

Lektion 2

Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

STUFE I

Feuerwehrmann/frau

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an **Feuerwehrmann/frau** und höher.

Dieses Thema wird auch auf Stufe IV (Experte/in) angeboten.

Diese Vorlesung ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in (Kommantant), Einsatzleiter/in und Experte/in. Bitte beachten Sie die Einleitung zur Lektion bezüglich der Kompetenzen und Lernerwartungen

Hinweis: Diese Materialien sind Eigentum des HyResponder-Konsortiums und sollten entsprechend gewürdigt werden; die Ergebnisse von HyResponse wurden als Grundlage verwendet.



Haftungsausschluss

Trotz der Sorgfalt, die bei der Erstellung dieses Dokuments aufgewendet wurde, gilt folgender Haftungsausschluss: Die Informationen in diesem Dokument werden in der vorliegenden Form bereitgestellt, und es wird keine Garantie oder Gewährleistung dafür übernommen, dass die Informationen für einen bestimmten Zweck geeignet sind. Der Nutzer verwendet die Informationen auf eigenes Risiko und eigene Haftung.

Das Dokument gibt ausschließlich die Meinung der Autoren wieder. Das Gemeinsame Unternehmen FCH und die Europäische Union haften nicht für die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen.

Danksagung

Das Projekt wurde vom Gemeinsamen Unternehmen "Fuel Cells and Hydrogen 2" (JU) im Rahmen der Finanzhilfevereinbarung Nr. 875089 finanziert. Das Gemeinsame Unternehmen wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizont 2020" der Europäischen Union sowie durch das Vereinigte Königreich, Frankreich, Österreich, Belgien, Spanien, Deutschland, Italien, die Tschechische Republik, die Schweiz und Norwegen unterstützt.

Zusammenfassung

In diesem Vortrag werden die sicherheitsrelevanten Eigenschaften von Wasserstoff erläutert. Die Vorteile von Wasserstoff gegenüber herkömmlichen kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffen liegen auf der Hand:

- Bei der Verbrennung entstehen keine CO-Emissionen; 2
- Wasserstoff ist in der Lage, mehr Energie pro Masseneinheit zu erzeugen;
- Es kann aus einer Reihe von erneuerbaren Energiequellen wie Wind, Sonne, Gezeiten und Wasserkraft gewonnen werden.

Aus sicherheitstechnischer Sicht ist Wasserstoff nicht mehr oder weniger gefährlich als andere Brennstoffe, aber er ist anders. Dieser Unterschied liegt in seinen spezifischen physikalischen Eigenschaften und Verbrennungsmerkmalen. Nicht nur Einsatzkräfte, sondern auch die Allgemeinheit sollte sich dieser Eigenschaften bewusst sein, da sie direkt mit dem gefährlichen Verhalten von Wasserstoff zusammenhängen. So sind beispielsweise Wasserstofflecks mit den menschlichen Sinnen nur schwer zu erkennen, da er farb-, geruch- und geschmacklos ist. Wasserstoff hat eine unsichtbare Flamme, wenn er in einer sauberen Atmosphäre verbrennt. Er ist anfällig für Leckagen, und Wasserstoffbrände können zu Explosionen eskalieren. Der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff ist jedoch sein im Vergleich zu anderen Gasen höchster Auftrieb, der es ihm ermöglicht, aus einem Unfallort herauszufließen und sich bis zu einer sicheren Konzentration mit Luft zu vermischen.

In dieser Vorlesung werden die strukturellen, physikalischen, chemischen, entzündlichen, verbrennungstechnischen und sonstigen Eigenschaften von Wasserstoff mit einer Reihe von Sicherheitsüberlegungen in Verbindung gebracht. Außerdem werden die wichtigsten Parameter von Wasserstoff mit denen herkömmlicher Brennstoffe verglichen, die derzeit verwendet werden.

Das HyResponse-Projekt wird anerkannt, da die hier vorgestellten Materialien auf der Grundlage der ursprünglichen HyResponse-Vorlesungen (<http://www.hyresponse.eu>) erweitert wurden.

Schlüsselwörter

Auftrieb, Entzündung, Verbrennung, Entflammbarkeitsgrenze, Detonation

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Feuerwehrmann	5
1.2 Kompetenzstufe: Feuerwehrmann.....	5
1.3 Vorheriges Lernen: Feuerwehrmann.....	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Verschiedene Formen von Wasserstoff	8
3.1 Atomarer und molekularer Wasserstoff	8
3.2 Gasförmige, verflüssigte und flüssige Formen von Wasserstoff	8
4. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff	11
4.1 Wasserstoffauftrieb als Sicherheitsfaktor.....	11
4.2 Entzündungseigenschaften	11
4.3 Flammenstrahlung	14
4.4 Grenzen der Detonationsfähigkeit.....	14
5. Vergleich von Wasserstoff mit anderen Brennstoffen.....	15
Referenzen	19

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die STUFE 1: Feuerwehrmann. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen II, III und IV: Gruppenführer, Einsatzleiter und Experte.

Die Rollenbeschreibung, das Kompetenzniveau und die Lernerwartungen, die auf der Ebene der Besatzungskommandanten vorausgesetzt werden, werden im Folgenden beschrieben.

1.1 Beschreibung der Rolle: Feuerwehrmann/frau

Von einem Feuerwehrmann/frau kann erwartet werden, dass er die zur Verfügung stehenden Schutzausrüstung eigenverantwortlich benutzt und mit feuerwehrtechnischen Geräten wie z. B. Leitern, Schläuche, Feuerlöscher, Kommunikations- und Rettungsgeräte sicher umgehen kann.

1.2 Kompetenzstufe: Feuerwehrmann/frau

Die Ersthelfer müssen in der sicheren und korrekten Verwendung von PSA, Atemschutz und anderen Ausrüstungsgegenständen, die sie bedienen sollen, geschult sein und über entsprechende Kenntnisse und Praktiken verfügen. Verhaltensweisen, die ihre Sicherheit und die anderer Kollegen gewährleisten, sollten in Standardarbeitsanweisungen (SOP) beschrieben werden. Sie müssen in der Lage sein, das Risiko für ihre eigene Sicherheit und die Sicherheit anderer dynamisch zu bewerten.

1.3 Vorbildung: Feuerwehrmann/frau

EQR 2 Grundlegende Faktenkenntnisse in einem Arbeits- oder Studienbereich. Grundlegende kognitive und praktische Fertigkeiten, die erforderlich sind, um relevante Informationen zu nutzen, um Aufgaben auszuführen und Routineprobleme unter Verwendung einfacher Regeln und Hilfsmittel zu lösen. Arbeit oder Studium unter Aufsicht mit einer gewissen Selbstständigkeit.

2. Einleitung und Ziele

Wasserstoff als neuer Energieträger hat viele Vorteile gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis. Er ist energieeffizient, umweltfreundlich und kann aus erneuerbaren Quellen gewonnen werden. Potenziell kann er in Zukunft viele ökologische Probleme und Fragen der Energiesicherheit lösen. Seit mehr als einem Jahrhundert wird Wasserstoff mit hoher Sicherheit für kommerzielle und industrielle Zwecke hergestellt und verwendet [1]. Die breitere Nutzung von Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien (fuel cell and hydrogen, FCH) durch die Allgemeinheit (und nicht nur durch ausgebildete Fachleute) erfordert jedoch eine neue Sicherheitskultur, innovative Sicherheitsstrategien und bahnbrechende technische Lösungen. Um dies zu erreichen, sollten sich Ersthelfer, Ingenieure, Konstrukteure, Betriebspersonal usw. aller spezifischen Gefahren bewusst sein, die mit der Handhabung und Nutzung von FCH-Systemen verbunden sind. Interessanterweise sind die meisten Gefahren von Wasserstoff direkt mit seinen Eigenschaften verbunden. Daher müssen die Einsatzkräfte über die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie über die Entflammbarkeit und die Entzündungseigenschaften von Wasserstoff informiert sein.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Ziel dieses Vortrags ist es, den Einsatzkräften ein kritisches Verständnis der sicherheitsrelevanten Eigenschaften von Wasserstoff zu vermitteln. Die Einsatzkräfte sollen erkennen, dass Wasserstoff eine Reihe spezifischer Eigenschaften und Merkmale aufweist, die ihn von fossilen Energieträgern wie Flüssiggas (liquefied petroleum gas, LPG), komprimiertem Erdgas (compressed natural gas, CNG) und Kohlenwasserstoffbrennstoffen unterscheiden. Dieser Vortrag befasst sich mit den Auswirkungen der atomaren und molekularen Struktur von Wasserstoff auf Sicherheitsaspekte seiner Speicherung (z. B. thermische Auswirkungen der ortho-para-Wasserstoffumwandlung). In diesem Vortrag werden auch die Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit den drei verschiedenen Aggregatzuständen von Wasserstoff erörtert: Gas, Flüssigkeit und fest. Für die Einsatzkräfte ist es wichtig zu wissen, dass Wasserstoffgas geruchlos, farblos und geschmacklos ist, so dass potenzielle Lecks nicht mit den menschlichen Sinnen wahrgenommen werden können. Die Verwendung spezieller Geruchsstoffe (z. B. wie bei Erdgas) ist für Wasserstoffsysteme nicht akzeptabel, da sie die Brennstoffzellen verunreinigen können [1]. Die mit dem Verflüssigungsprozess und der Lagerung/Verteilung/Handhabung von Flüssigwasserstoff verbundenen Gefahren werden in dieser Vorlesung behandelt und in Vorlesung 5 - Verflüssigter Wasserstoff weiter ausgeführt.

Der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff ist sein Auftrieb, der der höchste auf der Erde ist. Außerdem werden in dieser Vorlesung die Wasserstoffdampfdichte, Diffusionsfähigkeit, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme und das spezifische Wärmeverhältnis sowie andere Parameter mit denen für herkömmliche Brennstoffe verglichen. Die Teilnehmer lernen in dieser Vorlesung die wichtigsten Entflammbarkeitsmerkmale, Zündparameter und Detonationsgrenzen von Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen kennen. Die oben genannten Eigenschaften werden im Vergleich zu anderen bekannten Brennstoffen dargestellt. Die Kenntnis einiger Eigenschaften wie Flammensichtbarkeit, Selbstentzündungstemperatur, Auswirkungen von Verdünnungsmitteln und Inhibitoren auf den Entflammbarkeitsbereich, adiabatische Flammentemperatur, Wärmestrahlung von Flammen, Lösch- und Abblasgrenzen wird für diejenigen, die direkt mit Wasserstoffbränden zu tun haben bzw. diese löschen, sehr nützlich sein. Die physiologischen (gesundheitlichen) Gefahren von Wasserstoff werden zwar in dieser Vorlesung erwähnt, aber in den folgenden Vorlesungen ausführlich behandelt. Man kommt zu dem Schluss, dass die Sicherheitsbedenken für Wasserstoffsysteme nicht größer, aber anders sind als bei den derzeit verwendeten Kraftstoffen [2].

Am Ende dieses Vortrags werden die Teilnehmer in der Lage sein:

- die Auswirkungen der Atom- und Molekularstruktur auf die Sicherheit bei der Speicherung und Handhabung von Wasserstoff zu verstehen;
- das Phasendiagramm von Wasserstoff zu interpretieren und seine drei Aggregatzustände zu identifizieren;

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

- physiologischen Gefahren im Zusammenhang mit GH_2 (Erstickung) und LH_2 zu erkennen (kryogene Verbrennungen, Erfrierungen, Unterkühlung, Lungenschäden durch Einatmen von Kaltdämpfen);
- die geringe Dampfdichte von GH_2 mit dem Auftrieb als wichtigstem Sicherheitsfaktor in Beziehung einzusetzen;
- den Verbrennungsprozess von Wasserstoff und seine wichtigsten Eigenschaften zu erklären;
- der stöchiometrischen Konzentrationen und den Entflammbarkeitsbereichs für Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische anzugeben;
- die Auswirkungen verschiedener Faktoren (Temperatur, Druck, Richtung der Flammenausbreitung, Verdünnungsmittel und Inhibitoren usw.) auf die Entzündbarkeit von Wasserstoff zu erläutern;
- die wichtigsten Zündeigenschaften zu definieren: Mindestzündenergie, Selbstentzündungstemperatur, adiabatische Flammentemperatur, Flammpunkt, minimaler experimenteller Sicherheitsabstand, laminare Brenngeschwindigkeit;
- die Detonationsgrenzen von Wasserstoff mit denen gängiger Kraftstoffe und mit dem Entflammbarkeitsbereich von Wasserstoff zu vergleichen;
- Löschparameter von Wasserstoffmikroflammen und Wasserstoffflammen zu beschreiben (Löschabstand; Löschspalt; Löschgrenzen; Abblasgrenzen)
- Physikalische, chemische, Entzündungs- und Verbrennungseigenschaften mit Wasserstoffgefahren/gefährlichen Phänomenen (Leckagen, Brände, Explosionen) in Beziehung zu setzen;
- die Unterschiede (und Gemeinsamkeiten) in den physikalischen Eigenschaften/Verbrennungsmerkmalen/Zündparametern von Wasserstoff und herkömmlichen Brennstoffen zu erläutern.

3. Verschiedene Formen von Wasserstoff

3.1 Atomarer und molekularer Wasserstoff

Die Ordnungszahl von Wasserstoff (H) im Periodensystem ist 1, und seine Atommasse beträgt 1,008 (durch vier Ziffern angenähert) [3].

3.2 Wasserstoff in gasförmiger, verflüssigter und flüssiger Form

Bei Standardtemperatur und -druck (STP¹) ist Wasserstoff ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas. Aus diesem Grund sind seine Lecks mit den menschlichen Sinnen nur schwer zu erkennen. Leider können Verbindungen wie Mercaptane (die normalerweise als Geruchsstoffe zur Erkennung von Erdgaslecks verwendet werden) Wasserstoffsystemen nicht zugesetzt werden, da sie die Brennstoffzellen verunreinigen ("vergiften") würden. Außerdem kann Wasserstoff aufgrund der geringeren Größe der Wasserstoffmoleküle im Vergleich zu den bekannten Geruchsstoffen durch Öffnungen wandern/entweichen, die für die Geruchsstoffe nicht groß genug sind, um sie durchzulassen. Aufgrund seines Auftriebs und seines hohen Dispersionskoeffizienten entfernt sich Wasserstoff schneller von der Leckstelle als die Geruchsstoffe. Wasserstoff ist eine ungiftige, nicht ätzende und brennbare Verbindung. Allerdings kann Wasserstoff zum Erstickten führen, da er den Sauerstoff in der Luft unter die für das Leben notwendige Konzentration verdünnt. Er ist das leichteste aller bekannten Gase. *Gasförmiger Wasserstoff* (GH₂) ist 14-mal leichter als Luft (die Dampfdichte von Wasserstoff beträgt 1, die Dampfdichte von Luft 14), was bedeutet, dass er bei einer Freisetzung in der Luft schnell aufsteigt und diffundiert. Wasserstoff wird häufig als Reduktionsmittel in einer Reihe von chemischen Prozessen verwendet. Obwohl Wasserstoff unter Standardbedingungen nicht korrosiv und nicht reaktiv ist, kann er die mechanische Festigkeit einiger Materialien durch eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen verringern, die allgemein als Wasserstoffversprödung bezeichnet werden.

Flüssiger Wasserstoff (liquid hydrogen, LH₂) ist eine farblose, geruchlose, nicht korrosive und nicht sehr reaktive Flüssigkeit. Es handelt sich um eine kryogene Flüssigkeit (Anmerkung: Flüssigkeiten mit Temperaturen unter -73° C werden als kryogen bezeichnet) [3]. Flüssiger Wasserstoff, der auf die Haut oder in die Augen gespritzt wird, kann schwere Verbrennungen durch Erfrierungen oder Unterkühlung verursachen. LH₂ kocht schnell oder wird gasförmig, wenn er in eine Umgebung mit normaler Temperatur gelangt oder dort verschüttet wird. Das Erwärmen von LH₂ auf Umgebungstemperatur kann in geschlossenen Räumen zu sehr hohem Druck führen. Bitte beachten Sie, dass das Einatmen kalter Dämpfe zu Atembeschwerden und schließlich zum Erstickungstod führen kann.

Das volumetrische Verhältnis von LH₂ zu GH₂ beträgt 1:848. LH₂ dehnt sich bei der Umwandlung in ein Gas bei normaler Temperatur und normalem Druck (normal temperature

¹ Standardtemperatur und -druck (standard temperature and pressure, STP): 273,15 K (0°C) und 101.325 Pa.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

and pressure, NTP) etwa 850-mal aus² und wird daher bei relativ niedrigem Druck in doppelwandigen, vakuumisolierten Behältern gelagert, die mit Berstscheiben, Entlüftungsöffnungen und Druckentlastungsvorrichtungen (pressure relief devices, PRD) ausgestattet sind. Es hat die geringste Dichte aller Flüssiggase. Anders als bei Propan wird gasförmiger Wasserstoff bei der Kompression nicht verflüssigt. Daher gibt es in Behältern zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff keine LH-Phase, und im Falle eines Brandes besteht keine Gefahr einer Siede-Flüssigkeits-Expansions-Dampfexplosion (boiling liquid expanding vapour explosion, BLEVE) [7]. GH₂-Speicherbehälter sind auch mit PRDs ausgestattet, die ein kontrolliertes Ablassen von Wasserstoffgas ermöglichen. Dies wird in der Vorlesung über die Sicherheit der Wasserstoffspeicherung ausführlicher behandelt.

Das Phasendiagramm von Wasserstoff ist in [Abbildung 1](#) dargestellt. Das Phasendiagramm von Wasserstoff weist drei Kurven auf. Eine Kurve zeigt die Änderung der Siedetemperatur (oder der Kondensationstemperatur für den entgegengesetzten Phasenübergang) mit dem Druck; eine andere Kurve gibt die Änderung der Schmelz- (oder Gefrier-) Temperatur mit dem Druck an, und die dritte zeigt die Drücke und Temperaturen für den Sublimationsprozess. Der Prozess der Kondensation wird auch als *Verflüssigung* bezeichnet [3].

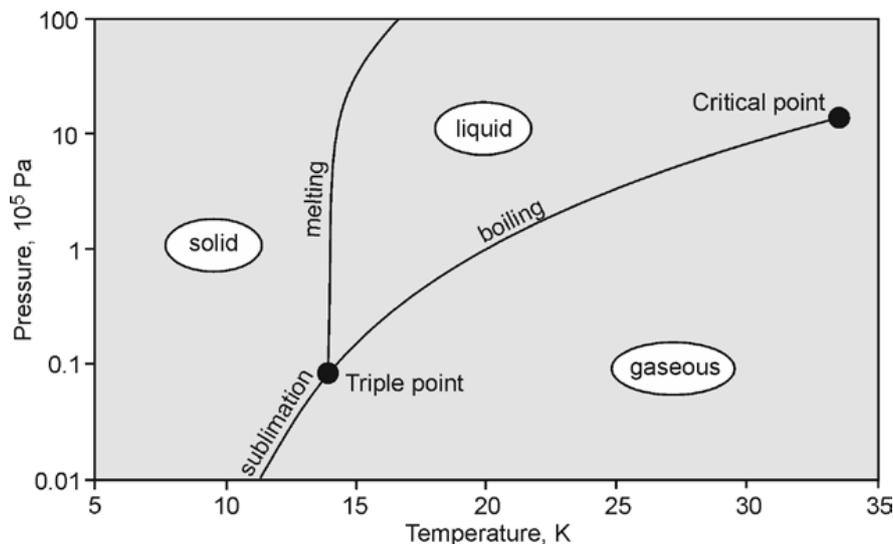


Abbildung 1. Phasendiagramm von Wasserstoff [3]

Wasserstoff kann in gasförmiger, flüssiger oder pastöser Form vorliegen. LH₂ ist eine klare Flüssigkeit mit einer hellblauen Tönung. Der pastöse Wasserstoff ist ein Gemisch aus festem und flüssigem Wasserstoff bei der Tripelpunkttemperatur. Der Übergang zwischen der gasförmigen, flüssigen und festen Phase des Wasserstoffs wird durch die niedrigen Temperaturen bestimmt.

LH₂ hat eine Dichte von 70,78 kg/m³ und damit eine etwa 14-mal geringere Dichte als Wasser: Das *spezifische Gewicht* von LH₂ beträgt 0,071 im Vergleich zu 1 für Wasser. Die höhere Dichte des gesättigten Wasserstoffdampfes bei niedrigen Temperaturen kann dazu führen, dass

² Normale Temperatur und Druck (NTP): 293,15 K (20°C) und 101.325 Pa.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

die Wasserstoffwolke sofort nach der Freisetzung horizontal oder sogar nach unten fließt, wenn LH_2 verschüttet wird oder ein Leck auftritt oder Gas mit einer Temperatur unter 193 K austritt [8]. Diese Tatsachen müssen von den Einsatzkräften beim Eingreifen am Unfallort berücksichtigt werden [3].

Ein wichtiger Sicherheitsaspekt bei der Verwendung von LH_2 ist, dass alle Gase, mit Ausnahme von Helium, bei einer so niedrigen Temperatur kondensieren und erstarren (sollten sie ihr ausgesetzt werden). Der Austritt von Luft oder anderen Gasen, die direkt mit flüssigem Wasserstoff in Berührung kommen, kann zu verschiedenen Gefahren führen [6]. Die verfestigten Gase können Rohre und Öffnungen verstopfen und durch die Eisbildung Ventile blockieren. Bei einem als Kryopumpen bezeichneten Prozess kann durch die Verringerung des Volumens der kondensierenden Gase ein Vakuum entstehen, das noch mehr Gas, z. B. ein Oxidationsmittel wie Luft, anziehen kann. Große Mengen kondensierter oder verfestigter Stoffe können sich ansammeln und LH_2 verdrängen, wenn das Leck über einen längeren Zeitraum bestehen bleibt. Wenn das System zu Wartungszwecken erwärmt wird, verdampfen diese verfestigten Stoffe, was zu hohen Drücken oder zur Bildung explosiver Gemische führen kann. Diese anderen Gase können auch Wärme in den flüssigen Wasserstoff leiten und zu erhöhten Verdampfungsverlusten oder einem "unerwarteten" Druckanstieg führen [3].

Flüssiger Wasserstoff wird normalerweise in vakuumisolierten Leitungen transportiert. Wenn jedoch kalter Wasserstoff in Rohren mit unzureichender Wärmedämmung fließt, kann dies das System leicht unter 90 K abkühlen, so dass kondensierte Luft mit einem Sauerstoffgehalt von bis zu 52 % vorhanden sein kann (NBP von Stickstoff ist 77,36 K, NBP von Sauerstoff ist 90,15 K, NBP von Kohlendioxid ist 216,6 K). Das flüssige Kondensat sieht aus und verhält sich wie Wasser. Dieses mit Sauerstoff angereicherte Kondensat erhöht die Entflammbarkeit von Stoffen und bringt Stoffe, die normalerweise nicht entflammbar sind, zum Brennen. Dazu gehören z. B. bituminöse Straßendecken. Besonders problematisch ist dies bei der Transportation großer Mengen von Wasserstoff. Wenn ein Gerät nicht ordnungsgemäß isoliert werden kann, sollte der Bereich darunter frei von organischen Materialien sein [3]. Eine Sauerstoffanreicherung kann die Entflammbarkeit erhöhen und sogar zur Bildung von stoßempfindlichen Verbindungen führen. Wenn ein mit Sauerstoff angereicherter Partikel kryogenes Wasserstoffgas verunreinigt, kann dieses Gemisch sogar detonieren. Die Behälter mit LH_2 müssen regelmäßig erwärmt und gespült werden, um den akkumulierten Sauerstoffgehalt im Behälter unter 2 % zu halten [6]. Vorsicht ist geboten, wenn Kohlendioxid als Spülgas verwendet wird. Es kann schwierig sein, das gesamte Kohlendioxid aus den Tiefpunkten des Systems zu entfernen, wo sich das Gas ansammeln kann [3].

Obwohl ein elektrischer Strom durch LH_2 fließen kann, lässt sich dieser Strom durch die Bildung von Ladungsträgern durch die Hintergrundstrahlung erklären. Daher ist die Strombelastbarkeit gering und mehr oder weniger unabhängig von der angelegten Spannung. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Akkumulation elektrischer Ladung in fließendem hochreinem LH_2 kein großes Problem darstellt [8].

4. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

4.1 Wasserstoffauftrieb als Sicherheitsfaktor

Gasförmiger Wasserstoff hat eine Dichte von $0,0838 \text{ kg/m}^3$ (am NTP), die mehr als 14-mal geringer ist als die von Luft ($1,205 \text{ kg/m}^3$) unter den gleichen Bedingungen. Die spezifischen Gewichte von Wasserstoff und Luft bei NTP betragen $0,07$ bzw. $1,0$ (Abbildung 2). Daher ist Wasserstoff leichter als Luft und wird unter Umgebungsbedingungen aufsteigen und sich in einer offenen Umgebung ausbreiten [7]. Was andere Brennstoffe betrifft, so sind Propan- und Benzindampf schwerer als Luft, während Methan, d. h. Erdgas, 2-mal leichter als Luft, aber fast 8-mal schwerer als Wasserstoffgas ist.

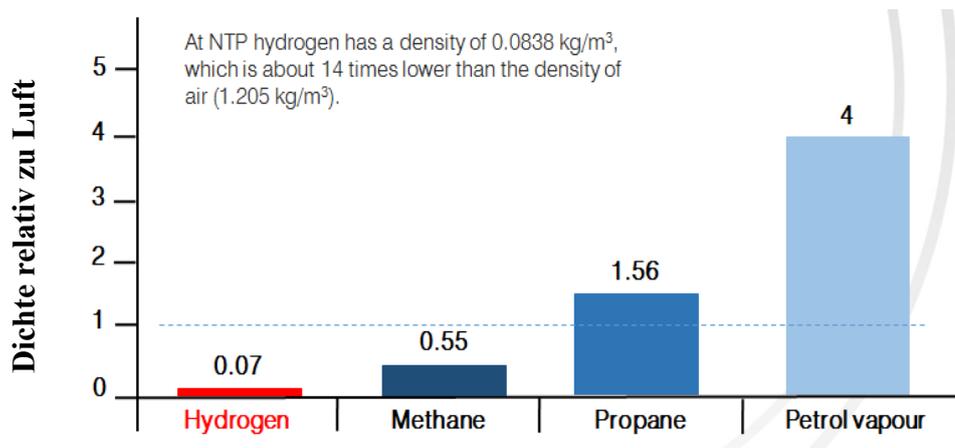


Abbildung 2. Dichten von Wasserstoff und anderen gängigen Brennstoffen im Verhältnis zu Luft

Die niedrige Dampfdichte von Wasserstoff führt dazu, dass das Gas im Vergleich zu anderen Verbindungen sehr *schwimmfähig* ist. In der Tat hat Wasserstoff den höchsten Auftrieb auf der Erde. Dies ist der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff, d.h. im Falle einer Freisetzung steigt er auf und verteilt sich schnell. Die unerwünschten Folgen von Wasserstofffreisetzungen in der freien Atmosphäre und in teilweise eingeschlossenen Räumen (in denen sich kein Wasserstoff ansammelt) werden durch den Auftrieb drastisch reduziert [3]. Die schwereren Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis sind in der Lage, ziemlich große brennbare Wolken zu bilden, wie in den Fällen der katastrophalen Explosionen in Flixborough, 1974 [9] und Buncefield, 2005 [10]. In vielen realen Situationen können Kohlenwasserstoffe ein größeres Brand- und Explosionsrisiko darstellen als Wasserstoff.

Reiner Wasserstoff ist oberhalb der Temperatur von 22 K , d.h. über fast den gesamten Temperaturbereich seines gasförmigen Zustandes, positiv schwimmfähig [4].

4.2 Zünderigenschaften

Wasserstoff lässt sich sehr leicht entzünden [5]. Zu den potenziellen Zündquellen gehören mechanische Funken von schnell schließenden Ventilen, elektrostatische Entladungen in nicht geerdeten Partikelfiltern, Funken von elektrischen Geräten, Katalysatorpartikel, Heizgeräte,

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Blitzeinschläge in der Nähe des Abluftkamins usw. Daher müssen die Zündquellen beseitigt oder in geeigneter Weise isoliert werden, und alle Arbeiten sollten so durchgeführt werden, als ob unvorhergesehene Zündquellen auftreten könnten [3].

Die *Selbstentzündungstemperatur* ist die Mindesttemperatur, die erforderlich ist, um die Verbrennungsreaktion des Brennstoff-Oxidationsmittel-Gemischs in Abwesenheit einer externen Zündquelle einzuleiten. Die Standard-Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff in Luft liegt über 510 °C [14]. Sie ist im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen mit langen Molekülen relativ hoch. Sie kann jedoch durch katalytische Oberflächen gesenkt werden. Gegenstände mit Temperaturen von 500 bis 580° C können Wasserstoff-Luft- oder Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische bei Atmosphärendruck entzünden. Wesentlich kühlere Gegenstände mit einer Temperatur von etwa 320° C können bei längerem Kontakt unter Atmosphärendruck zur Entzündung führen [5]. Die Zündtemperatur eines Heißluftstrahls beträgt 670° C [4]. Die angegebene Temperatur hängt stark vom System ab, und die zum Vergleich gewählten Werte sollten nur auf ähnliche Systeme angewandt werden. Wie aus [Abbildung 3](#) hervorgeht, haben Wasserstoff, Propan und Erdgas (d. h. Methan) fast ähnliche Werte für die Selbstentzündungstemperatur. Alle drei Kraftstoffe haben Selbstentzündungstemperaturen, die mindestens doppelt so hoch sind wie die Selbstentzündungstemperatur von Benzindampf [7].

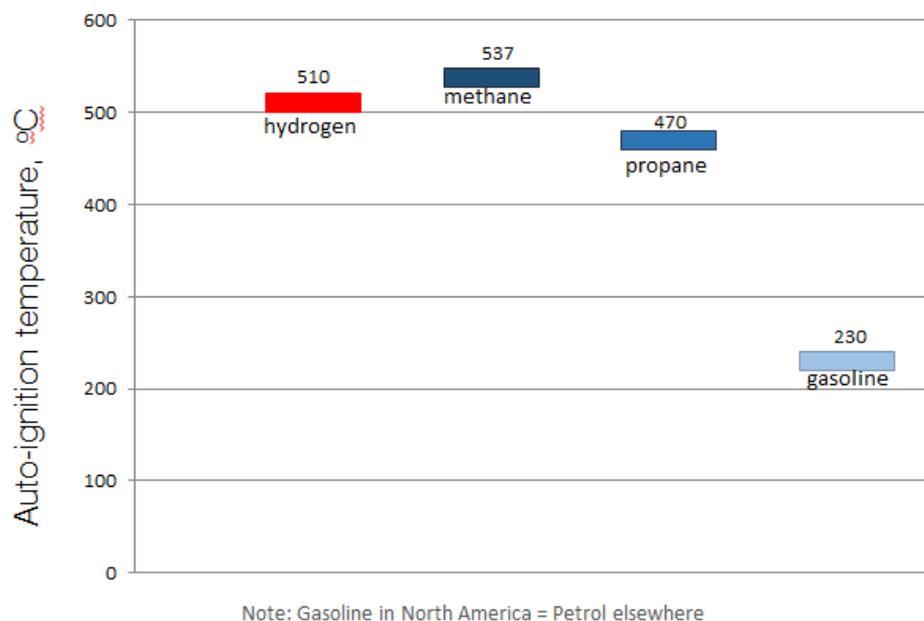


Abbildung 3. Die Selbstentzündungstemperaturen von Wasserstoff und anderen Brennstoffen, basierend auf den in [3] veröffentlichten Daten.

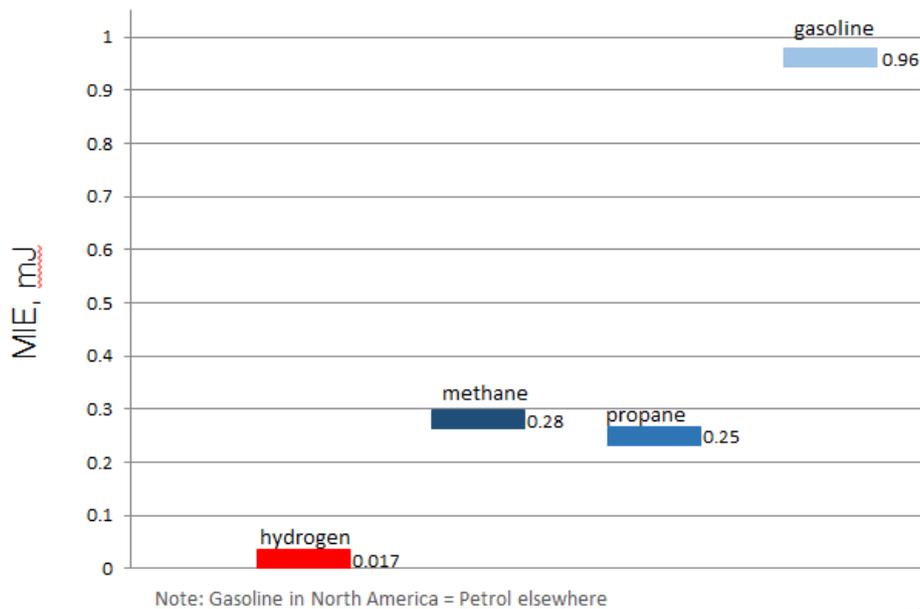


Abbildung 4. MIE-Werte, basierend auf den in [3] veröffentlichten Daten, für Wasserstoff und andere Brennstoffe.

Die *Mindestzündenergie* (MZE) brennbarer Gase und Dämpfe ist der Mindestwert der elektrischen Energie, die im Entladungsstromkreis mit möglichst geringen Leitungsverlusten gespeichert ist und die (bei Entladung über eine Funkenstrecke) das ruhende Gemisch in der zündfähigsten Zusammensetzung gerade noch entzündet [3]. Ein schwacher Funke, der durch die Entladung statischer Elektrizität von einem menschlichen Körper verursacht wird, kann ausreichen, um einen der unten in Abbildung 4 dargestellten Brennstoffe zu entzünden.

Der *Flammpunkt* ist die niedrigste Temperatur, bei der der Brennstoff an seiner Oberfläche genügend Dämpfe erzeugt, um mit Luft ein brennbares Gemisch zu bilden [3]. Die Flammpunkttemperaturen für Wasserstoff und andere gängige Brennstoffe aus [3, 14] sind in [Tabelle 1](#) zusammengefasst.

Tabelle 1. Die Flammpunkte von Wasserstoff und anderen gängigen Brennstoffen

	Wasserstoff	Methan	Propan	Benzin	Diesel
Flammpunkt, °C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

Der *maximale experimentelle sichere Spalt* von brennbaren Gasen und Dämpfen ist der niedrigste Wert des sicheren Spaltes, der gemäß IEC 60079-1-1 (2002) durch Variation der Gemischzusammensetzung gemessen wird. Der sichere Spalt ist die Breite (ermittelt mit einer Spaltlänge von 25 mm), bei der bei einer gegebenen Gemischzusammensetzung ein Flammenrückschlag gerade nicht auftritt [3].

Die *Flammentemperatur* für 19,6 Vol.-% Wasserstoff in Luft wurde mit 2.318 K gemessen [20]. Eine offensichtliche Gefahr, die sich aus dieser Eigenschaft ergibt, sind schwere

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Verbrennungen von Personen, die den Wasserstoffflammen direkt ausgesetzt sind. Die maximale Temperatur der Wasserstoffflamme beträgt 2.400 K [8].

4.3 Flammenstrahlung

Wasserstoff brennt mit sehr blassblauen Flammen und emittiert tagsüber weder sichtbares Licht (da die Sonneneinstrahlung die Sichtbarkeit der Wasserstoffflamme überlagern kann) noch Rauch (bei der Verbrennung an der Luft entsteht nur Wasser), es sei denn, es werden natriumhaltige oder staubförmige Partikel mitgerissen und mit dem brennbaren Gemisch verbrannt. Im Vergleich zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen strahlt die Wasserstoffflamme deutlich weniger Wärme ab. Daher ist diese Hitze für den Menschen erst bei direktem Kontakt mit der Flamme spürbar. Ein Wasserstoffbrand kann unentdeckt bleiben und sich trotz direkter Überwachung durch Personen in den Bereichen ausbreiten, in denen Wasserstoff auslaufen, verschüttet werden oder sich ansammeln und potenziell brennbare Gemische bilden kann. Daher sind die konvektiven und strahlenden Wärmeströme wichtige Parameter, die zum Schutz von Leben, Eigentum und Umwelt bewertet werden müssen.

4.4 Grenzen der Detonationsfähigkeit

Eine Detonation ist das schlimmste Szenario für einen Unfall, an dem Wasserstoff beteiligt ist. Wasserstoff hat im Vergleich zu anderen Brennstoffen einen größeren Detonationsbereich (Abbildung 5). Das Diagramm zeigt die oberen und unteren Detonationsgrenzen für vier Brennstoffe [6].

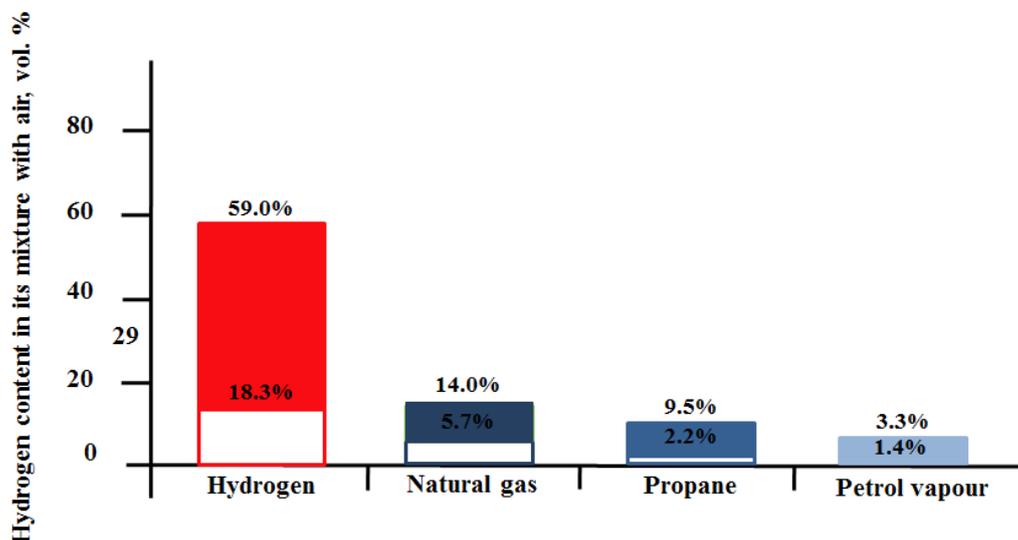


Abbildung 5. Detonationsbereich gemäß den in [6] veröffentlichten Daten für Wasserstoff und andere gängige Kraftstoffe

Der im technischen Bericht [6] genannte Bereich der Detonationsfähigkeit liegt zwischen 18 und 59 Vol. Dieser Bereich ist schmäler als der Entflammbarkeitsbereich von 4-75 Vol.-% und liegt auch innerhalb dieses Bereichs. Für Wasserstoff-Luft-Gemische in einer Röhre von 43 cm Durchmesser wird ein Detonationsbereich von 13-70 Vol.-% angegeben [23]. Eine untere

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Detonationsgrenze von 12,5 Vol.-% wurde in der russischen Detonationsgroßversuchsanlage RUT [3] beobachtet. Der weiteste Detonationsbereich von Wasserstoff in Luft 11-59 Vol.-% wird von Alcock et al. empfohlen [13].

5. Vergleich von Wasserstoff mit anderen Kraftstoffen

Wasserstoff ist nicht mehr oder weniger gefährlich als jeder andere herkömmliche Kraftstoff. Wasserstoff ist ein ungewöhnlicher Brennstoff. Er hat eine Reihe einzigartiger Eigenschaften, die sich von denen anderer bekannter Brennstoffe unterscheiden. Aus den in dieser Vorlesung besprochenen Materialien geht hervor, dass Wasserstofflecks die Verbrennung bei viel geringeren Durchflussmengen unterstützen als Lecks bei anderen Brennstoffen [27]. Die Wasserstoffflamme ist die schwächste aller Brennstoffe, und die Abblasgrenzen für den Massendurchsatz sind höher als bei Methan und Propan. Wasserstoffflammen verursachen eine viel schnellere Korrosion als Methanflammen, wenn sie auf Proben aus Aluminium, Edelstahl und Siliziumkarbidfasern treffen [31]. Es wurde festgestellt, dass die volumetrische Durchflussrate von Wasserstoff durch denselben Leckstelle bei gleichem Versorgungsdruck deutlich höher ist als bei Methan und Propan [36]. Wasserstoff hat die niedrigsten Werte bei Molekularmasse, Dichte und Viskosität. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ist deutlich höher als die der anderen Gase. Der Diffusionskoeffizient in Luft ist der höchste unter allen Gasen. Die unerwünschten Folgen von Wasserstofffreisetzungen im Freien oder in teilweise eingeschlossenen Räumen (ohne Ansammlung von Wasserstoff) werden durch seinen Auftrieb, seinen Sicherheitsvorteil, drastisch reduziert. Wasserstoff fließt aus dem Unfallort heraus und vermischt sich mit der Umgebungsluft bis zu einer sicheren Konzentration, d. h. unter dem LFL-Wert (4 Vol. % in Luft).

Wasserstoff hat den höchsten Heizwert pro Masseneinheit und den niedrigsten pro Volumeneinheit. Um eine wettbewerbsfähige Reichweite zu erzielen, muss Wasserstoff als Gas unter Druck gespeichert oder verflüssigt werden. Dies hat offensichtliche Sicherheitsaspekte. Die Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Parameter ist in [Tabelle 8](#) dargestellt.

Die LFL von Wasserstoff ist im Vergleich zu den meisten Kohlenwasserstoffen hoch. Die nahezu stöchiometrische Konzentration von Wasserstoff in Luft (29,5 Vol.-%) ist viel höher als die von Kohlenwasserstoffen (in der Regel nur wenige Prozent). Bei der LFL ist der Zündenergiebedarf von Wasserstoff ähnlich hoch wie der von Methan, und schwache Zündquellen wie Funken von elektrischen Geräten, elektrostatische Funken oder Funken von aufprallenden Gegenständen erfordern in der Regel mehr Energie als zur Entzündung dieser brennbaren Gemische erforderlich ist [37].

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Tabelle 2. Eigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Brennstoffen [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

Ein Vergleich der wichtigsten Entflammbarkeits- und Explosionskennzahlen für Wasserstoff und andere Brennstoffe ist in [Tabelle 3](#) dargestellt.

Tabelle 3. Vergleich der Entflammbarkeits- und Explosionskennzahlen für Wasserstoff und andere Brennstoffe [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	<u>Petrol vapour</u>
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
<u>Detonability</u> 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

Diese laminare Brenngeschwindigkeit des stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs von etwa 2 m/s ist weit höher als die der meisten Kohlenwasserstoffe, deren Geschwindigkeiten im Bereich von 0,30-0,45 m/s liegen. Wasserstoff ist im Vergleich zu den meisten anderen brennbaren Gasen anfälliger für den Übergang von Verpuffung zu Detonation (DDT) [3].

Im Vergleich zu anderen Brennstoffen ist Wasserstoff bei plötzlichen Freisetzungen in die Luft am anfälligsten für eine Selbstentzündung durch den so genannten Diffusionsmechanismus, bei dem sich durch einen Stoß erhitzte Hochtemperaturluft mit kaltem Wasserstoff an der Kontaktfläche zwischen diesen beiden Gasen vermischt und bei Erreichen kritischer Bedingungen chemische Reaktionen ausgelöst werden können. Plötzlich freigesetzter Wasserstoff in einer mit Luft gefüllten Rohrleitung, nachdem eine Sicherheitsberstscheibe gebrochen ist, kann bereits bei einem Druck von etwa 2 MPa spontan entzündet werden [37]. Andererseits liegt die Standard-Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff in Luft bei über

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

520 °C und damit höher als bei Kohlenwasserstoffen. Interessanterweise ist die Zündtemperatur des Heißluftstrahls für Wasserstoff im Vergleich zu allen Kohlenwasserstoffen niedriger und nimmt mit zunehmendem Strahldurchmesser weiter ab [37].

Die Leistung von Oktan (d. h. Kohlenwasserstoff) wird als Standard zur Messung der Klopfestigkeit in Verbrennungsmotoren verwendet und erhält eine relative Oktanzahl von 100. Kraftstoffe mit einer Oktanzahl von über 100 haben eine höhere Selbstentzündungssicherheit als Oktan selbst. Wasserstoff hat eine sehr hohe Forschungsoktanzahl und ist daher klopfest (Verbrennung unter mageren Bedingungen), d. h. 130+ (magere Verbrennung) im Vergleich zu anderen Kraftstoffen: Methan (125), Propan (105), Benzin (87), Diesel (30). Die Oktanzahl hat keine Bedeutung für die Verwendung von Wasserstoff in Brennstoffzellen [1]. Die Löschdistanz (d. h. der minimale Rohrdurchmesser, durch den sich eine vorgemischte Flamme ausbreiten kann) für Wasserstoff, Methan und Propan beträgt 0,51 mm, 2,3 mm bzw. 1,78 mm [26]. Somit hat Wasserstoff die geringste Löschdistanz [3].

Wasserstoffbrände werden in der Regel erst gelöscht, wenn die Wasserstoffzufuhr unterbrochen wurde, da die Gefahr einer erneuten Entzündung und "Explosion" besteht. Creitz [38] veröffentlichte Ergebnisse zur Löschung von Diffusionsflammen an einem Brenner in einem Pyrex-Mantel für sechs verschiedene Brennstoffe. Der Unterschied in der Löschwirksamkeit eines auf beiden Seiten der Reaktionszone von Diffusionsflammen eingebrachten Inhibitors wurde als Funktion der Sauerstoffkonzentration in dem den Flammen zugeführten Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch gemessen. Ein Vergleich der Löscheigenschaften von Stickstoff (N₂), Methylbromid (CH₃Br) und Trifluormethylbromid (CF₃Br) für verschiedene in Luft brennende Brennstoffe ist in [Tabelle 4](#) dargestellt (in Volumenprozent).

Tabelle 4. Vergleich der Löscheigenschaften von Stickstoff, Methylbromid und Trifluormethylbromid [38]

Kraftstoff	Prozentsatz des Inhibitors in der Luft oder im Kraftstoff beim Erlöschen						Effizienz im Verhältnis zu Stickstoff			
	Bei Zugabe zu Luft			Bei Zusatz zum Kraftstoff			Zur Luft hinzugefügt		Dem Kraftstoff zugesetzt	
	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
Wasserstoff	94.1	11.7	17.7	52.4	58.1	52.6	8.0	5.3	0.9	1.0
Methan	83.1	2.5	1.5	51.0	28.1	22.9	33.2	55.4	1.8	2.2
Ethan	85.6	4.0	3.0	57.3	36.6	35.1	21.4	28.5	1.6	1.6
Propan	83.7	3.1	2.7	58.3	34.0	37.6	27.0	31.0	1.7	1.6
Butan	83.7	2.8	2.4	56.8	40.0	37.9	29.9	34.9	1.4	1.5
Kohlenmonoxyd	90.0	7.2	0.8	42.8	19.9	-	12.5	112	2.2	-

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Es wurde festgestellt, dass bei Zugabe des Inhibitors zum Brennstoff der zur Löschung erforderliche Volumenprozentsatz viel größer war als bei Zugabe zur Sauerstoffseite der Reaktionszone, mit der einzigen Ausnahme von CO-Flammen, die durch Trifluormethylbromid inhibiert wurden. Dieses Ergebnis von Creitz [38] lässt sich durch das Verschleppungsgesetz erklären, das besagt, dass der Massenstrom des in eine Gasfahne eingeschleppten Gases mit der Entfernung von der Brennstoffquelle und mit dem Impulsfluss der Fahne zunimmt. Aus der Brandsicherheitswissenschaft ist bekannt, dass die in der Flammenhöhe mitgerissene Luftmenge etwa zwei Größenordnungen größer ist als die Menge des freigesetzten Brennstoffs [3]. Oberhalb von Sauerstoffkonzentrationen in der Größenordnung von 25 Volumenprozent war Methylbromid völlig unwirksam, wenn es auf der Sauerstoffseite der Reaktionszone zugesetzt wurde, und oberhalb von etwa 32 % Sauerstoff war es unwirksam, wenn es dem Brennstoff zugesetzt wurde, da es bei dieser Sauerstoffkonzentration ohne zusätzlichen Brennstoff verbrennt.

Die Auslöschung einer Diffusionsflamme kann durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst werden, darunter die Geschwindigkeit, mit der der Brennstoff dem Brenner zugeführt wird, und die Geschwindigkeit der an der Flamme vorbeiströmenden Sekundärluft [38]. Der letztgenannte Effekt erwies sich als wichtig bei eher niedrigen oder sehr hohen Durchflussraten. Wenn die Brennstoffzufuhr bei einer gegebenen Brennergröße zu gering war, brannte die Flamme nicht, und umgekehrt kam es bei einer zu hohen Zufuhrgeschwindigkeit zu einem Auftrieb, und die Flamme neigte dazu, abzuheben und zu verlöschen. Die letztgenannte Beobachtung von Creitz [38] könnte auf die abschirmende Wirkung des Pyrex-Mantels zurückzuführen sein, die den Eintrag von Oxidationsmitteln in die Flamme begrenzt. Diese besondere Versuchsbedingung schränkt die Aussagekraft solcher Versuche ein [3].

In dem von Creitz [38] durchgeführten Test sind die Bedingungen für das Erlöschen von Wasserstoff die schwierigsten unter den getesteten Brennstoffen und erfordern mehr Inhibitor. Methylbromid ist bei der Löschung von Wasserstoffdiffusionsflammen in Luft effizienter als Trifluormethylbromid. Die Arbeit von Creitz [38] kann als vergleichende Studie der Löscheffizienz ausgewählter Inhibitoren für verschiedene Brennstoffe betrachtet werden und nicht als quantitative Empfehlung für Inhibitorkonzentrationen zum Löschen realer Flammen, insbesondere nicht vorgemischter turbulenter Flammen, die für Wasserstofftechnologien charakteristisch sind [3].

Referenzen

1. Rigas, F. und Amyotte, P. (2013). Hydrogen safety. Boca Raton: CRC Press. Taylor and Francis Group.
2. Rigas, F. und Amyotte, P. (2013). Mythen und Fakten über Wasserstoffgefahren. Chemical Engineering Transactions. Vol. 31.
3. Molkov, V. (2012). Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik, Teil I und Teil II. Verfügbar unter: www.bookboon.com, kostenloser Download E-Book.
4. BRHS, Zweijährlicher Bericht über die Sicherheit von Wasserstoff (2009). Das europäische Exzellenznetz "Sicherheit von Wasserstoff als Energieträger" (NoE HySafe). Verfügbar unter: www.hysafe.org [Zugriff am 06.11.20].
5. NASA (1997). Sicherheitsstandard für Wasserstoff und Wasserstoffsysteme. Richtlinien für die Konstruktion von Wasserstoffsystemen, die Materialauswahl, den Betrieb, die Lagerung und den Transport. Technischer Bericht NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Verfügbar unter: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> wurde am 25. Juli 2005 eingestellt [Zugriff am 06.11.20].
6. ISO/TR 15916 (2004). Grundlegende Überlegungen zur Sicherheit von Wasserstoffsystemen. Internationale Organisation für Normung. ISO Technisches Komitee 197 Wasserstofftechnologien. Internationale Organisation für Normung, Genf.
7. US DoE, US Department of Energy (2008). Wasserstoff-Sicherheitstraining für Ersthelfer. Verfügbar unter: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [Zugriff am 06.11.20].
8. AIAA-Norm G-095-2004 (2004). Leitfaden für die Sicherheit von Wasserstoff und Wasserstoffsystemen. 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-Untersuchung (2010). Der Untersuchungsausschuss für schwere Unfälle in Buncefield. Verfügbar unter: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [Zugriff am 06.11.20].
11. Lind, CD (1975). Was sind die Ursachen für Explosionen in nicht abgeschlossenen Dampfvolken? *Schadenverhütung*, 9. S. 101-105.
12. McCarty, RD, Hord, J, und Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, Februar 1981.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

13. Alcock, JL, Shirvill, LC und Cracknell, RF (2001). Vergleich der vorhandenen Sicherheitsdaten zu Wasserstoff und vergleichbaren Kraftstoffen. Ergebnisbericht des europäischen FP5-Projekts EIHP2, Mai 2001. Verfügbar unter: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_C omparativeFuels_S..pdf [Zugriff am 06.11.20].
14. Baratov, AN, Korolchenko, AY und Kravchuk, GN (Eds.) (1990). Brand- und Explosionsgefahren von Stoffen und Materialien. Moskau: Khimia. 496 S., ISBN 5-7245-0603-3 Teil 1, ISBN 5-7245-0408-1 Teil 2 (auf Russisch).
15. Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M und 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). Kryokühler, Teil 1: Grundlagen. New York: Plenum Press.
17. Coward, HF und Jones, GW (1952). Limits of flammability of gases and vapors, Bulletin 503, Bureau of Mines, S. 155.
18. Schroeder, V. und Holtappels, K. (2005). Explosionsverhalten von Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei erhöhtem Druck. 1st International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italien.
19. Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Mindestzündenergie eines Wasserstoff-Luft-Gemisches: Auswirkung von Feuchtigkeit und Funkendauer. *Journal of Electrostatics*, 65. pp. 87-93.
20. Zuettel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Wasserstoff als Energieträger der Zukunft, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Deutschland, Kap. 4, S. 90-93.
21. Zabetakis, MG und Burgess, DS (1961). Forschung über die Gefahren im Zusammenhang mit der Herstellung und Handhabung von flüssigem Wasserstoff. Bureau of Mines Report of Investigation RI 5707, US Department of Interior.
22. Hord, J. (1978). Ist Wasserstoff ein sicherer Brennstoff? *Internationale Zeitschrift für Wasserstoffenergie*, 3, S. 157.
23. Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R und Lee, JHS (1986). Messungen der Detonationszellengröße in Wasserstoff-Luft-Dampf-Gemischen. *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). Vorhersage von Klassifizierungen brennbarer Materialien. *Chemical Engineering*, 79 (26). S. 81-86.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

26. Kanury, AM (1975). Einführung in die Verbrennungsphänomene: (für Feuer, Verbrennung, Verschmutzung und Energieanwendungen). New York; London: Gordon and Breach.
27. Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB und Axelbaum, RL (2009). Grenzwerte für Wasserstofflecks, die stabile Flammen unterstützen können. *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, Januar 2009.
29. Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH und Axelbaum, RL (2010). Extrem schwache Wasserstoffflammen, *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). Experimentelle und numerische Untersuchung von mikroskaligen Wasserstoffdiffusionsflammen. *Proceedings of Combustion Institute*, 30, S. 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). Ausblasstabilität von Gasstrahl-Diffusionsflammen. Part I: in stiller Luft. *Combustion Science and Technology*, 26(5), S. 233-239.
33. Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B und Zinn, BT (2002). Eigenschaften von Diffusionsflammen im Mikrobereich. *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 29, S. 933-938.
34. Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY und Chao, YC (2006). Characteristics of microjet methane diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 10, S. 861-881.
35. Lee, ID, Smith, OI und Karagozian, AR (2003) Wasserstoff- und Heliumleckraten aus mikromechanischen Öffnungen. *AIAA Journal*, Bd. 41, S. 457-463.
36. Swain, MR und Swain, MN (1992). Ein Vergleich von H-, CH₄ und C₂H₆-Kraftstoffleckagen in Wohngebieten. *Internationale Zeitschrift für Wasserstoffenergie*. Vol. 17, pp. 807-815.
37. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY und Homer, CJ (2007). Spontane Entzündung von unter Druck freigesetztem Wasserstoff und Erdgas in Luft. *Wissenschaft und Technik der Verbrennung*. Vol. 179, pp. 663-694.
38. Creitz, EC (1961). Hemmung von Diffusionsflammen durch Methylbromid und Trifluormethylbromid auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite der Reaktionszone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Bd. 65A, S. 389-396.

