abgeschlossen, die inzwischen von allen Regierungen genehmigt wurden. Auf die deutschen Importeure entfallen 8,26 Mrd m<sup>3</sup>/a mit einer Option zur Erhöhung der Bezugsmenge ab Mitte der 90er Jahre je nach Bedarf. Die Produktion des Sleipner-Feldes soll 1992/93 und die des Troll-Feldes etwa 1996 beginnen. Die Plateauphase der Produktion soll um die Jahre 2000/2001 erreicht werden. Die Laufzeit der Verträge reicht über das Jahr 2020 hinaus. Für die Lieferungen nach Deutschland und den Niederlanden können die

bestehenden Leitungen Statpipe und Ekofisk-Emden genutzt werden. Für die Lieferungen nach Frankreich und Belgien soll eine neue Leitung nach Zeebrügge/Belgien gebaut werden.

Das Troll-Sleipner-Abkommen ist eines der größten Erdgasgeschäfte überhaupt und reicht am weitesten in die Zukunft. Es ist ein ganz wesentliches Element für die Sicherheit der europäischen Erdgasversorgung. Durch dieses Vertragwerk dürfte der Anteil norwegischen Erdgases an unserer Erdgasversorgung weiter anwachsen. Aus heutiger Sicht ist es nicht ausgeschlossen, daß Norwegen im Jahr 2010 ein Viertel des deutschen Erdgasaufkommens liefert (1986: 13,2 %).

#### UdSSR

Mit der UdSSR wurden vier Verträge abgeschlossen, der letzte Vertrag 1981. Die Plateauphase der vier Verträge wird Anfang der 90er Jahre erreicht. Die Laufzeit der Erdgaslieferverträge reicht über das Jahr 2000 hinaus. Insgesamt wurden 21 Mrd m<sup>3</sup>/a kontrahiert.

#### Dänemark

Seit Herbst 1984 wird eine kleinere Erdgasmenge (rund 0,4 Mrd m<sup>3</sup>/a) bezogen.

#### Sonstige

Erstmals lieferte im November und Dezember 1986 die algerische Staatsgesellschaft Sontrach kleinere Mengen (insgesamt 0,14 Mrd m<sup>3</sup>) verflüssigtes Erdgas. Dabei handelte es sich um Spot-Mengen, die im Rahmen von Sondervereinbarungen aufgrund günstiger Preise bezogen wurden.

### **Europäischer Erdgasverbund**

Das deutsche Erdgasleitungsnetz hat eine Länge von etwa 182 500 km. Es ist in den grenzüberschreitenden europäischen Erdgasverbund mit einer Länge von über 500 000 km eingebettet. Durch diesen weiträumigen Verbund sind Erdgasquellen des westeuropäischen Kontinents, der norwegischen Nordsee, Westsibiriens und auch Nordafrikas miteinander verbunden. Das europäische Erdgasverbundnetz reicht von der Nordsee bis zum Mittelmeer und vom Atlantik bis weit nach Osteuropa hinein.

Dieser Verbund ist unter dem Gesichtspunkt der Versorgungssicherheit von erheblicher Bedeutung, da er für die westeuropäischen Länder ein Instrument zur Streuung ihrer Bezugsquellen ist. Das Leitungssystem der Bundesrepublik ist Herzstück dieses Verbundsystems.

Der enge Leitungsverbund ermöglicht es Importgesellschaften aus verschiedenen Ländern, im Rahmen von Konsortien Importverhandlungen zu führen und so Produzenten und Exporteuren die Erschließung großer Projekte zu ermöglichen, die sonst vielleicht nicht zustande kämen. Hier mag das soeben abgeschlossene Troll-Projekt in

der norwegischen Nordsee als Beispiel dienen, das wegen seines Umfangs, der großen Wassertiefe (340 m) und der zu bewältigenden technischen Schwierigkeiten (weicher Meeresuntergrund) besonders hohe Investitionen (vor dem Hintergrund z. Zt. stark gesunkener Öl- und Gaspreise) erfordert. Durch dieses gemeinsame Vorgehen wird die Erschließung zusätzlicher Erdgasfelder ermöglicht und zugleich das mit den Projekten verbundene Risiko verteilt.

Wegen dieser engen internationalen Pipelinevermaschung kann außerdem bei Störungen in der Erdgasversorgung flexibel reagiert und bei Ausfall eine Quelle durch eine andere ersetzt werden.

### **Die Preisbildung bei Erdgas**

#### Die rechtliche Situation

Es gibt keine staatliche Preisregelung. Das Energiewirtschaftsgesetz legt in § 6 die Anschluß- und Versorgungspflicht der Gasversorgungsunternehmen fest und gibt in § 7 dem Wirtschaftsminister die Ermächtigung, Preisregelungen zu erlassen. Derartige Preisvorschriften mit einer Preisaufsicht existieren aber nicht. Aufgrund von § 7 Energiewirtschaftsgesetz wurden lediglich erlassen

- die Bundestarifordnung Gas vom 10. Februar 1959, die vorschreibt, daß allgemeine Tarife, mindestens ein Kleinverbrauchs- und ein Grundpreistarif, gebildet werden, sowie
- die Verordnung über allgemeine Bedingungen für die Gasversorgung von Tarifkunden (AVBGasV vom 21. Juni 1979), welche die allgemeinen Bedingungen festlegt, zu denen Gasversorgungsunternehmen jedermann an das Gasnetz anzuschließen und zu allgemeinen Tarifpreisen zu versorgen haben.

#### Die Preisentwicklung in der Praxis

Die Kleinverbrauchstarife spielen zwar mitunter politisch, mengenmäßig aber keine große Rolle. Mengenmäßig sind die sogenannten Sonderverträge in der Heizgas- und in der Industrierversorgung bedeutsam.

Meßlatte bei der Preisbildung ist der sogenannte "anlegbare Preis". Der anlegbare Preis wird als der Preis definiert, den der einzelne Verbraucher für Erdgas zu zahlen bereit ist. Da der Verbraucher grundsätzlich die freie Wahl des Energieträgers hat, wird er für Erdgas nicht mehr zu zahlen bereit sein, als seine jeweils günstigste Versorgungsalternative an Kosten verursacht. Entscheidendes Element bei der Beurteilung des anlegbaren Preises war stets, wie das Prinzip in der Praxis verwirklicht wurde, ob also beim Letztverbraucher ein Substitutionswettbewerb gegeben ist.



Damit stellt sich die Frage, wie sich der anlegbare Preis beim Verbraucher auswirkt.

Der Ölpreisverfall im vergangenen Jahr (Rückgang des Grenzübergangswertes für Rohöl im Jahresdurchschnitt 1986 um rund 60 %) erlaubt hier eine zeitnahe und exemplarische Betrachtung.

- a) Im HuK-Bereich wirken sich wegen der Vertragsstruktur Preisänderungen beim Heizöl nur mit Zeitverzögerung beim Erdgas aus. Wegen des Drucks durch Öffentlichkeit und Wettbewerb auf die Ortsgasunternehmen haben die Ferngasunternehmen in Vereinbarungen mit ihren regionalen und kommunalen Abnehmern die bisher halbjährlichen Preisanpassungstermine in der Regel auf ein Vierteljahr verkürzt. Durch diese schnellere Anpassung blieb das Erdgas - bei Beibehaltung des Preisbildungsprinzips - auch bei extremem Preisverfall des Heizöls wettbewerbsfähig.

Hierzu ist anzumerken, daß die Kehrseite der jetzt schnelleren Preisanpassung ist, daß durch kürzere Preisanpassungsintervalle Ölpreissteigerungen den Gaspreis schneller erreichen.

Bei der Betrachtung der tatsächlichen Erdgaspreise vor Ort ist zu bedenken, daß bei den letztversorgenden Regional- und Ortsgasunternehmen die Beschaffung nur mit etwa 60 bis 70 % der Gesamtkosten in die Kalkulation eingeht und die örtliche Wettbewerbssituation die Preisfestsetzung erheblich beeinflusst (Verbundunternehmen, Subventionierung anderer Betriebsbereiche).

- b) Bei den Sonderverträgen, also im gewerblichen Bereich, kommt das Anlegbarkeitsprinzip in seiner strikten Form zur Geltung. Beim Absatz an Industriekunden und an andere Großabnehmer erfolgt die Preisfestsetzung auf der Basis individueller Verträge jetzt meist monatlich. Dies war notwendig geworden, weil das Gas bei zu langsamer Anpassung wegen des extrem billigen Heizöls Absatzeinbußen hinnehmen mußte.

Hier herrscht also ein unmittelbarer Wettbewerb zwischen den einzelnen Energieträgern. Der Preis der jeweils günstigsten Versorgungsalternative diktiert den anlegbaren Preis auf aktueller und individueller Basis.

- c) Insgesamt ist somit bei Betrachtung der jüngsten Entwicklung festzustellen, daß die starken und schnellen Preisrückgänge beim Heizöl die Gaswirtschaft zu einer schnelleren Überprüfung und Anpassung der Preismechanismen für Gas veranlaßt haben.

## Zur Preisaufsicht

Die Preisbildung unterliegt keiner staatlichen Preisüberwachung. Eine staatliche Aufsicht über die Erdgaspreise wurde bereits 1959 aufgehoben. Die Bundesregierung vertrat damals die Auffassung, daß eine staatliche Preisaufsicht nicht mehr erforderlich sei, da das Erdgas im Substitutionswettbewerb mit anderen Energien stehe. Diese Auffassung ist auch heute noch zutreffend. Die Gasversorgungsunternehmen unterliegen lediglich der Kartellaufsicht nach dem Gesetz gegen Wettbewerbsbeschränkungen (GWB). Ein zentrales Instrument der Kartellbehörden ist die sogenannte Mißbrauchsaufsicht (§ 103 Abs. 5 Satz 2 Nummern 1 und 2 sowie § 22 Abs. 4 GWB).

## Die Struktur der deutschen Gaswirtschaft

Auf dem deutschen Markt tätigten 1986 536 Unternehmen der Gaswirtschaft mit 36 400 Beschäftigten einen Umsatz von rund 57,1 Mrd DM. Die Investitionen betragen 1985 ca. 3,8 Mrd DM (für 1986 liegen noch keine Zahlen vor).

Bei der Gasverteilung erfolgen Einkauf, Transport und Weiterverteilung an die Endverbraucher im Modell nach der Kette: Produzenten bzw. Importeure, Ferngasgesellschaften, regionale Verteiler, Ortsgasunternehmen, Endabnehmer. In der Praxis treten allerdings mannigfaltige Variationen und Mischungen auf.

Die 536 Unternehmen der Gaswirtschaft teilen sich wie folgt auf: 12 Erdgasproduzenten, 16 Ferngasunternehmen, 93 regionale Verteiler und 414 Ortsgasunternehmen. Von dem Erdgasinlandsabsatz im Jahre 1986 (52,8 Mrd m<sup>3</sup>) wurden von Ortsgasunternehmen und regionalen Verteilern etwa 50 % an Letztverbraucher abgesetzt, die damit ihr Gewicht in der deutschen Gaswirtschaft in den letzten Jahren erheblich verstärken konnten (Anteil 1970: 38,3 %. Auf die Ferngasgesellschaften entfielen 27 %, direkt an Verbraucher wurden von Fördergesellschaften ca. 23 % geliefert.

Von den 507 regionalen und Ortsgasunternehmen sind 263 Verbundunternehmen für Gas, Wasser, Strom und/oder Fernwärme, 138 für Gas und Wasser, 41 für Gas und Strom, etwa 82 sind Regiebetrieb, Zweckverband, Eigenbetrieb, Eigengesellschaft oder GmbH/AG in überwiegend öffentlichem Besitz, etwa 13 % gemischtwirtschaftliche (öffentlich/privat) AG/GmbH und etwa 5 private AG/GmbH.

## Erdgasreserven

Eine Erdgasknappheit ist in absehbarer Zukunft nicht zu erwarten. Die Reservesituation bei Erdgas ist günstig. Allerdings ist die Bestimmung der Reichweite der vorhandenen Vorräte trotz aller Fortschritte bei der Exploration mit Unsicherheiten belastet. In der Vergangenheit wurden bisher laufend neue Vorkommen entdeckt oder aber bereits entdeckte Vorkommen positiver bewertet (so z. B. in den letzten Jahren das Groningen-Feld in den Niederlanden).

Man unterscheidet:

- sichere Reserven, die nach dem jeweiligen Stand der Produktionstechnik aus bereits erschlossenen Lagerstätten mit hoher Wahrscheinlichkeit und wirtschaftlich förderbar sind
- wahrscheinliche Reserven, die nach dem jeweiligen Stand der geologischen Kenntnisse aus einer bereits explorierten Lagerstätte mit hinreichender Wahrscheinlichkeit förderbar und wirtschaftlich gewinnbar sind
- mögliche Reserven, die noch nicht entdeckt, aber nach dem jeweiligen Stand geologisch-geophysikalischer Kenntnisse in hoffigen Gebieten zu erwarten sind.

Die sicher gewinnbaren Welterdgasreserven sind im letzten Jahrzehnt eindrucksvoll gestiegen. Wenn man die Reserven durch die Weltjahresförderung dividiert, ergab sich im Jahre 1970 eine Reichweite bis zum Jahre 2010, also von vierzig Jahren, während die weltweiten Reserven nach heutigem Stand eine Reichweite bis über das Jahr 2040, also von sechzig Jahren haben. Die wahrscheinlichen und potentiellen Reserven ergeben eine zusätzliche Reichweite von nochmals etwa hundert Jahren.

### **Sicherheit der Erdgasversorgung**

Die Sicherheit der Erdgasversorgung ist insbesondere im Zusammenhang mit dem Abschluß des 4. sowjetischen Erdgasimportvertrages durch deutsche und andere westeuropäische Unternehmen eingehend untersucht und diskutiert worden. Aus diesem Anlaß haben sich auch die Internationale Energieagentur (IEA) in Paris und die Europäischen Gemeinschaften (EG) intensiv mit diesem Problem befaßt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen und auch der IEA-Erdgasstudie vom April 1986 war, daß unsere Gasversorgung aus heutiger Sicht nicht durch einseitige Importabhängigkeiten gefährdet ist. Die IEA-Studie weist aus, daß bis zum Jahr 2010 - das war der Betrachtungshorizont - die Risiken steigender Importe beherrscht werden können, wenn die Mitgliedsländer ihre bisherige Politik der Diversifikation der Importe, der Weiterentwicklung eigener Ressourcen und der Vorsorge für evtl. Lieferunterbrechungen fortsetzen.

Zwar können auch mit Erdgasimporten Sicherheitsrisiken verbunden sein. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die bei Erdgas üblichen langfristigen Importverträge, auf die die Produzenten wegen ihrer hohen Investitionen besonderen Wert legen, einseitigen Eingriffen in die Lieferbeziehungen entgegenwirken und eine gewisse Stabilität garantieren.

Wegen der verbleibenden Sicherheitsrisiken sind aber auch bei Erdgas entsprechend seinen technischen und wirtschaftlichen Besonderheiten und seiner Eigenschaft als leitungsgebundener Energie Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Entsprechend der marktwirtschaftlichen Grundhaltung liegt in der Bundesrepublik Deutschland die vorrangige Verantwortung für die Sicherheit der Gasversorgung bei den Gasversorgungsunternehmen selbst. Zu deren Vorsorgemaßnahmen gehören

- Diversifizierung des Erdgasaufkommens (wie bei der Beschaffungssituation dargelegt)
- inländische Förderung mit einer gewissen Flexibilität
- Unterbrechbarkeitsklauseln in den Lieferverträgen mit Kraftwerken und Industrieanlagen, die andere Energien einsetzen können
- Bau kommerzieller Untertagespeicher
- weiterer Ausbau des Erdgasleitungsnetzes
- Integration in das europäische Erdgasverbundnetz
- grenzüberschreitende Zusammenarbeit der Ferngasgesellschaften

Für den Fall, daß die privatwirtschaftlichen Instrumente nicht ausreichen, steht als ultima ratio das notwendige administrative Kriseninstrumentarium zu Verfügung, und zwar

- die Gassicherungsverordnung für den Fall der Gefährdung oder Störung der Einfuhr von Erdgas oder für den Fall, daß eine Krise bei Erdöl oder Erdölerzeugnissen auf den Gasbereich durchschlägt und
- die Gaslastverteilungs-Verordnung für den Spannungs- und Verteidigungsfall.

Zwar haben beide Verordnungen jeweils andere rechtliche und materielle Voraussetzungen. Beide dienen jedoch der Beherrschung von Gasversorgungskrisen und haben im Grunde deckungsgleiche Eingriffstatbestände für Bewirtschaftungsmaßnahmen der Verwaltung.

### **Erdgas und die energiepolitischen Ziele der Bundesregierung**

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Energiepolitik fester Bestandteil der Wirtschaftspolitik. Auch für sie gelten marktwirtschaftliche Regeln. Die Verantwortung für wirtschaftliches Handeln liegt nicht beim Staat, sondern in erster Linie bei den Unternehmen. Das bedeutet aber nicht, daß dem Staat die Rolle eines bloßen Betrachters zufällt. Es gibt eine Reihe von Gründen, die spezifische staatliche Regelungen erfordern und rechtfertigen, z. B. der Aspekt der Versorgungssicherheit oder die enge Wechselbeziehung zu anderen Politikbereichen wie der Umweltpolitik.

Aufgabe der Energiepolitik ist es vor allem, geeignete Rahmenbedingungen für die Energieversorgung zu schaffen und zu sichern sowie die energiepolitischen Ziele zu definieren.

Für die an Energierohstoffen arme Bundesrepublik Deutschland geht es dabei um die Verwirklichung einer Energieversorgung, die

- mittel- und langfristig sicher ist
- zu möglichst günstigen volkswirtschaftlichen Gesamtkosten auf lange Sicht erfolgt
- sparsam und rationell ist
- den Erfordernissen des Umweltschutzes Rechnung trägt

Diese energiepolitische Ausrichtung wurde erstmals im Energieprogramm 1973 festgelegt und ist auch nach den drei Fortschreibungen heute noch gültig. Am 24. September 1986 hat die Bundesregierung Bilanz und Schwerpunkte ihrer Politik in einem Energiebericht erneut ausführlich dargelegt und diese grundsätzliche Linie bestätigt.

Die Entwicklung der deutschen Gaswirtschaft steht in Einklang mit den aufgezeigten energiepolitischen Zielen.

### **Ausblick**

Die weitere Entwicklung des Erdgases auf dem deutschen Energiemarkt hängt von vielen Unbekannten ab. Die einschlägigen Prognosen wissenschaftlicher Institute und maßgeblicher Energieunternehmen gehen davon aus, daß der Primärenergieverbrauch bis zum Jahre 2000 mehr oder weniger stagniert. Die Schätzungen über den Anteil des Naturgases am PEV bewegen sich überwiegend zwischen 16 und 18 %. Dabei wird die Marktstellung des Erdgases im Verhältnis zu den anderen Energieträgern fest eingeschätzt.

Der jetzige scharfe Wettbewerb auf dem Wärmemarkt wird fort dauern. Damit kommt der preislichen Konkurrenzfähigkeit des Energieträgers Gas auch in Zukunft besonderes Gewicht für seine Marktstellung zu. Der Gaspreis wird sich weiterhin an den Preisen konkurrierender Energien, insbesondere den Ölproduktpreisen, ausrichten und auf geänderte Preisverhältnisse am Energiemarkt flexibel reagieren müssen. Die besonderen Anwendungsvorteile, vor allem die Umweltfreundlichkeit, werden den Gasabsatz allerdings unterstützen.

Andere Faktoren für den künftigen Gasabsatz sind neben der gesamten und der sektoralen Wirtschaftsentwicklung unter anderem abnehmende Bevölkerungszahl, nachlassender Bedarf an Neubauwohnungen, geringerer Verbrauch der Gasgeräte, Umstrukturierung in der Industrie zu Lasten energieintensiver Branchen und nicht zuletzt die Gesetzgebung zum Umweltschutz.

Es bleibt abzuwarten, ob sich die Absatzperspektiven der deutschen Gaswirtschaft auf einen Anteil von ca. 18 % am PEV in den nächsten Jahren erfüllen. Eine solche Größenordnung würde dem Beitrag des Erdgases zur Energieversorgung in den Europäischen Gemeinschaften (18 %) und in der Welt (20 %) entsprechen. Sie wäre auch unter den Gesichtspunkten Versorgungssicherheit und Umweltschutz aus heutiger Sicht energiepolitisch ausgewogen.

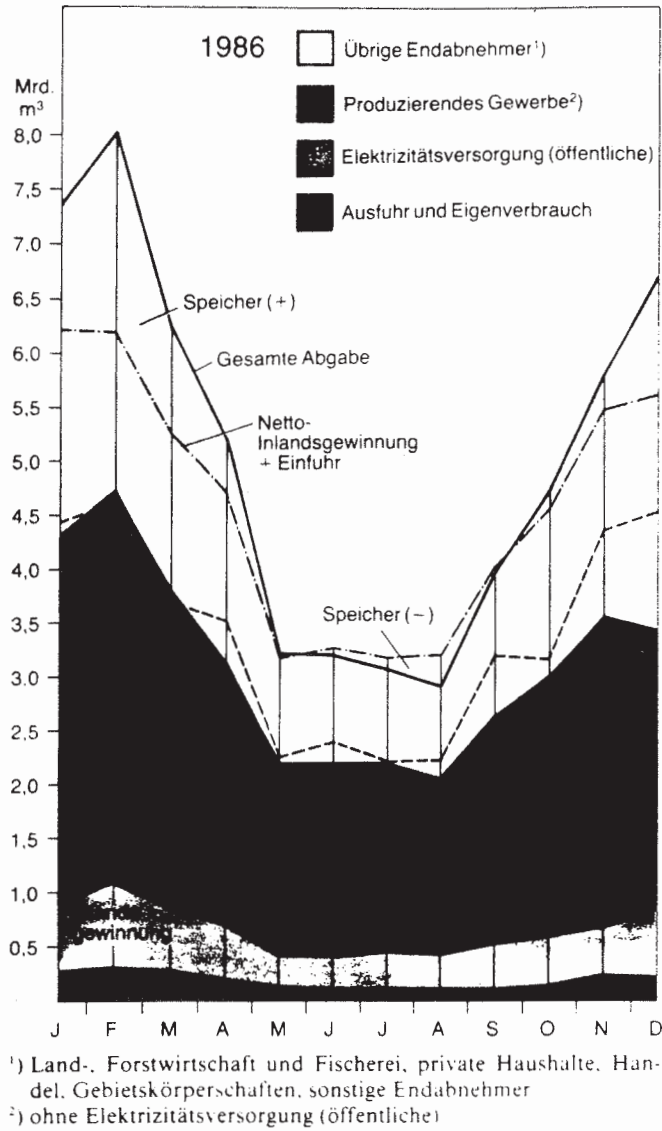


Bild 1 Monatliches Aufkommen und monatliche Abgabe von Erdgas der öffentlichen Gaswirtschaft an inländische Endabnehmer (aus Gas · Erdgas 128 (1987) S. 394)

