



Europees "Train the Trainer"-programma voor hulpverleners

Les 3

Opslag 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

Deze les introduceert verschillende mogelijkheden voor de opslag van waterstof (samengeperst, vloeibaar gemaakt en in vaste materialen) en de eraan verbonden gevaren en veiligheidsaspecten. In het bijzonder wordt de catastrofale breuk van een vat besproken, samen met online hulpmiddelen die gebruikt kunnen worden.

Het HyResponse-project wordt hier vermeld omdat het hier voorgestelde materiaal gebaseerd is op de originele lessen van HyResponse.

Trefwoorden

Opslag van waterstof, samengeperste waterstof, opslagvat, vloeibaar gemaakte waterstof, materialen voor de opslag van waterstof, voorkomen van barsten, lekken in plaats van barsten

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. Opslagmogelijkheden voor waterstof	7
4. Opslag van gasvormige waterstof	10
4.1 Soorten opslagvaten voor cGH_2	10
4.2 Opslag van waterstof in een voertuig	11
4.3 Overdrukventielen	11
5. Gevolgen van catastrofaal falen van een opslagvat voor waterstof onder hoge druk (drukgolven, vuurballen, projectielen)	12
5.1 Mogelijke gevaren en veiligheidsaspecten verbonden aan cGH_2 : samenvatting Fout! Bladwijzer niet gedefinieerd.	
6. Veiligheidstechnologie gebaseerd op lekken in plaats van barsten	14
6.1 Nieuwe tendens in 2020	Fout! Bladwijzer niet gedefinieerd.
7. Gebruik van het e-Laboratory	16
Referenties	17

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 reddingsuitrusting, in eender welke klimatologische omstandigheden, in zones en noodsituaties waarin redelijkerwijs kan worden verwacht dat een antwoord geboden moet worden.

1.2 Competentieniveau: 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.

1.3 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 wordt gewoonlijk in twee vormen opgeslagen en vervoerd: als samengeperst waterstofgas of als cryogene vloeistof. De meest gebruikelijke manier om waterstof op te slaan is in cilinders/tanks uit metaal of composiet van verschillende maten en volumes. Soms worden ze samengebracht in een bundel of op een rek voor het transport. Door de kleine omvang van zijn moleculen kan waterstof, in vergelijking met andere gangbare gassen bij een equivalente druk, gemakkelijk lekken door sommige materialen, scheuren of slecht afgedichte naden van de opslagtanks. Hoewel waterstof over het algemeen niet corrosief is en niet reageert met de materialen die voor de opslagvaten worden gebruikt, kan het onder bepaalde temperatuur- en drukvoorwaarden door een metalen structuur dringen en een fenomeen veroorzaken dat bekend is als "*waterstofverbrossing*". Bovendien kunnen de voor de opslagvaten gebruikte composietmaterialen bij brand degraderen, wat het vermogen om de waterstof in te sluiten kan aantasten. In het ergste geval kan dit leiden tot een catastrofale breuk van een opslagvat voor waterstof, waardoor er een drukgolf ontstaat, gevolgd door een vuurbal en rondvliegende projectielen. Daarom moet uitrusting voor de opslag van waterstof ontworpen en onderhouden worden volgens strenge veiligheidsnormen om de integriteit van het vat te garanderen.

In deze les wordt een overzicht gegeven van de opslagsystemen voor waterstof en worden ook de ermee verbonden veiligheids- en technische aspecten besproken. Andere thema's die aan bod komen zijn de interactie van waterstof met verschillende soorten materialen en de permeatie (vermogen om binnen te dringen) van waterstof, die zeer relevant zijn voor de technologieën voor de opslag van waterstof. Er dient opgemerkt te worden dat het thema van de opslag van waterstof zeer uitgebreid is. Deze les concentreert zich daarom voornamelijk op de technologie voor de opslag van waterstof onder hoge druk, aangezien deze het meest gebruikelijk is. Fenomenen zoals niet-ontstoken vrijgekomen waterstof, branden en explosies zullen in de volgende lessen worden besproken.

3. Opslagmogelijkheden voor waterstof

De opslag van waterstof is een faciliterende technologie die wordt gebruikt in alle toepassingen op basis van brandstofcellen en waterstof, gaande van de opslag in voertuigen tot stationaire en draagbare elektriciteitsopwekking [1]. Er bestaat geen universele oplossing voor de opslag van waterstof. De oplossing moet zorgvuldig gekozen worden om te voldoen aan de specifieke eisen van het systeem. Bijvoorbeeld: de ruimte en het gewicht zijn kritieke factoren voor passagiersvoertuigen met brandstofcellen, terwijl het gewicht een wenselijke eigenschap kan zijn voor heftrucks met brandstofcellen of toepassingen in de zeevaart. De NASA gebruikt al jaren vloeibare waterstof voor ruimtevaarttoepassingen [2].

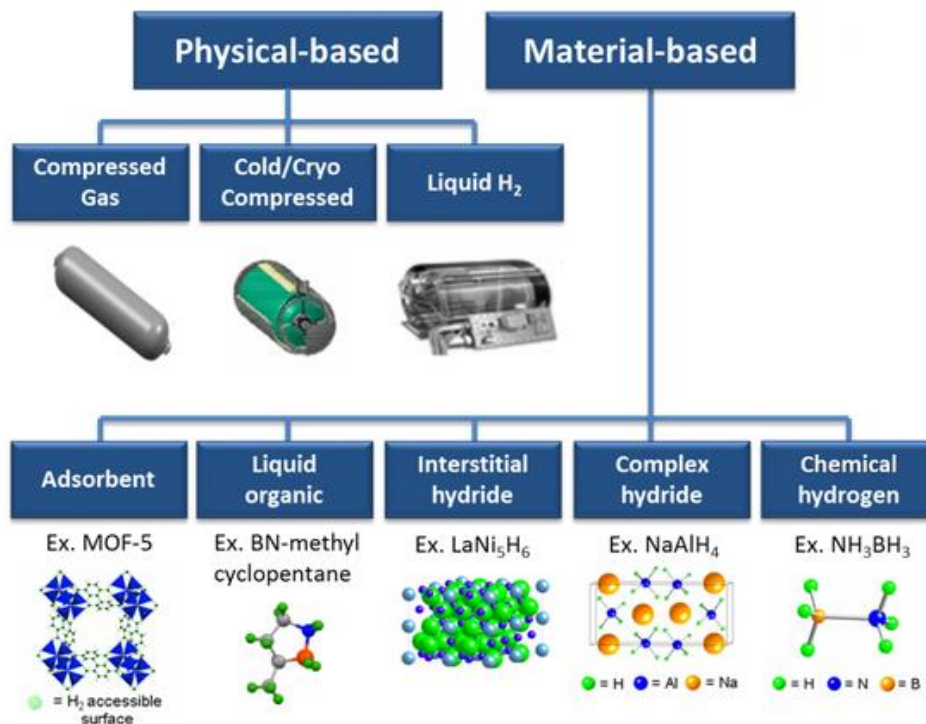
Waterstof is het lichtste gas met een lage normale dichtheid van 0,09 g/l (bij 288 K en 1 bar). Zoals volgt uit [tabel 1](#) heeft het een zeer hoge energie-inhoud per massa-eenheid in vergelijking met alle andere brandstoffen (ongeveer drie keer meer dan benzine). Door zijn lage dichtheid heeft waterstof echter een zeer lage energie-inhoud per volume-eenheid (ongeveer vier keer minder dan benzine). Daardoor vormt de opslag van waterstof, zeker binnen de beperkingen van de afmetingen en het gewicht van een voertuig, een uitdaging [3]. Er is onderzoek aan de gang voor de ontwikkeling van een veilige, betrouwbare, compacte, lichtgewicht en kosteneffectieve technologie voor de opslag van waterstof.

Volumetrische en *gravimetrische capaciteit* (dichtheid) zijn twee vaak gebruikte termen bij de beschrijving van benaderingen voor de opslag van gas. In het geval van waterstof zijn de onderzoeksactiviteiten gericht op het vergroten van beide capaciteiten, d.w.z. zowel een hogere volumetrische als een hogere gravimetrische capaciteit is wenselijk. Zoals getoond wordt in [tabel 1](#) zit er meer energie in 1 kg waterstof dan in 1 kg benzine. Het is echter ook evident dat dezelfde massa waterstof een groter volume inneemt. Waterstof is bij omgevingstemperatuur geen vloeistof. Daarom moet het, om een voldoende hoeveelheid op te slaan voor een bepaald rijbereik (meer dan 500 km), ofwel tot een zeer hoge druk worden samengeperst (bv. tot 700 bar voor automobieltoepassingen), of aanzienlijk gekoeld worden om het vloeibaar te maken. Deze extreme druk- en temperatuurwaarden vormen vanuit veiligheidsoogpunt een uitdaging voor de gebruikte materialen en bij aantasting van het vermogen om de waterstof in te sluiten.

Tabel 1. Energie-inhoud per gewicht en per volume voor waterstof en andere gangbare brandstoffen [4]

	Waterstof	Aardgas	Benzine
Energie-inhoud per massa-eenheid	2,8 keer meer dan benzine	~1,2 keer meer dan benzine	43 MJ/kg
Energie-inhoud per volume-eenheid	4 keer minder dan benzine	1,5 keer minder dan benzine	120 MJ/gallon

¹ De gravimetrische capaciteit bepaalt het gewicht van een opslagtank dat nodig is om een bepaalde hoeveelheid H₂ op te slaan.

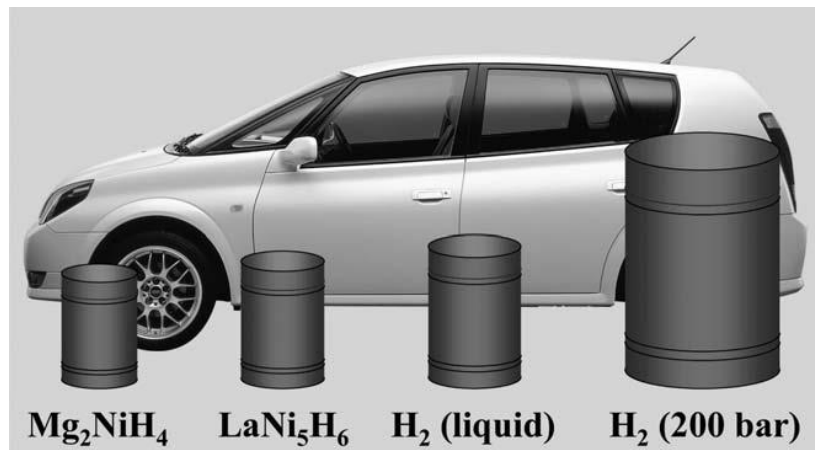


Bron: Amerikaans Departement van Energie: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

Figuur 1. Overzicht van technologieën voor de opslag van waterstof

Waterstof kan *fysiek* opgeslagen worden als samengeperst gas (cGH₂) of als cryogene vloeistof (LH₂). Opslagssystemen voor gasvormige waterstof vereisen vaten voor samengeperst gas, d.w.z. tanks (om te weerstaan aan een druk tot 700 bar). De opslag van waterstof als vloeistof vereist extreem lage temperaturen omdat zijn kookpunt bij 1 atm -253 °C bedraagt. De opslag van LH₂ is gebruikelijk voor de opslag en het vervoer van waterstof in bulk (meer hierover in de les 1 " Inleiding tot veiligheidsprocedures bij interventies met waterstof "). Waterstof kan ook in *materialen* opgeslagen worden: op het oppervlak van vaste stoffen (door adsorptie) of binnenin vaste stoffen (door absorptie) [1]. Een overzicht van de opslagsystemen voor waterstof wordt gegeven in [figuur 1](#).

[Figuur 2](#) uit referenties [5, 6] illustreert de volumetrische dichtheden die bereikt zijn of die men hoopt te bereiken voor de verschillende systemen voor opslag in voertuigen. Het Amerikaanse Departement van Energie heeft in zijn onderzoeksprogramma [7] doelen gesteld voor elk van de parameters zodat het onderzoek stopgezet kan worden indien blijkt dat een van de doelstellingen niet bereikt kan worden.



Bron: Risø Energy Report 3, 2004.

Figuur 2. Volume ingenomen door 4 kg waterstof die op verschillende manieren opgeslagen wordt, in verhouding tot de afmetingen van een auto.

4. Opslag van gasvormige waterstof

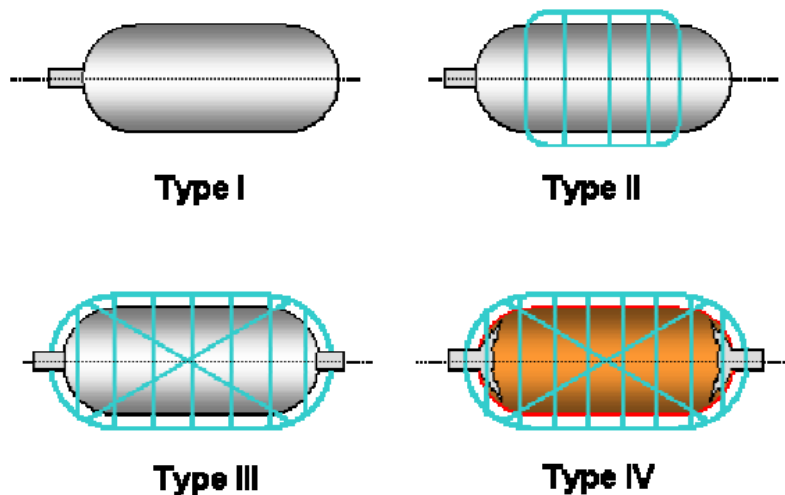
Op dit moment is de meest gangbare methode voor de opslag van waterstof de opslag als samengeperst gas in met metaal en composiet beklede cilinders met verschillende druk. Zoals reeds aangegeven werd in vorige lessen maken veel brandstofceltoepassingen gebruik van waterstof onder een hogere druk.

4.1 Soorten opslagvaten voor cGH₂

Wegens een aantal unieke eigenschappen van waterstof (meer informatie in de les 2 "Eigenschappen van waterstof") moet waterstof compatibel zijn met de materialen waarvan de wanden van de opslagtanks gemaakt zijn. Er zijn vier soorten vaten ontwikkeld en gebruikt voor het transport en de opslag van waterstof:

- Type I: gemaakt van metaal, naadloos metalen vat
- Type II: naadloos metalen vat, cilinder deels omwikkeld met composiet van vezel en hars
- Type III: metalen binnenbekleding, volledig omwikkeld met composiet van vezel en hars
- Type IV: binnenbekleding van polymeer, volledig omwikkeld met composiet van vezel en hars

In 2014 werd het eerste prototype van tanktype V geproduceerd. Het gaat om een volledig uit composiet gemaakt vat zonder binnenbekleding [8]. De schematische voorstellingen van de soorten vaten die gebruikt worden voor cGH₂ worden getoond in [figuur 3](#).



Bron: Barthelemy, 2009 [10].

Figuur 3. Soorten waterstoftanks die worden gebruikt voor de opslag van samengeperste gasvormige waterstof

Voorbeelden van opslagvaten die men kan vinden bij stationaire toepassingen zijn: een bundel of rek met cilinders, vaste buizenbundels of een oplegger met cilinders die gebruikt wordt voor de levering van waterstof aan tankstations ([figuur 4](#)).



Source: beeldbank van Air Liquide

Figuur 4. Voorbeelden van opslagvaten voor waterstof die gangbaar zijn bij stationaire toepassingen:

(a) vaste cilinderbundel, (b) rek met cilinders.

4.2 Opslag van waterstof in een voertuig

Zoals reeds vermeld, zijn de meest geschikte vaten voor de opslag van waterstof in voertuigen die van het type III en IV. Deze technologieën worden ook veel gebruikt voor de opslag van andere gassen (bv. aardgas of lucht), maar het belangrijkste verschil is de veel hogere benodigde druk voor de opslag in voertuigen: 35 tot 70 MPa voor waterstof tegenover 20 MPa voor aardgas. Systemen voor de opslag van waterstof in voertuigen moeten de volgende functies vervullen:

- waterstof ontvangen tijdens het (bij)tanken;
- waterstof bewaren tot deze nodig is;
- waterstof doen vrijkomen naar het brandstofcelsysteem om het voertuig aan te drijven.

De huidige lichte passagiersvoertuigen met brandstofcellen slaan doorgaans 6 kg waterstof op in het voertuig, goed voor een rijbereik van ongeveer 400-500 km [4]. Gelijkaardig aan bussen op CNG slaan bussen op waterstof deze op in een aantal op het dak geplaatste tanks. De brandstofcelstack bevindt zich gewoonlijk in het motorcompartiment achteraan in de bus. Er kan tot 50 kg waterstof opgeslagen worden in een brandstofcelbus.

4.3 Overdrukventielen

Overdrukventielen vormen het belangrijkste veiligheidskenmerk van systemen voor de opslag van waterstof (zowel voor voertuig- als voor stationaire toepassingen). Ze worden als volgt gedefinieerd: een overdrukventiel is een veiligheidsinrichting die beschermt tegen een defect van een tank door een deel van of de volledige inhoud van de tank te doen vrijkomen in geval van hoge temperaturen, een hoge druk of een combinatie van beide [9]. In geval van brand zorgt een *thermisch geactiveerd overdrukventiel* voor het gecontroleerd vrijkomen van de gasvormige waterstof GH_2 uit een drukvat voordat de hoge temperaturen de wanden verzwakken en leiden tot een *catastrofale breuk*. Thermisch geactiveerde overdrukventielen

laten snel de volledige inhoud van het vat ontsnappen. Het opnieuw afsluiten of onder druk brengen van het vat voor waterstofsyste m en is daarbij niet mogelijk.

5. Mogelijke gevaren en veiligheidsaspecten verbonden aan cGH₂: samenvatting

De mogelijke gevaren verbonden aan de opslag van samengeperste gasvormige waterstof in een voertuig omvatten:

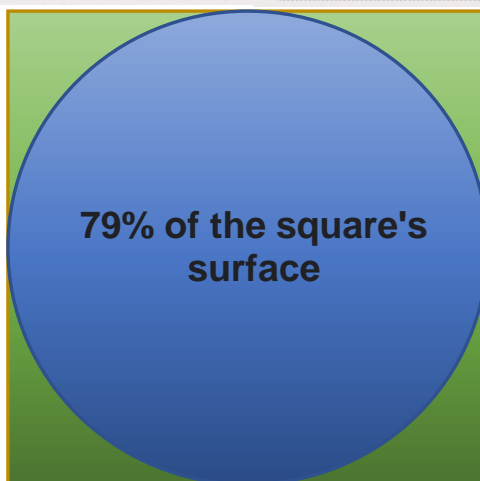
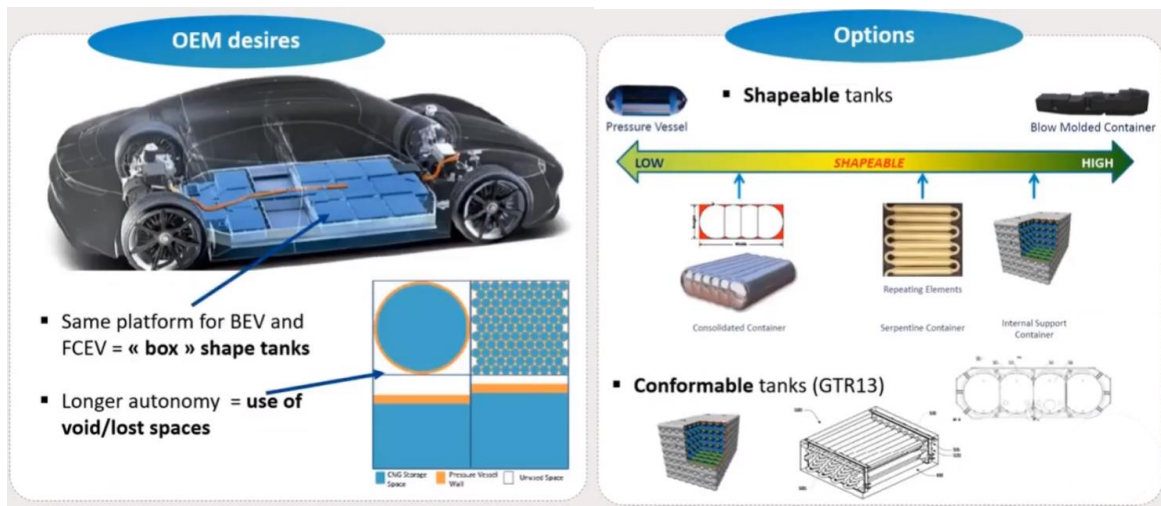
- Moeilijke identificatie van vrijgekomen waterstof doordat het gaat om een geur-, kleur- en smaakloos gas. Er kunnen geen geurstoffen aan waterstof worden toegevoegd.
- Waterstof kan de *verbrossing* van metalen veroorzaken. Dit kan de sterkte van het materiaal aantasten en leiden tot de breuk van het vat en het weglekken van waterstof.
- Opstapeling van waterstof gedurende een lange periode in besloten ruimtes zoals een garage of autowerkplaats of de passagierscabine van een voertuig. Er kan *verstikking* optreden door de verplaatsing van lucht door waterstof.
- Vorming van brandbare waterstof-zuurstof- of waterstof-luchtmengsels. Het binnenkomen van een brandbaar mengsel in het ventilatiesysteem van een gebouw kan leiden tot een deflagratie of zelfs een detonatie.
- Waterstofstralen onder hoge druk kunnen snijden in de blote huid [12].
- Overdruk en impulsen kunnen leiden tot: gescheurde trommelvliezen bij mensen, tankbreuk, rondvliegende fragmenten, gebroken glas enz.
- *Het fenomeen van drukpieken* kan leiden tot het instorten van een garage in slechts één seconde (dit zal in de volgende lessen besproken worden).
- Waterstof kan gemakkelijk ontstoken worden aangezien zijn minimale ontstekingsenergie 0,017 mJ bedraagt (wat 10 keer lager is dan bij andere brandstoffen). Een statische vonk kan vrijgekomen waterstof ontsteken.
- Wanneer pure waterstof brandt, zijn de vlammen onzichtbaar bij daglicht.
- Waterstof verbrandt snel en produceert geen rook.
- Een externe brand, hitte of thermische straling kan leiden tot de mechanische breuk van een tank door de thermische ontbinding van de polymere en composietmaterialen. De huidige waarde voor brandweerstand (publiek beschikbaar) bedraagt tot 12 minuten.
- In geval van falen van de thermisch geactiveerde overdrukventiel kan er zich een worstcasescenario voordoen: een breuk van een opslagtank voor waterstof, waarbij er vuurballen, drukgolven en brandende projectielen geproduceerd worden. De studies uitgevoerd door het Amerikaanse Southwest Research Institute [10, 11] hebben aangetoond dat er catastrofale breuken van opslagvaten zullen optreden.

6. Veiligheidstechnologie gebaseerd op lekken in plaats van barsten: een nieuwe tendens

Composietvaten voor de opslag van waterstof onder hoge druk in voertuigen zijn in vele landen over de hele wereld geproduceerd en in gebruik genomen voor weg-, spoor-, zeevaart- en luchtvaarttoepassingen. Het zwakste punt van composietvaten is hun reactie op brand. In een lokale brand bijvoorbeeld kan het zijn dat het thermisch geactiveerde overdrukventiel niet geactiveerd wordt, zoals aangetoond is bij ongevallen met voertuigen op samengeperst aardgas in de VS. Bovendien kan een thermisch geactiveerde overdrukventiel vast komen te zitten bij brand, bij een ongeval enz. Deze structurele potentiële zwakke punten voor de veiligheid van waterstof kunnen een grote bedreiging vormen voor het leven en eigendommen door de verwoestende gevolgen van een tankbreuk, d.w.z. drukgolven, vuurballen en projectielen.

De laatste 10 jaar vormden grote, met composiet omhulde druktanks een bruikbare oplossing voor de integratie van het systeem voor de opslag van waterstof in de huidige voertuigarchitectuur, die in eerste instantie werd ontwikkeld voor verbrandingsmotoren. Door de wereldwijde snelle groei van het aantal elektrische voertuigen met batterij hebben voertuigfabrikanten nood aan een gemeenschappelijke voertuigarchitectuur en zijn ze op zoek naar een nieuw ontwerp voor opslagsystemen met aanpasbare tanks.

De integratie van beide energiesystemen in dezelfde autocarosserie zou schaalvoordelen kunnen bieden, de ontwerp- en productieprocessen vereenvoudigen en reduceren en een flexibele productie toelaten, die voor een buffer zorgt bij schommelingen in de vraag zonder tekort te doen aan de verwachtingen van klanten op het vlak van ruimte, prestaties, veiligheid of kostprijs. Daardoor komt de rechtvaardiging voor de nieuwe configuraties die autofabrikanten wensen enerzijds neer op het kunnen gebruiken van hetzelfde platform voor elektrische voertuigen met batterijen en met brandstofcellen (figuur 5). Dit betekent "doosvormige" tanks. En anderzijds op de uitbreiding van het voertuigbereik door het gebruik van de verloren ruimte.



Figuur 5 Nieuwe tendens voor integratie van het opslagsysteem voor samengeperste waterstof en configuraties

7. Gebruik van het e-Laboratory

Het e-Laboratory voor de veiligheid van waterstof werd geïntroduceerd in les 1. Een aantal hulpmiddelen zijn bijzonder nuttig voor opslagtoepassingen. Deze omvatten de berekening van de dynamieken van de afvoer uit een opslagtank, de tijd tot de tank breekt en correlaties met betrekking tot vuurballen.

Referenties

1. DoE. Hydrogen storage (2015). Available from: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [accessed on 06.11.20].
2. NASA. Summary: space applications of hydrogen and fuel cells. Available from: http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html [accessed on 06.11.20].
3. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [accessed on 06.11.20].
4. US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.11.20].
5. Risø Energy Report 3: Hydrogen and its competitors (2004). Edited by Larsen, H, Feidenhans, R and Petersen, LS. Risø National Laboratory. ISBN 87-550-3349-0.
6. Zuettel, A (2013). Hydrogen: production, storage, applications and safety. H2FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 September 2013, Crete, Greece.
7. DoE targets for on-board hydrogen storage systems for light-duty vehicles (2009). Published on DOE/EERE website. Available from: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets_onboard_hydro_storage.pdf [accessed on 06.11.20].
8. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regional trends in the global market. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapore, October 22, 2015.
9. Sunderland, P (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
10. Zalosh, R (2007). Blast waves and fireballs generated by hydrogen fuel tank rupture during fire exposure. Proceedings on the 5th Seminar on Fire and Explosion Hazard, Edinburgh, UK, 23-27 April 2007, pp. 2154-2161.
11. Weyandt, N (2006). Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV, Motor Vehicle Fire Research Institute. Report. December, 2006. Available from: www.mvfri.org [accessed 06.11.20].
12. Hammer, W (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, chapter 19.