



Europees "Train the Trainer"-programma voor hulpverleners

Les 2

Eigenschappen van waterstof

NIVEAU I

Brandweerman

De informatie in deze les is gericht op het niveau van **brandweerman**.

Dit onderwerp is ook beschikbaar op niveau IV (specialist).

Deze les maakt deel uit van een pakket met opleidingsmateriaal voor de niveaus I tot IV: brandweerman, onderofficier, officier en specialist. Gelieve de les af te stemmen op de competenties en de leerverwachtingen van de doelgroep.

Opmerking: dit materiaal is eigendom van het HyResponder Consortium en moet als dusdanig erkend worden; de resultaten van HyResponse zijn als basis gebruikt.



Disclaimer

Ondanks de zorg waarmee dit document werd opgesteld, is de volgende disclaimer van toepassing: de informatie in dit document wordt verschaft zoals ze is; er wordt geen enkele garantie gegeven dat de informatie geschikt is voor een bepaald doel. De gebruiker ervan gebruikt de informatie op eigen risico en verantwoordelijkheid.

Het document bevat enkel de meningen van de auteurs. De FCH JU en de Europese Unie zijn niet aansprakelijk voor enig gebruik dat gemaakt zou worden van de hierin verschaft informatie.

Dankwoord

Het project heeft subsidies ontvangen van de Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) onder subsidieovereenkomst nr. 875089. De JU ontvangt steun van het onderzoeks- en innovatieprogramma Horizon 2020 van de Europese Unie en van het Verenigd Koninkrijk, Frankrijk, Oostenrijk, België, Spanje, Duitsland, Italië, Tsjechië, Zwitserland en Noorwegen.

Overzicht

In deze les worden de voor de veiligheid relevante eigenschappen van waterstof besproken. De voordelen van waterstof tegenover traditionele brandstoffen op basis van koolwaterstof zijn zeer duidelijk:

- er wordt tijdens de verbranding geen CO₂ uitgestoten;
- waterstof kan meer energie produceren per massa-eenheid;
- waterstof kan opgewekt worden uit een aantal hernieuwbare energiebronnen zoals wind, zon, getijden en waterkracht.

Vanuit veiligheidsoogpunt is waterstof niet meer of minder gevaarlijk dan andere brandstoffen, maar wel anders. Het verschil ligt in zijn specifieke fysische eigenschappen en verbrandingskenmerken. Niet alleen hulpverleners, maar ook het brede publiek zou zich bewust moeten zijn van deze eigenschappen, aangezien ze rechtstreeks verband houden met gevaarlijk gedrag van waterstof. Zo zijn waterstoflekken bijvoorbeeld moeilijk te detecteren met de menselijke zintuigen omdat waterstof kleur-, geur- en smaakloos is. Waterstof heeft een onzichtbare vlam wanneer het brandt in zuivere lucht. Het is gevoelig voor lekken, en waterstofbranden kunnen escaleren tot explosies. Anderzijds is het grootste voordeel van waterstof vanuit veiligheidsoogpunt zijn massadichtheid, die gering is in vergelijking met andere gassen, waardoor het uit de zone van een incident/ongeval kan wegstromen en zich met lucht kan vermengen tot een veilige concentratie wordt bereikt.

Deze les bespreekt het verband tussen structurele, fysische en chemische eigenschappen, kenmerken inzake brandbaarheid en ontsteking en een aantal veiligheidsaspecten van waterstof. Ook worden de voornaamste parameters van waterstof vergeleken met die van traditionele brandstoffen die op dit moment gebruikt worden.

Het HyResponse-project wordt hier vermeld omdat het hier voorgestelde materiaal gebaseerd is op de originele lessen van HyResponse (<http://www.hyresponse.eu>).

Trefwoorden

Massadichtheid, ontsteking, verbranding, ontvlambaarheidsgrens, detonatie

Inhoudstafel

Overzicht	3
Trefwoorden	3
1. Doelgroep	5
1.1 Taakomschrijving: brandweerman	5
1.2 Competentieniveau: brandweerman	5
1.3 Voorkennis: brandweerman	5
2. Inleiding en doelstellingen	6
3. Verschillende vormen van waterstof	8
3.1 Atomaire en moleculaire waterstof	8
3.2 Vormen van waterstof: gasvormig, vloeibaar en vast (nabij het smeltpunt)	8
4. Fysische eigenschappen van waterstof	11
4.1 Drijfvermogen van waterstof als voordeel voor de veiligheid	11
4.2 Ontstekingseigenschappen	11
4.3 Vlam	14
4.4 Explosiegebied	14
5. Vergelijking van waterstof met andere brandstoffen	15
Referenties	19

1. Doelgroep

De informatie in deze les is gericht op NIVEAU 1: brandweerman. Er zijn ook lessen beschikbaar op niveau II, III en IV: onderofficier, officier en specialist.

De taakomschrijving, het competentieniveau en de leerverwachtingen waarvan wordt uitgegaan op het niveau van brandweerman worden hieronder beschreven.

1.1 Taakomschrijving: brandweerman

Een brandweerman is verantwoordelijk en wordt verwacht in staat te zijn om op een veilige manier interventies uit te voeren met persoonlijke beschermingsmiddelen, inclusief ademhalingsbescherming, waarbij hij de ter beschikking gestelde uitrusting gebruikt, zoals voertuigen, ladders, slang, blusapparaten, communicatie- en uitrusting, in eender welke klimatologische omstandigheden, op eender welke plaats en in alle noodsituaties waarin redelijkerwijs kan worden verwacht dat er een antwoord geboden moet worden.

1.2 Competentieniveau: brandweerman

Een brandweerman dient opgeleid te zijn in het veilig en correct gebruik van PBM, ademhalingsbescherming en andere uitrusting die hulpverleners verwacht worden te gebruiken, waarbij ondersteuning door passende kennis en oefening noodzakelijk is. Gedrag dat hun eigen veiligheid en die van andere collega's beschermt, moet beschreven worden in standaard operationele procedures. Vaardigheid en oefening in het dynamisch beoordelen van risico's voor de eigen veiligheid en die van anderen zijn noodzakelijk.

1.3 Voorkennis: brandweerman

Een brandweerman dient te beschikken over basiskennis en praktische basisvaardigheden die vereist zijn om relevante informatie te gebruiken om taken uit te voeren en standaard problemen met behulp van eenvoudige regels en hulpmiddelen op te lossen. Werken of studeren onder toezicht met enige zelfstandigheid.

2. Inleiding en doelstellingen

Waterstof biedt als nieuwe energiedrager veel voordelen tegenover op koolwaterstof gebaseerde traditionele brandstoffen. Het is energie-efficiënt, milieuvriendelijk en het kan gewonnen worden uit hernieuwbare bronnen. Mogelijk kan het in de toekomst een oplossing bieden voor veel problemen op het vlak van ecologie en energiezekerheid. Waterstof wordt reeds meer dan een eeuw veilig gebruikt voor commerciële en industriële doeleinden [1]. Het bredere gebruik van technologieën op basis van waterstof en brandstofcellen door het grote publiek (niet enkel door opgeleide professionals) zal echter een nieuwe veiligheidscultuur, innovatieve veiligheidsstrategieën en baanbrekende technische oplossingen vereisen. Om dit te bereiken, moeten hulpverleners, ingenieurs, ontwerpers, operationeel personeel enz. zich bewust zijn van alle specifieke gevaren in verband met omgaan met en het gebruik van systemen op basis van brandstofcellen en waterstof. Het is interessant dat de meeste van de aan waterstof verbonden gevaren direct verband houden met de eigenschappen ervan. Daarom moet de kennis over de algemene fysische en chemische eigenschappen, evenals over de kenmerken inzake brandbaarheid en ontsteking van waterstof beschikbaar zijn voor hulpverleners.

Het doel van deze les is om hulpverleners een essentieel begrip te geven van de eigenschappen van waterstof die relevant zijn voor de veiligheid. Hulpverleners moeten zich ervan bewust zijn dat waterstof een specifieke reeks eigenschappen en kenmerken heeft, waardoor het verschilt van fossiele energiedragers zoals vloeibaar petroleumgas (LPG), gecomprimeerd aardgas (CNG) en koolwaterstofbrandstoffen. In deze les worden de veiligheidsoverwegingen besproken in verband met drie verschillende aggregatietoestanden (gasvormig, vloeibaar en vast - nabij het smeltpunt). Het is belangrijk dat hulpverleners erkennen dat waterstof geur-, kleur- en smaakloos is en dat mogelijke lekken dus niet door de menselijke zintuigen kunnen worden gedetecteerd. Het gebruik van speciale geurstoffen (bv. zoals deze gebruikt bij aardgas) is niet aanvaardbaar voor waterstofsysteem aangezien ze de brandstofcellen kunnen verontreinigen [1]. De gevaren verbonden aan het vloeibaar maken en aan de opslag/distributie/omgang met vloeibare waterstof worden eveneens in deze les besproken, met meer details in les 5 – Vloeibare waterstof.

Het grootste voordeel van waterstof is zijn drijfvermogen, dat het hoogste op aarde is. In deze les worden ook de massadichtheid, diffusie, viscositeit, thermische geleidbaarheid, specifieke warmte en specifieke warmteratio en andere parameters van waterstof vergeleken met die van traditionele brandstoffen. Hulpverleners zullen tijdens deze les de belangrijkste ontvlambaarheidskenmerken, ontstekingsparameters en explosiegrenzen van waterstof-lucht- en waterstof-zuurstofmengsels leren. De hierboven vermelde eigenschappen worden voorgesteld in vergelijking met andere bekende brandstoffen. Kennis van een aantal kenmerken zoals de zichtbaarheid van de vlam, de zelfontstekingstemperatuur, de effecten van verdunners en inhibitoren op het ontstekingsgebied, de vlamtemperatuur, de warmtestraling van vlammen, de grenzen voor doven en neerslaan zullen zeer nuttig zijn voor hen die rechtstreeks met waterstofbranden geconfronteerd zullen worden of deze moeten blussen. De fysiologische (gezondheids)gevaars van waterstof, hoewel ze in deze les vermeld worden, zullen in verdere lessen in detail besproken worden. Er kan geconcludeerd worden dat de veiligheidsbepaaldingen voor waterstofsysteem niet ernstiger, maar anders zijn dan voor brandstoffen die op dit moment gebruikt worden [2].

Aan het eind van deze les kunnen hulpverleners:

- Het fasediagram van waterstof interpreteren en zijn drie aggregatietoestanden identificeren;
- De fysiologische gezondheidsgevaren herkennen die verbonden zijn aan GH_2 (verstikking) en LH_2 (cryogene brandwonden, bevriezing, onderkoeling, longschade door inademing van koude dampen);
- De lage massadichtheid van GH_2 in verband brengen met het drijfvermogen als grootste veiligheidsvoordeel;
- Het verbrandingsproces en de voornaamste kenmerken ervan uitleggen;
- De stoichiometrische concentraties en het ontstekingsgebied aangeven voor waterstof-lucht- en waterstof-zuurstofmengsels;
- Het effect van verschillende factoren (temperatuur, druk, richting van de vlamverspreiding, verdunners en inhibitoren enz.) op de brandbaarheid van waterstof uitleggen;
- De voornaamste ontstekingseigenschappen beschrijven: minimale ontstekingsenergie, zelfontstekingstemperatuur, vlamtemperatuur, spleetwijdte, vlampunt, laminaire brandsnelheid;
- De detonatiegrenzen van waterstof vergelijken met die van gangbare brandstoffen en met het ontstekingsgebied van waterstof;
- Fysische, chemische, ontstekings- en verbrandingseigenschappen in verband brengen met aan waterstof verbonden gevaren/gevaarlijke fenomenen (lekken, branden, explosies);
- De verschillen (en gelijkenissen) tussen waterstof en gangbare brandstoffen op het vlak van fysische/verbrandingseigenschappen/ontstekingsparameters uitleggen.

3. Verschillende vormen van waterstof

3.1 Atomaire en moleculaire waterstof

Het atoomnummer van waterstof (H) in het periodiek systeem is 1 en zijn atoommassa bedraagt 1,008 (afgerond tot vier cijfers) [3].

3.2 Vormen van waterstof: gasvormig, vloeibaar en vast (nabij het smeltpunt)

Bij standaardtemperatuur en -druk¹ is waterstof een kleur-, geur- en smaakloos gas. Daarom is het moeilijk te detecteren met de menselijke zintuigen. Jammer genoeg kunnen verbindingen zoals mercaptaan (normaal gebruikt als geurstoffen om aardgaslekken te detecteren) niet aan waterstofsysteemen worden toegevoegd omdat ze de brandstofcellen zouden verontreinigen ("vergiftigen"). Bovendien kan waterstof, door de kleinere afmetingen van de waterstofmoleculen in vergelijking met die van bekende geurstoffen, migreren/lekken door openingen die te klein zijn om de geurstoffen door te laten. Door zijn drijfvermogen/hoge verspreidingscoëfficiënt heeft waterstof de neiging sneller dan de geurstoffen van de bron van het lek weg te bewegen. Waterstof is een niet-toxische, niet-corrosieve en brandbare verbinding. Waterstof kan echter verstikking veroorzaken door de zuurstof in de lucht te verdunnen tot onder de concentraties die nodig zijn om het leven in stand te houden. Het is het lichtste van alle bekende gassen. *Gasvormige waterstof* (GH₂) is 14 keer lichter dan lucht (de massadichtheid van waterstof is 1; de massadichtheid van lucht is 14), wat betekent dat het, wanneer het vrijkomt in de lucht, snel zal stijgen en zich zal verspreiden. Waterstof wordt vaak gebruikt als reductiemiddel in een reeks van chemische processen. Hoewel waterstof in normale omstandigheden niet-corrosief en niet-reactief is, kan het de mechanische sterkte van sommige materialen aantasten door een reeks interactieprocessen die doorgaans worden aangeduid als waterstofverbrossing.

Vloeibare waterstof (LH₂) is een kleurloze, geurloze, niet-corrosieve en niet zeer reactieve vloeistof. Het is een cryogene vloeistof (opmerking: vloeistoffen met temperaturen onder -73 °C worden aangeduid als cryogeen) [3]. Spatten van vloeibare waterstof op de huid of in de ogen kunnen ernstige brandwonden door bevrozing of onderkoeling veroorzaken. LH₂ zal snel koken of gasvormig worden bij blootstelling of morsen in een omgeving met een normale temperatuur. Het verwarmen van LH₂ tot omgevingstemperatuur kan leiden tot een zeer hoge druk in besloten ruimtes. Merk op dat het inademen van koude dampen kan leiden tot een moeizame ademhaling en uiteindelijk verstikking.

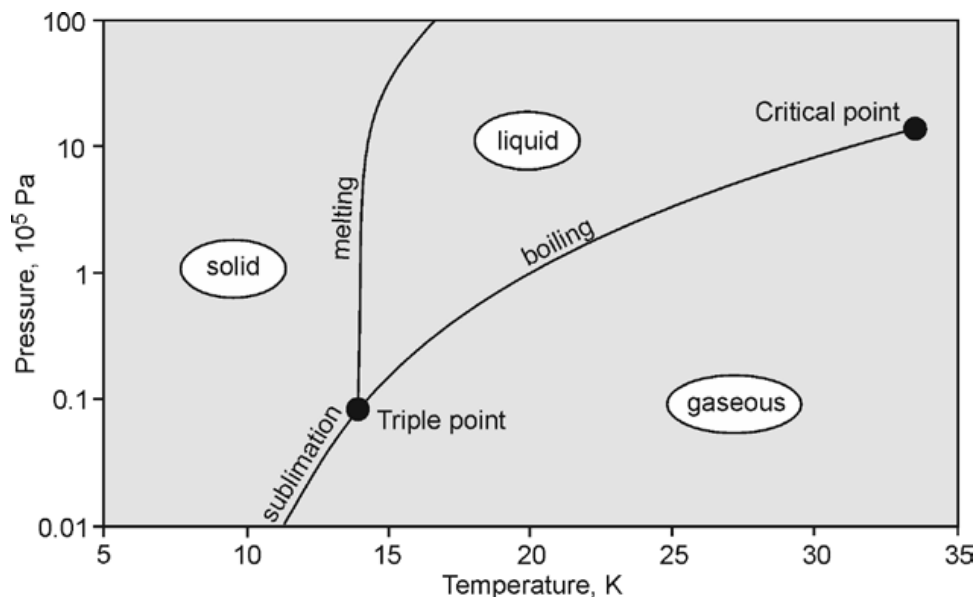
De volumetrische verhouding van LH₂ en GH₂ is 1:848. LH₂ zet ongeveer 850 keer uit wanneer het tot een gas omgevormd wordt bij normale temperatuur en druk². Daarom wordt het met een relatief lage druk opgeslagen in dubbelwandige, vacuüm geïsoleerde vaten die uitgerust zijn met breekplaten, ontluchtingsopeningen en overdrukinrichtingen. Het heeft de laagste dichtheid van alle vloeibare gassen. Anders dan bij propaan maakt het samenpersen van gasvormige waterstof deze niet vloeibaar. Daarom is de LH₂-fase afwezig in opslagvaten voor gasvormige waterstof en is er in geval van brand geen risico op een explosie van de expanderende damp van een kokende vloeistof (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion, BLEVE) [7]. Opslagvaten voor GH₂ zijn ook uitgerust met overdrukinrichtingen om

¹ Standaardtemperatuur en -druk: 273,15 K (0 °C) en 101.325 Pa.

² Normale temperatuur en druk: 293.15 K (20 °C) en 101.325 Pa.

waterstofgas op een gecontroleerde manier te laten ontsnappen. Dit wordt in meer detail besproken in de les over de veilige opslag van waterstof.

Het fasesdiagram van waterstof wordt voorgesteld in [figuur 1](#). Er zijn drie curves op het fasesdiagram van waterstof. Eén curve toont de verandering van de kooktemperatuur (of condensatietemperatuur voor de tegenovergestelde fase-overgang) in functie van de druk; een andere curve toont de verandering van de smelttemperatuur (of vriestemperatuur) in functie van de druk, en de derde toont de druk- en temperatuurwaarden voor het sublimatieproces. Het condensatieproces is ook gekend als het *vloeibaar maken* [3].



Figuur 1. Fasesdiagram van waterstof [3]

Waterstof kan bestaan als gas, als vloeistof en vast (nabij het smeltpunt). LH₂ is een heldere vloeistof met een lichtblauwe kleur. Vaste waterstof *nabij het smeltpunt* is een mengsel van vaste en vloeibare waterstof bij tripelpunttemperatuur. De overgang tussen de gas-, de vloeibare en de vaste fase van waterstof wordt gedomineerd door de lage temperaturen.

LH₂ heeft een dichtheid van 70,78 kg/m³, wat ongeveer 14 keer lager is dan water: de *specifieke zwaartekracht* van LH₂ bedraagt 0,071, tegenover 1 voor water. De hogere dichtheid van de verzadigde waterstofdampe bij lage temperaturen kan maken dat de waterstofwolk zich onmiddellijk na het vrijkomen horizontaal of zelfs naar beneden toe beweegt bij het morsen of lekken van LH₂, of wanneer er gas ontsnapt bij een temperatuur onder 193 K [8]. Hulpverleners moeten hiermee rekening houden tijdens een interventie op de plaats van een ongeval [3].

Een belangrijke veiligheidsbepinning bij het gebruik van LH₂ is dat alle gassen, met uitzondering van helium, zullen condenseren en vast worden bij een dergelijke lage temperatuur (in geval van blootstelling hieraan). Lekken van lucht of andere gassen die rechtstreeks blootgesteld worden aan vloeibare waterstof kunnen tot verschillende gevaren leiden [6]. De vast geworden gassen kunnen leidingen, openingen en kleppen blokkeren door de vorming van ijs. In een proces dat gekend is als cryopompen kan de reductie in het volume van condenserende gassen een vacuüm creëren dat nog meer gas kan aantrekken, bv. oxidatiemiddel zoals lucht. Grote hoeveelheden gecondenseerd of vast geworden materiaal

kunnen zich verzamelen en de plaats innemen van LH_2 indien het lek gedurende lange tijd aanhoudt. Op een bepaald moment kan dit vast geworden materiaal verdampen wanneer het systeem verwarmd wordt voor onderhoud, wat kan leiden tot een hoge druk of de vorming van explosieve mengsels. Deze andere gasen kunnen ook warmte aan de vloeibare waterstof toevoegen en zo zorgen voor een groter verlies door verdamping of een "onverwachte" stijging van de druk [3].

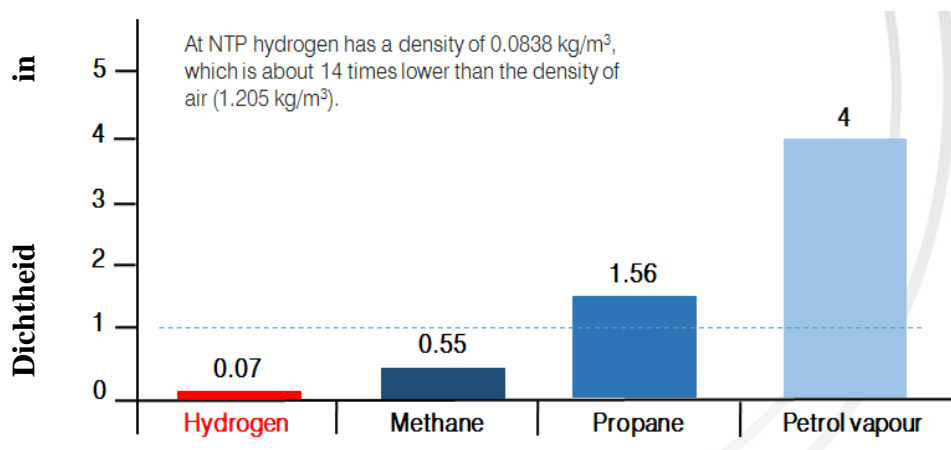
Vloeibare waterstof wordt gewoonlijk overgepompt via vacuüm geïsoleerde leidingen. Wanneer koude waterstof echter door leidingen met onvoldoende thermische isolatie stroomt, kan dit het systeem gemakkelijk tot onder 90 K afkoelen, waardoor er gecondenseerde lucht met een zuurstofgehalte tot 52% aanwezig kan zijn (het normale kookpunt van stikstof is 77,36 K, van zuurstof 90,15 K, van kooldioxide 216,6 K). Het vloeibare condensaat ziet eruit en gedraagt zich zoals water. Dit condensaat met een verhoogd zuurstofgehalte verhoogt de brandbaarheid van materialen en maakt dat materialen die normaal niet brandbaar zijn, ontbranden. Dit is bijvoorbeeld het geval bij bitumineuze wegbedekkingen. Dit is in het bijzonder van belang bij het overpompen van grote hoeveelheden waterstof. Wanneer een bepaalde uitrusting niet voldoende geïsoleerd kan worden, moet de zone eronder vrij zijn van organisch materiaal [3]. Zuurstofverrijking kan de brandbaarheid vergroten en zelfs leiden tot de vorming van verbindingen die gevoelig zijn voor schokken. Wanneer een met zuurstof verrijkt deeltje cryogeen waterstofgas verontreinigt, kan dit mengsel zelfs ontploffen. De vaten met LH_2 moeten regelmatig verwarmd en gereinigd worden om het verzamelde zuurstofgehalte in het vat onder 2% te houden [6]. Voorzichtigheid is geboden wanneer kooldioxide wordt gebruikt als reinigingsgas. Het kan moeilijk zijn om alle kooldioxide uit de lage punten van het systeem, waar het gas zich kan opstapelen, te verwijderen [3].

LH_2 kan elektrische stroom geleiden, maar de stroomcapaciteit is klein en min of meer onafhankelijk van het toegepaste voltage. Onderzoek heeft aangetoond dat de elektrische lading die opgebouwd wordt in zeer zuivere stromende LH_2 geen groot probleem stelt [8].

4. Fysische eigenschappen van waterstof

4.1 Drijfvermogen van waterstof als voordeel voor de veiligheid

Gasvormige waterstof heeft een dichtheid van $0,0838 \text{ kg/m}^3$ (bij normale temperatuur en druk), wat meer dan 14 keer lager is dan die van lucht ($1,205 \text{ kg/m}^3$) onder dezelfde voorwaarden. De specifieke zwaartekracht van waterstof en lucht bij normale temperatuur en druk bedraagt respectievelijk 0,07 en 1,0 (figuur 2). Daarom is waterstofgas lichter dan lucht en zal het bij omgevingsvoorwaarden stijgen en zich in een open omgeving verspreiden [7]. Net als bij andere brandstoffen zijn propaan- en benzinedamp zwaarder dan lucht, terwijl methaan, d.w.z. aardgas, 2 keer lichter is dan lucht maar bijna 8 keer zwaarder dan waterstofgas.



Figuur 2. Dichtheid in vergelijking met lucht voor waterstof en andere gangbare brandstoffen

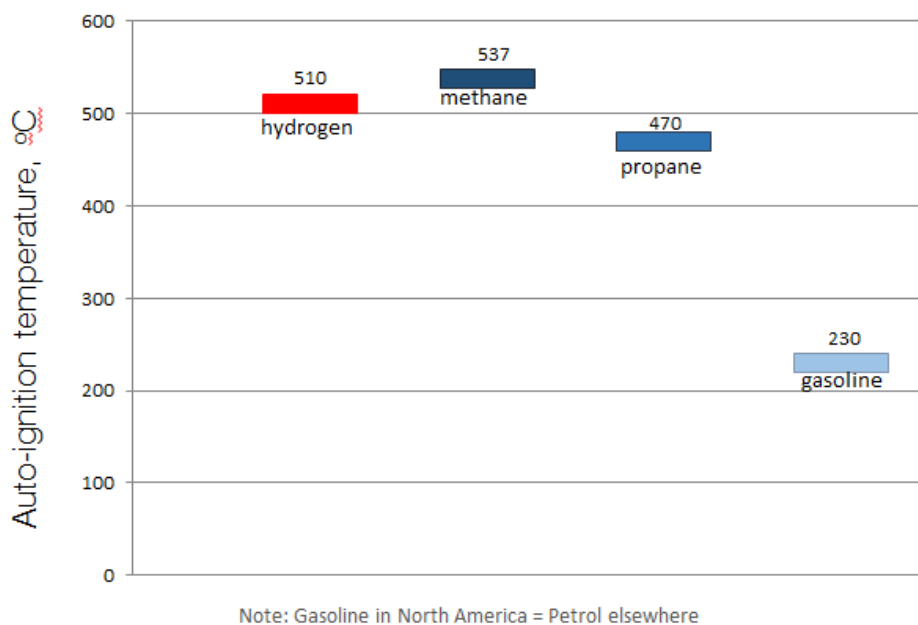
De lage massadichtheid van waterstof maakt dat het een gas is met een groot *drijfvermogen* in vergelijking met andere verbindingen. In feite heeft waterstof het grootste drijfvermogen op aarde. Dit is het grootste voordeel van waterstof vanuit veiligheidsoogpunt: wanneer waterstof vrijkomt, zal het snel stijgen en zich verspreiden. De ongewenste gevolgen van het vrijkomen van waterstof in de open lucht en in gedeeltelijk besloten ruimtes (zonder accumulatie van waterstof) worden drastisch beperkt door het drijfvermogen [3]. De zwaardere brandstoffen op basis van koolwaterstof kunnen redelijk grote brandbare wolken vormen, zoals bij de rampzalige explosies in Flixborough in 1974 [9] en in Buncefield in 2005 [10]. In veel dagelijkse situaties kunnen koolwaterstoffen een ernstiger risico op brand en ontploffing inhouden dan waterstof.

Zuivere waterstof heeft een positief drijfvermogen boven de temperatuur van 22 K, d.w.z. bijna over het volledige temperatuurbereik van zijn gasvormige toestand [4].

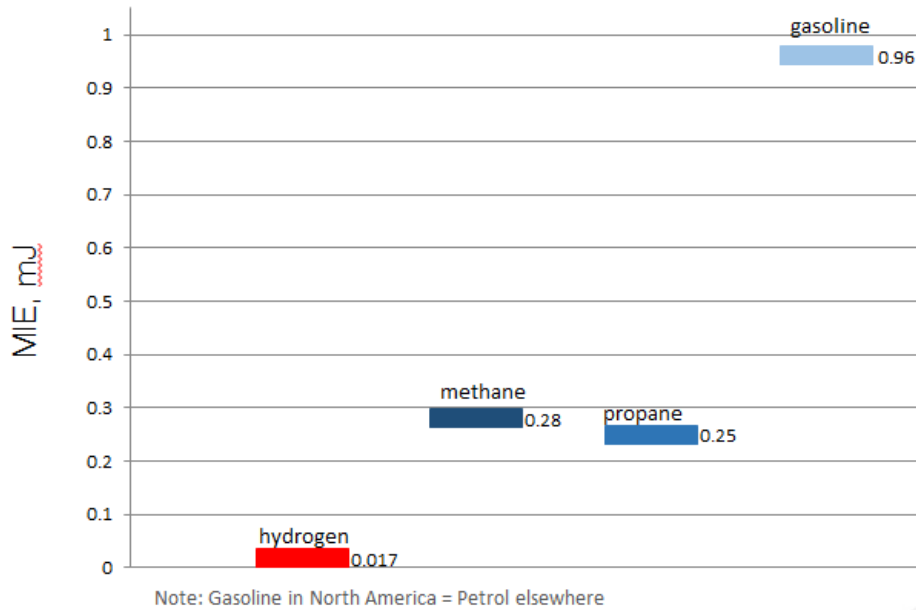
4.2 Ontstekingseigenschappen

Waterstof wordt zeer gemakkelijk ontstoken [5]. Mogelijke ontstekingsbronnen zijn mechanische vonken van snel sluitende kleppen, elektrostatische ontladingen in niet-geaarde deeltjesfilters, vonken van elektrische apparaten, katalysatordeeltjes, verwarmingstoestellen, blikseminslagen in de buurt van de ontluchtingspijp enz. Daarom moeten de ontstekingsbronnen op een passende manier geëlimineerd of geïsoleerd worden en moet men er altijd van uitgaan dat er onvoorziene ontstekingsbronnen kunnen zijn [3].

De zelfontstekingstemperatuur is de minimale temperatuur die nodig is om een verbrandingsreactie van een mengsel van brandstof en een oxidatiemiddel op gang te brengen wanneer er geen externe ontstekingsbron is. De standaard zelfontstekingstemperatuur van waterstof in lucht ligt boven 510 °C [14]. Dit is relatief hoog in vergelijking met koolwaterstoffen met lange moleculen. Ze kan echter verlaagd worden door katalytische oppervlakken. Voorwerpen met temperaturen tussen 500 en 580 °C kunnen bij normale druk de ontsteking van waterstof-lucht- of waterstof-zuurstofmengsels veroorzaken. Aanzienlijk koelere voorwerpen met een temperatuur rond 320 °C kunnen bij langdurig contact de ontsteking veroorzaken bij een lagere druk [5]. De ontstekingstemperatuur voor een hete straal bedraagt 670 °C [4]. De gemelde temperatuur hangt sterk af van het systeem en de voor de vergelijking geselecteerde waarden mogen enkel op gelijkaardige systemen toegepast worden. Zoals geïllustreerd in [figuur 3](#) hebben waterstof, propaan en aardgas (d.w.z. methaan) bijna gelijkaardige waarden voor de zelfontstekingstemperatuur. Alle drie brandstoffen hebben een zelfontstekingstemperatuur die minstens twee keer zo hoog is als de zelfontstekingstemperatuur van benzinedamp [7].



Figuur 3. De zelfontstekingstemperatuur, volgens gegevens gepubliceerd in [3], van waterstof en andere brandstoffen.



Figuur 4. Minimale ontstekingsenergie, volgens gegevens gepubliceerd in [3], van waterstof en andere brandstoffen.

De *minimale ontstekingsenergie* van brandbare gassen en dampen is de minimumwaarde van de elektrische energie, die (bij ontlading via een vonkbrug) net zorgt voor de ontsteking van het mengsel in rust in de meest ontvlambare samenstelling [3]. Een zwakke vonk veroorzaakt door de ontlading van statische elektriciteit van een menselijk lichaam kan voldoende zijn om eender welke van de hieronder in figuur 4 getoonde brandstoffen te ontsteken.

Het *vlampunt* is de laagste temperatuur waarbij de brandstof voldoende damp produceert op zijn oppervlakte om een brandbaar mengsel te vormen met lucht [3]. De vlampunten van waterstof en andere gangbare brandstoffen, uit [3, 14], worden samengevat in tabel 1.

Tabel 1. De vlampunten van waterstof en andere gangbare brandstoffen

	Waterstof	Methaan	Propaan	Benzine	Diesel
Vlampunt, °C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

De *maximale veilige spleetwijdte* van brandbare gassen en dampen is de laagste gemeten waarde voor de veilige spleetwijdte, volgens IEC 60079-1-1 (2002), bij variatie van de samenstelling van het mengsel. De veilige spleetwijdte is de breedte (bepaald bij een spleetlengte van 25 mm) waarbij er zich bij een bepaalde mengselsamenstelling net geen vlamterugslag voordoet [3].

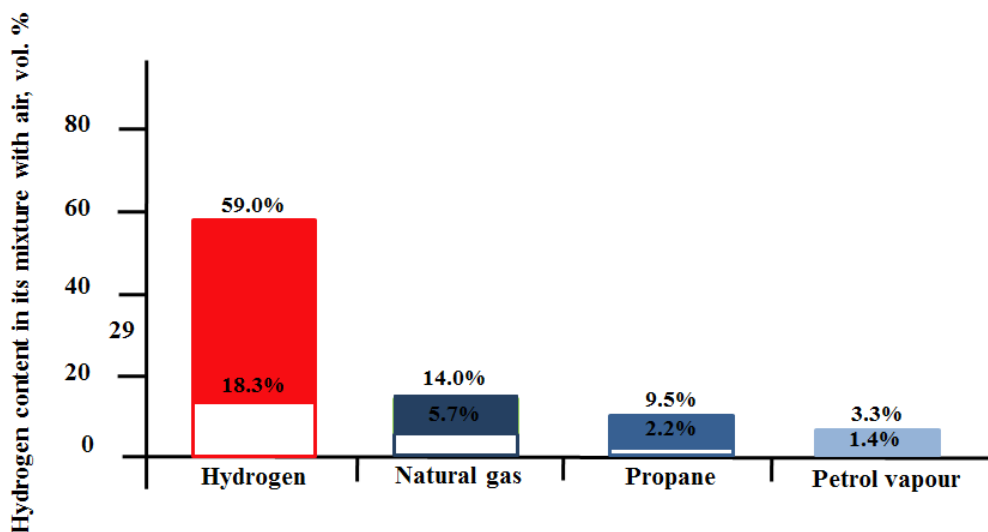
De *vlamtemperatuur* voor 19,6% vol waterstof in lucht is gemeten als 2.318 K [20]. Een duidelijk gevaar dat volgt uit deze eigenschap zijn ernstige brandwonden bij personen die rechtstreeks aan waterstofvlammen blootgesteld worden. De maximale temperatuur van een waterstofvlam bedraagt 2.400 K [8].

4.3 Vlam

Waterstof brandt met zeer bleekblauwe vlammen en straalt overdag geen licht uit (omdat de straling van de zon sterker is dan de zichtbaarheid van de waterstofvlam) en vormt geen rook (het produceert enkel water wanneer het brandt in lucht), tenzij er natriumhoudende of stofdeeltjes meegevoerd worden en samen met het brandbare mengsel verbranden. In vergelijking met de verbranding van koolwaterstof stralen waterstofvlammen aanzienlijk minder warmte uit. Daarom wordt deze warmte enkel fysiek door mensen waargenomen wanneer er rechtstreeks contact is met de vlam. Het is mogelijk dat een waterstofbrand niet gedetecteerd wordt en zich verspreidt ondanks directe bewaking door mensen in de zones waar waterstof kan lekken, gemorst kan worden of zich kan verzamelen en potentieel brandbare mengsels kan vormen. Daarom zijn warmtefluxen van convectie en straling belangrijke parameters die beoordeeld moeten worden met het oog op de bescherming van het leven, eigendommen en het milieu.

4.4 Explosiegebied

Waterstof heeft een breder explosiegebied dan andere brandstoffen (figuur 5). Het diagram toont de bovenste en onderste explosiegrenzen voor vier brandstoffen [6].



Figuur 5. Explosiegebied, volgens gegevens gepubliceerd in [6], voor waterstof en andere gangbare brandstoffen

Het explosiegebied in het technisch rapport [6] ligt tussen 18 en 59% vol waterstof in lucht. Dit gebied is kleiner dan en ligt binnen het ontstekingsgebied van 4-75% vol. Voor waterstof-luchtmengsels in een buis met een diameter van 43 cm wordt een explosiegebied van 13-70% vol opgegeven [23]. In de grootschalige Russische testinstallatie RUT werd een lagere detonatiegrens van 12,5% vol geobserveerd [3]. Alcock et al. [13] bevelen het breedste

explosiegebied van waterstof in lucht van 11-59% vol aan. Detonatie is de ernstigste situatie in geval van een ongeval waarbij waterstof betrokken is.

5. Vergelijking van waterstof met andere brandstoffen

Waterstof is niet meer of minder gevaarlijk dan andere conventionele brandstoffen, maar is een ongewone brandstof. Het heeft een unieke reeks eigenschappen die verschillen van die van andere bekende brandstoffen.

Waterstof heeft de laagste waarden voor moleculaire massa, dichtheid en viscositeit. Het volume waterstofgas dat lekt via eenzelfde opening met dezelfde aanvoerdruk, is aanzienlijk groter dan bij methaan en propaan [36]. Door dit groter massadebiet zijn waterstofvlammen moeilijker neer te slaan dan bijvoorbeeld vlammen voor methaan en propaan, niettegenstaande ze de zwakste zijn van alle brandstoffen. Waterstofvlammen kunnen veel sneller corrosie veroorzaken dan methaanvlammen wanneer ze inwerken op monsters uit aluminium, roestvrij staal en siliciumcarbidevezels [31].

De thermische geleidbaarheid van waterstof is hoger dan die van andere gassen. De diffusiecoëfficiënt in lucht is de hoogste van alle gassen (gelijkmatige en snelle verspreiding). De ongewenste gevolgen van het vrijkomen van waterstof in de open lucht en in gedeeltelijk besloten ruimtes (zonder accumulatie van waterstof) worden drastisch beperkt door het drijfvermogen, zijn voordeel vanuit veiligheidsoogpunt. Waterstof zal uit de zone van een incident wegvloeien en zich vermengen met de omgevingslucht tot een veilig concentratieniveau, d.w.z. onder de onderste explosiegrens (4% vol in lucht).

Waterstof heeft de hoogste verwarmingswaarde per massa-eenheid en de laagste per volume-eenheid. Om een concurrerend rijbereik te bieden, moet waterstof als gas onder druk opgeslagen worden of vloeibaar gemaakt worden. Dit heeft voor de hand liggende gevolgen voor de veiligheid.

De onderste ontvlambaarheidsgrens van waterstof (kleinste hoeveelheid gas die aanwezig moet zijn om een brand te starten) ligt hoog in vergelijking met de meeste koolwaterstoffen. De concentratie van waterstof in lucht (29,5% vol) is veel hoger dan die van koolwaterstoffen (meestal slechts enkele procenten). Bij de onderste ontvlambaarheidsgrens is de nodige ontstekingsenergie van waterstof gelijkaardig aan die van methaan, en zwakke ontstekingsbronnen zoals vonken van elektrische apparaten, elektrostatische vonken of vonken van inslaande voorwerpen zorgen vaak voor meer energie dan nodig om deze brandbare mengsels te doen ontbranden [37].

Tabel 2. Eigenschappen van waterstof in vergelijking met andere brandstoffen [7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol
Colour	No	No	Yes
Toxicity	None	Some	High
Odour	Odourless	<u>Mercaptan</u>	Yes
Buoyancy relative to air	14 times lighter	2 times lighter	3.75 times heavier
Energy by weight	2.8 times more than petrol	~1.2 times more than petrol	43 MJ/kg
Energy by volume	4 times less than petrol	1.5 times less than petrol	120 MJ/Gallon

Een vergelijking van de voornaamste brandbaarheids- en explosiewaarden voor waterstof en andere brandstoffen wordt voorgesteld in tabel 3.

Tabel 3. Vergelijking van brandbaarheids- en explosiewaarden voor waterstof en andere brandstoffen [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol vapour
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
Detonability in air (LDL – UDL), vol. %	18.3 - 59	5.7 - 14	1.4 - 3.3
Stoichiometric mixture in air, vol. %	29.59	9	2
Flame temperature (°C)	2130	1961	1977

De laminaire brandsnelheid van een waterstof-luchtmengsel bedraagt ongeveer 2 m/s en is veel groter dan voor de meeste koolwaterstoffen, waarvoor de snelheden binnen een bereik van 0,30-0,45 m/s liggen. Waterstof is zo vatbaarder voor de overgang van deflagratie naar detonatie dan de meeste andere brandbare gassen [3].

In vergelijking met andere brandstoffen is waterstof het meest vatbaar voor spontane ontbranding bij plotseling vrijkomen in de lucht door het zogenaamde diffusiemechanisme, wanneer lucht met een hoge temperatuur, verwarmd door een schok, zich vermengt met koude waterstof aan het contactoppervlak tussen deze twee gassen en er chemische reacties kunnen optreden wanneer er aan kritieke voorwaarden wordt voldaan. Zo kan plotseling vrijgekomen waterstof in leidingen gevuld met lucht, na het breken van de breekplaten, spontaan ontbranden bij een druk van slechts ongeveer 2 MPa [37]. Anderzijds ligt de standaard

zelfontstekingstemperatuur van waterstof in lucht boven 520 °C, wat hoger is dan voor koolwaterstoffen. Interessant is dat de ontstekingstemperatuur voor een hete straal lager ligt voor waterstof dan voor alle koolwaterstoffen en nog verder daalt bij een grotere diameter van de straal [37].

Waterstof is klopvast in vergelijking tot de meeste andere brandstoffen in verbrandingsmotoren (bijvoorbeeld benzine). Zelden treedt een spontane en ongewenste ontbranding in het brandstof-lucht-mengsel onder arme voorwaarden plaats [1].

Waterstof heeft de kleinste doofafstand: dit is minimale buisdiameter waardoor een voorgemengde vlam zich kan verspreiden. Voor waterstof bedraagt die 0,51 mm, tegenover 2,3 mm voor methaan en 1,78 mm voor propaan. [26]. [3].

Wegens het risico op herontsteking en explosie worden waterstofbranden normaal gezien pas geblust wanneer de toevoer van waterstof afgesloten is. Een vergelijkende studie van de bluskracht van bepaalde inhibitoren voor verschillende brandstoffen van Creitz [38] tonen aan dat het blussen van waterstof door middel van negatieve katalyse weinig efficiënt is en dat er een grote hoeveelheid inhibitor vereist is.

Creitz [38] publiceerde resultaten voor zes verschillende brandstoffen over het blussen van diffusievlammen op een brander die in een Pyrex omhulsel werd geplaatst. Het verschil in bluskracht van een inhibitor die aan beide zijden van de reactiezone van diffusievlammen werd ingebracht werd gemeten als functie van de zuurstofconcentratie in het zuurstof-stikstofmengsel dat aan de vlammen werd toegevoerd. Een vergelijking van de bluskenmerken van stikstof (N₂), methylbromide (CH₃Br) en trifluoromethylbromide (CF₃Br) voor verschillende brandstoffen die verbranden in lucht wordt getoond in tabel 4 (in volumepercentage).

Tabel 4. Vergelijking van de bluskenmerken van stikstof, methylbromide en trifluoromethylbromide [38]

Brandstof	Percentage inhibitor in lucht of brandstof bij doven						Efficiëntie in vergelijking met stikstof			
	Wanneer toegevoegd aan lucht			Wanneer toegevoegd aan brandstof			Toegevoegd aan lucht		Toegevoegd aan brandstof	
	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br
Waterstof	94,1	11,7	17,7	52,4	58,1	52,6	8,0	5,3	0,9	1,0
Methaan	83,1	2,5	1,5	51,0	28,1	22,9	33,2	55,4	1,8	2,2
Ethaan	85,6	4,0	3,0	57,3	36,6	35,1	21,4	28,5	1,6	1,6
Propaan	83,7	3,1	2,7	58,3	34,0	37,6	27,0	31,0	1,7	1,6
Butaan	83,7	2,8	2,4	56,8	40,0	37,9	29,9	34,9	1,4	1,5
Koolmonoxide	90,0	7,2	0,8	42,8	19,9	-	12,5	112	2,2	-

Er werd vastgesteld dat, wanneer de inhibitor aan de brandstof werd toegevoegd, het volumepercentage dat nodig was voor het doven veel groter was dan wanneer deze werd toegevoegd aan de zuurstofkant van de reactiezone, met als enige uitzondering koolstofvlammen met trifluoromethylbromide als inhibitor. Dit resultaat van Creitz [38] kan

uitgelegd worden door de wet van de meevoering, die bepaalt dat het massadebiet van de in een omgevende gaspluim meegevoerde stof groeit in functie van de afstand van de brandstofbron en in functie van de impulsflux van de pluim. Het is welbekend uit de wetenschap op het vlak van brandveiligheid dat de hoeveelheid lucht die meegevoerd wordt in vuur ter hoogte van de vlam ongeveer twee grootteordes groter is dan de hoeveelheid vrijgekomen brandstof [3]. Boven zuurstofconcentraties in de orde van 25% vol was methylbromide volledig onwerkzaam wanneer het werd toegevoegd aan de zuurstofkant van de reactiezone, en boven ongeveer 32% zuurstof was het onwerkzaam wanneer het werd toegevoegd aan de brandstof, aangezien het bij deze zuurstofconcentratie verbrandt zonder extra brandstof.

Het doven van een diffusievlam kan beïnvloed worden door een aantal factoren, waaronder de snelheid waarmee de brandstof aan de brander wordt toegevoerd en de snelheid van de secundaire lucht voorbij de vlam [38]. Er werd vastgesteld dat dit laatste effect belangrijk was bij een eerder laag of een zeer hoog debiet. Bij een te lage toevoersnelheid van de brandstof voor een bepaalde maat van brander brandde de vlam niet; wanneer de snelheid daarentegen te hoog was, steeg de vlam op, waardoor ze de neiging had om weg te drijven en uit te doven. Deze laatste waarneming van Creitz [38] zou te wijten kunnen zijn aan het beschermende effect van het Pyrex omhulsel dat het meevoeren van het oxidatiemiddel naar de vlam beperkt. Deze specifieke testvoorwaarde beperkt het belang van conclusies uit dergelijke experimenten [3].

In de door Creitz [38] uitgevoerde test zijn de voorwaarden voor het doven van waterstof de moeilijkste van alle geteste brandstoffen en vereisen ze een grotere hoeveelheid inhibitor. Methylbromide is efficiënter voor het blussen van een diffusievlam van waterstof in lucht dan trifluoromethylbromide. Werk van Creitz [38] kan beschouwd worden als een vergelijkende studie van de bluskracht van bepaalde inhibitoren voor verschillende brandstoffen eerder dan een kwantitatieve aanbeveling voor concentraties van inhibitoren voor het blussen van echte vlammen, in het bijzonder niet-voorgemengde turbulente vlammen, die kenmerkend zijn voor technologieën op basis van waterstof [3].

Referenties

1. Rigas, F and Amyotte, P (2013). Hydrogen safety. Boca Raton: CRC press. Taylor and Francis Group.
2. Rigas, F and Amyotte, P (2013). Myths and facts about hydrogen hazards. Chemical Engineering Transactions. Vol. 31.
3. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
4. BRHS, Biennial Report on Hydrogen Safety (2009). The European network of excellence “Safety of hydrogen as an energy carrier” (NoE HySafe). Available from: www.hysafe.org [accessed on 06.11.20].
5. NASA (1997). Safety standard for hydrogen and hydrogen systems. Guidelines for hydrogen system design, materials selection, operations, storage, and transportation. Technical report NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Available from: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> was cancelled on July 25 2005 [accessed 06.11.20].
6. ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
7. US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.1.20].
8. AIAA standard G-095-2004 (2004). Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, USA.
9. Health and Safety Executive (1975). The Flixborough disaster: report of the court of inquiry, HMSO, ISBN 0113610750, 1975.
10. Buncefield Investigation (2010). The Buncefield major incident investigation board. Available from: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [Accessed 06.11.20].
11. Lind, CD (1975). What causes unconfined vapour cloud explosions? *Loss Prevention*, 9. pp. 101–105.
12. McCarty, RD, Hord, J, and Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, February 1981.
13. Alcock, JL, Shirvill, LC and Cracknell, RF (2001). Comparison of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable report of European FP5 project EIHP2, May 2001. Available from:

http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_C omparativeFuels_S..pdf [accessed on 06.11.20].

14. Baratov, AN, Korolchenko, AY and Kravchuk, GN (Eds.) (1990). Fire and explosion hazards of substances and materials. Moscow: Khimia. 496 p., ISBN 5-7245-0603-3 part 1, ISBN 5-7245-0408-1 part 2 (in Russian).
15. Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M and Kuldeep, P (2011). Measurements of effective diffusion coefficients of helium and hydrogen through gypsum. Proceedings of the Fourth International Conference on Hydrogen Safety, paper ID 144, 12-14 September 2011, San Francisco, USA.
16. Walker, G (1983). Cryocoolers, Part 1: Fundamentals. New York: Plenum Press.
17. Coward, HF and Jones, GW (1952). Limits of flammability of gases and vapors, Bulletin 503, Bureau of Mines, p. 155.
18. Schroeder, V and Holtappels, K (2005). Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures. 1st International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy.
19. Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: Effect of humidity and spark duration. *Journal of Electrostatics*, 65. pp. 87-93.
20. Zuettel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Hydrogen as a Future Energy Carrier, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Germany, Chap. 4, p. 90-93.
21. Zabetakis, MG and Burgess, DS (1961). Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen. Bureau of Mines Report of Investigation RI 5707, US Department of Interior.
22. Hord, J (1978). Is hydrogen a safe fuel? *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, p. 157.
23. Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R and Lee, JHS (1986). Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures. Progress in Astronautics Aeronautics. Vol. 106, pp. 205–219.
24. Van Dolah, RW, et al. (1963). Review of Fire and Explosion Hazards of Flight Vehicle Combustibles. BM-IC-8137, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.
25. Wionsky, SG (1972). Predicting Flammable Material Classifications. *Chemical Engineering*, 79 (26). pp. 81-86.
26. Kanury, AM (1975). Introduction to combustion phenomena: (for fire, incineration, pollution and energy applications). New York; London: Gordon and Breach.

27. Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB and Axelbaum, RL (2009). Limits for hydrogen leaks that can support stable flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. pp. 5174-5182.
28. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, January, 2009.
29. Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH and Axelbaum, RL (2010). Extremely weak hydrogen flames, *Combustion and Flame*. Vol. 157, pp. 2209-2210.
30. Cheng, TS, Chao, Y-C, Wu, C-Y, Li, Y-H, Nakamura, Y, Lee, K-Y et al. (2005). Experimental and numerical investigation of microscale hydrogen diffusion flames. *Proceedings of Combustion Institute*, 30, pp. 2489-2497.
31. Sunderland, PB (2010). Hydrogen microflame hazards, Proceedings of the 8th International Short Course and Advanced Research Workshop in the series "Progress in Hydrogen Safety", Hydrogen and Fuel Cell Early Market Applications, 11 - 15 October 2010, University of Ulster, Belfast.
32. Kalghatgi, GT (1981). Blow-out stability of gaseous jet diffusion flames. Part I: in still air. *Combustion Science and Technology*, 26(5), pp. 233-239.
33. Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B and Zinn, BT (2002). Characteristics of microscale diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 933-938.
34. Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY and Chao, YC (2006). Characteristics of microjet methane diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 10, pp. 861-881.
35. Lee, ID, Smith, OI and Karagozian, AR (2003) Hydrogen and helium leak rates from micromachined orifices. *AIAA Journal*, vol. 41, pp. 457-463.
36. Swain, MR and Swain, MN (1992). A comparison of H₂, CH₄, and C₃H₈ fuel leakage in residential settings. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 17, pp. 807-815.
37. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY and Homer, CJ (2007). Spontaneous ignition of pressurized releases of hydrogen and natural gas into air. *Combustion Science and Technology*. Vol. 179, pp. 663-694.
38. Creitz, EC (1961). Inhibition of diffusion flames by methyl bromide and trifluoromethyl-bromide applied to the fuel and oxygen sides of the reaction zone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Vol. 65A, pp. 389-396.