



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 3

Wasserstoffspeicherung

STUFE II

Gruppenführer/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an die Ebene des/der
Gruppenführer/in (Kommandant/in).

Dieses Thema wird auch auf den Stufen I, III und IV angeboten.

Diese Lektion ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufe I - IV: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in (Kommandant), 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.

Danksagungen

Das Projekt wurde vom Gemeinsamen Unternehmen "Fuel Cells and Hydrogen 2" (JU) im Rahmen der Finanzhilfvereinbarung 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

Dieser Vortrag befasste sich mit verschiedenen Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung - komprimiert, verflüssigt und in festen Materialien - sowie mit den damit verbundenen Gefahren und Sicherheitsfragen.

Das HyResponse-Projekt wird anerkannt, da die hier vorgestellten Materialien auf der Grundlage der ursprünglichen HyResponse-Vorlesungen erweitert wurden.

Schlüsselwörter

Wasserstoffspeicher, komprimierter Wasserstoff, Speicherbehälter, verflüssigter Wasserstoff, Wasserstoffspeichermaterialien

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Gruppenführer/in	5
1.2 Kompetenzstufe: Gruppenführer/in.....	5
1.3 Frühere Erfahrungen: Gruppenführer/in	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Optionen für die Wasserstoffspeicherung	6
4. Speicherung von gasförmigem Wasserstoff	9
4.1 Arten von cGH ₂ -Lagerbehältern	9
4.2 Wasserstoffspeicher an Bord.....	12
4.3 Druckentlastungsvorrichtungen	14
5. Folgen eines katastrophalen Versagens der Hochdruck-Wasserstoffspeicherung 16	
6. Sicherheitstechnik	17
6.1 Neuer Trend 2020.....	17
7. Nutzung des e-Labors	19
Referenzen	20

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Gruppenführers. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen I, III und IV: Feuerwehrmann, Einsatzleiter und Experte.

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Gruppenführer/in

Gruppenführer/in sind für den taktischen Einsatz von Feuerwehrteams verantwortlich, die unter bestimmten Anweisungen auf der Grundlage von Standardarbeitsanweisungen und vor Ort gesammelten Informationen bestimmte Aufgaben übernehmen, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen, z. B. Suchen und Retten, Löschen und Eindämmen von Bränden, Freilegen und Bergen.

1.2 Kompetenzstufe: Gruppenführer/in

Eine taktische Entscheidungsfähigkeit, die auf Wissen, Fertigkeiten und beruht, mit Verhalten um die Entscheidungsfindung unter schnell wechselnden Bedingungen zu unterstützen. Gestützt auf operatives Lernen und die Fähigkeit, Standardarbeitsanweisungen zu interpretieren und erforderlichenfalls zu ändern, zuvor erworbene und am Einsatzort erhaltene Informationen zu nutzen, wird vom Besatzungskommandanten erwartet, dass er taktische Operationen entwickelt und leitet, nachdem er den Notfall bewertet, Prioritäten festgelegt und erforderliche zusätzliche Unterstützung angefordert hat.

1.3 Frühere Erfahrungen: Gruppenführer/in

EQR 4 Theoretisches und faktisches Wissen in einem breiten Kontext innerhalb eines Arbeits- oder Studienbereichs. Eine Reihe von kognitiven und praktischen Fertigkeiten, die erforderlich sind, um Lösungen für spezifische Probleme in einem Arbeits- oder Studienbereich zu finden. Selbstmanagement im Rahmen von Arbeits- oder Studienkontexten, die in der Regel vorhersehbar sind, sich aber ändern können; Beaufsichtigung der Routinearbeit anderer, wobei eine gewisse Verantwortung für die Bewertung und Verbesserung von Arbeits- oder Studienaktivitäten übernommen wird.

2. Einleitung und Ziele

Wasserstoff wird in der Regel in zwei Formen gespeichert und transportiert: als komprimiertes Wasserstoffgas oder als kryogene Flüssigkeit. Am häufigsten wird Wasserstoff in Metall- oder Verbundflaschen/-tanks unterschiedlicher Größe und Kapazität gelagert. Manchmal werden sie für den Transport zu einem Bündel zusammengeschlossen oder in einem Korb gesammelt. Aufgrund der geringen Größe seiner Moleküle kann Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen bei gleichem Druck leicht durch bestimmte Materialien, Risse oder schlechte Verbindungen in den Tanks entweichen. Obwohl Wasserstoff im Allgemeinen nicht korrosiv ist und nicht mit den für Speicherbehälter verwendeten Materialien reagiert, kann er unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen in ein Metallgitter diffundieren, was zu einem

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Phänomen führt, das als "*Wasserstoffversprödung*" bekannt ist. Darüber hinaus können sich im Falle eines Brandes die für die Speicherbehälter verwendeten Verbundwerkstoffe zersetzen, und es kann zu einem Verlust des Wasserstoffeinschlusses kommen. Im schlimmsten Fall kann dies zu einem katastrophalen Bruch eines Wasserstoffspeichers führen, der eine Druckwelle mit anschließendem Feuerball und umherfliegenden Projektilen erzeugt. Aus diesem Grund müssen Wasserstoffspeicheranlagen nach hohen Sicherheitsstandards konstruiert und gewartet werden, um die Unversehrtheit des Behälters zu gewährleisten.

Der Vortrag gibt einen Überblick über die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung und geht auf die wichtigsten sicherheitsrelevanten und technischen Fragen ein, die damit verbunden sind. Außerdem werden die Themen Wechselwirkung von Wasserstoff mit verschiedenen Materialtypen und Wasserstoffpermeation behandelt, die für Wasserstoffspeichertechnologien von großer Bedeutung sind. Es sollte erwähnt werden, dass das Thema Wasserstoffspeicherung sehr umfangreich ist; daher konzentriert sich diese Vorlesung hauptsächlich auf Hochdruck-, Flüssig- und Festwasserstoffspeichersysteme, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Hochdruckspeichertechnologie gelegt wird, da diese am weitesten verbreitet ist. In den folgenden Vorträgen werden Phänomene wie z.B. nicht gezündete Freisetzungen, Brände und Explosionen behandelt.

3. Optionen für die Wasserstoffspeicherung

Die Wasserstoffspeicherung ist eine Grundlagentechnologie für das gesamte Spektrum der Brennstoffzellen- und Wasserstoffanwendungen, von Fahrzeugen bis hin zur stationären und portablen Stromerzeugung [1]. Es gibt keine Universallösung für die Wasserstoffspeicherung. Stattdessen muss die Lösung sorgfältig ausgewählt werden, um spezifische Systemanforderungen zu erfüllen. So sind z. B. Platz und Gewicht kritische Faktoren für BZ-Personenfahrzeuge, während das Gewicht ein wünschenswertes Attribut für BZ-Gabelstapler oder Schiffsanwendungen sein kann. Für Weltraumanwendungen nutzt die NASA seit Jahren flüssigen Wasserstoff [2].

Wasserstoff ist das leichteste Gas mit einer geringen Normaldichte von 0,09 g/L (bei 288 K und 1 bar). Wie aus [Tabelle 1](#) hervorgeht, hat er einen sehr hohen Energiegehalt pro Masse von allen Kraftstoffen (etwa dreimal mehr als Benzin). Aufgrund seiner geringen Dichte hat Wasserstoff jedoch einen sehr niedrigen Energiegehalt pro Volumeneinheit (etwa viermal weniger als Benzin). Daher stellt die Speicherung von Wasserstoff, insbesondere im Hinblick auf die Größe und das Gewicht eines Fahrzeugs, eine Herausforderung dar [3]. Derzeit wird an der Entwicklung einer sicheren, zuverlässigen, kompakten, leichten und kostengünstigen Wasserstoffspeichertechnologie geforscht.

Volumetrische und *gravimetrische Kapazitäten* (Dichten) sind zwei Begriffe, die bei der Beschreibung von Gasspeicherkonzepten häufig verwendet werden. Im Falle von Wasserstoff zielen die Forschungsaktivitäten darauf ab, beide Kapazitäten zu erhöhen, d. h. sowohl höhere

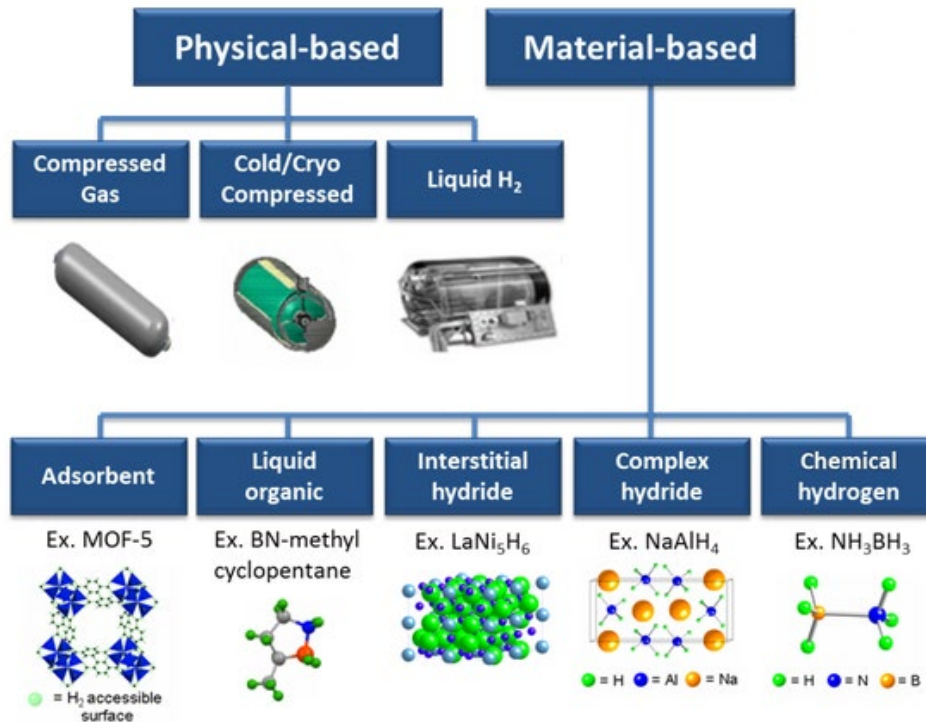
Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

volumetrische als auch gravimetrische¹ Kapazitäten sind wünschenswert. Wie aus [Tabelle 1](#) hervorgeht, steckt in 1 kg Wasserstoff mehr Energie als in einem 1 kg Benzin. Es ist jedoch auch klar, dass dieselbe Masse an Wasserstoff ein größeres Volumen einnimmt. Wasserstoff ist bei Umgebungstemperatur nicht flüssig, und um die für eine bestimmte Reichweite eines Fahrzeugs (über 500 km) ausreichende Menge zu speichern, muss er entweder auf sehr hohen Druck komprimiert (z. B. auf 700 bar für Automobilanwendungen) oder stark abgekühlt werden, um eine flüssige Form zu erhalten. Diese extremen Druck- und Temperaturverhältnisse stellen ein Sicherheitsproblem für die verwendeten Materialien und für den Fall eines Verlusts des Containments dar.

Tabelle 1. Energiegehalt in Gewicht und Volumen von Wasserstoff und anderen gängigen Brennstoffen [4]

	Wasserstoff	Erdgas	Benzin
Energiegehalt pro Masseneinheit	2,8 Mal mehr als Benzin	~1,2 Mal mehr als Benzin	43 MJ/kg
Energiegehalt pro Volumeneinheit	4 Mal weniger als Benzin	1,5 Mal weniger als Benzin	120 MJ/Gallone

¹ Die gravimetrische Kapazität bestimmt das Gewicht eines Speichertanks, das erforderlich ist, um eine bestimmte Menge an H₂

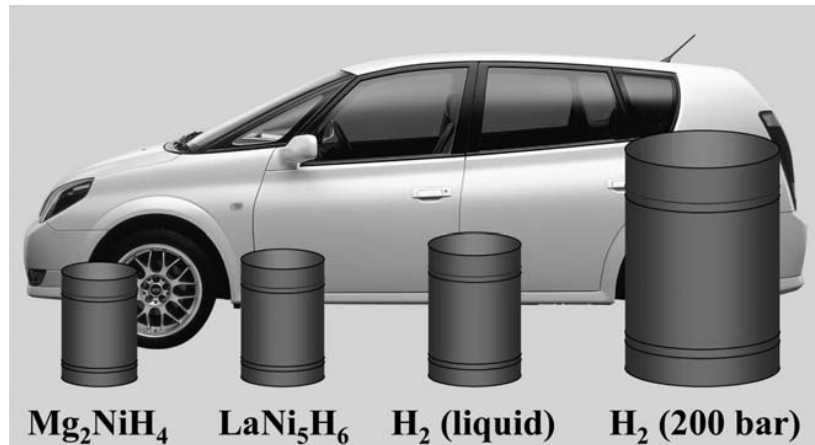


Quelle: US-Energieministerium (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

Abbildung 1. Ein Überblick über Wasserstoffspeichertechnologien

Wasserstoff kann *physisch* als komprimiertes Gas (compressed gas, cGH₂) oder als kryogene Flüssigkeit (liquid, LH₂) gespeichert werden. Für die Speicherung von gasförmigem Wasserstoff sind in der Regel Druckgasbehälter, d. h. Tanks, erforderlich (die einem Druck von bis zu 700 bar standhalten müssen). Die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form erfordert extrem niedrige Temperaturen, da sein Siedepunkt bei 1 atm Druck bei -253°C liegt. Der LH-Speicher wird üblicherweise für die Speicherung und den Transport von Wasserstoff in großen Mengen verwendet (siehe Vortrag "Einführung in FCH-Anwendungen und Wasserstoffsicherheit"). Wasserstoff kann auch in *Materialien* gespeichert werden: auf der Oberfläche von Festkörpern (durch Adsorption) oder in Festkörpern (durch Absorption) [1]. Ein Überblick über die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung ist in [Abbildung 1](#) dargestellt.

[Abbildung 2](#) aus den Referenzen [5, 6] veranschaulicht die Volumendichten, die für die verschiedenen Speicheroptionen in Fahrzeuganwendungen erreicht wurden oder voraussichtlich erreicht werden. Das US DOE hat in seinem Forschungsprogramm [7] für jeden der Parameter Ziele festgelegt, so dass die Forschung eingestellt werden kann, wenn sich herausstellt, dass eines der Ziele nicht erreicht werden kann.



Quelle: Risø Energiebericht 3, 2004.

Abbildung 2. Das Volumen von 4 kg Wasserstoff, das auf unterschiedliche Weise gespeichert wird, bezogen auf die Größe eines Autos.

4. Speicherung von gasförmigem Wasserstoff

Derzeit wird Wasserstoff meist als komprimiertes Gas in Metall- und Verbundstoffflaschen mit unterschiedlichen Drücken gespeichert. Wie in den vorangegangenen Vorträgen gezeigt wurde, verwenden viele BZ-Anwendungen Wasserstoff bei höheren Drücken.

Die folgende Definition ist gut zu wissen:

Der *Nennbetriebsdruck (NWP)* ist ein Überdruck, der den typischen Betrieb eines Systems charakterisiert. Für cGH-Tanks₂ ist der NWP der sich einstellende Druck des komprimierten Gases in einem vollständig gefüllten Behälter bei einer einheitlichen Temperatur von 15 °C [8]. Wasserstoff an Bord von BZ-Fahrzeugen wird in der Regel bei einem NWP von 35 MPa oder 70 MPa gespeichert, wobei der maximale Fülldruck 125 % des NWP beträgt (43,8 MPa bzw. 87,5 MPa). In der Regel wird Wasserstoff mit einem Druck von bis zu 125 % des NWP abgefüllt. Während eines normalen (Wieder-)Befüllungsvorgangs kann der Druck im Inneren des Behälters um bis zu 25 % über den NWP ansteigen, da die adiabatische Kompression des Gases eine Erwärmung des Behälters bewirkt. Wenn der Behälter nach dem Wiederbefüllen abkühlt, sinkt der Druck. Nach der oben erwähnten Definition entspricht der Gleichgewichtsdruck des Systems dem NWP, wenn der Behälter eine Temperatur von 15 °C hat.

4.1 Arten von cGH₂-Lagerbehältern

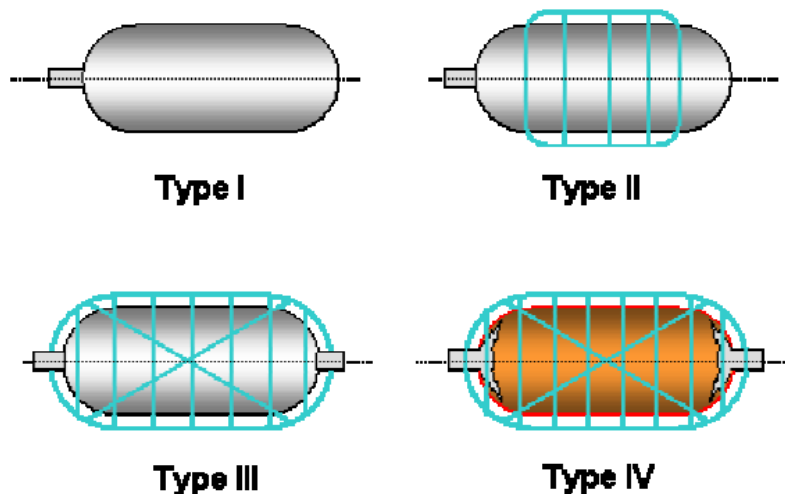
Aufgrund einer Reihe einzigartiger Eigenschaften von Wasserstoff (siehe den Vortrag "Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff") sollte Wasserstoff mit den Materialien, aus denen die Wände der Lagertanks bestehen, kompatibel sein. Vier Arten von Behältern wurden für den Transport und die Speicherung von Wasserstoff entwickelt und verwendet:

- Typ I: aus Metall, nahtloser Metallbehälter

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

- Typ II: nahtloser Metallbehälter, umwickelt mit Faser-Harz-Verbundstoff
- Typ III: vollständig mit Faserverbundwerkstoff umhüllter Metall-Liner
- Typ IV: Polymerer Liner, vollständig umhüllt mit Faser-Harz-Verbundstoff

Im Jahr 2014 wurde der erste Prototyp des Typ-V-Tanks hergestellt. Dabei handelt es sich um einen Vollverbundbehälter ohne Auskleidung [9]. Die schematischen Darstellungen der für cGH verwendeten Behältertypen sind in [Abbildung 3](#) zu sehen.



Quelle: Barthelemy, 2009 [10].

Abbildung 3. Typen von Wasserstofftanks für die Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff

Der Druck, unter dem Wasserstoff gespeichert werden soll, wirkt sich vor allem auf die Wandstärke der Speicherbehälter, die Größe/Gewicht der Behälter, die Wahl der Materialien und die Kosten aus. In der Regel werden drei Arten von Materialien für die Konstruktion und Herstellung von Wasserstoffspeichern verwendet: Metalle (Aluminium oder Stahl), Polymere (Polyethylen hoher Dichte oder Polyamid) und mit duroplastischen oder thermoplastischen Harzen imprägnierte Kohlenstofffasern. Die Metalle dürfen weder Wasserstoffpermeation zulassen noch Wasserstoffversprödung aufweisen, insbesondere wenn sie während ihrer Lebensdauer umfangreichen Druck-/Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Die Wasserstofftanks sind für einen Mindestberstdruck ausgelegt, wobei die Mindestwandstärke durch die Zugfestigkeit des Metalls [9] oder ausschließlich durch die Verbundfestigkeit bei Tanks des Typs IV bestimmt wird, bei denen die Auskleidung nicht tragend ist. Obwohl die Konstruktion von Wasserstofftanks in den letzten Jahren verbessert wurde, insbesondere durch die Verwendung von Leichtbauwerkstoffen wie Polymeren und Aluminium, bleiben die Probleme des großen Volumens und des hohen Gewichts bestehen. So beträgt beispielsweise die Masse des in einem Metallzylinder gespeicherten Wasserstoffs nur etwa 1 % seiner Gesamtmasse [11].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Behälter des Typs I sind nahtlose Behälter aus Stahl oder Aluminium. Sie sind sehr schwer und haben dicke Wände. Behälter des Typs I sind für einen Druck von nicht mehr als 25 MPa ausgelegt. Behälter des Typs I werden in Fahrzeugen mit komprimiertem Erdgas (compressed natural gas, CNG) verwendet und können als relativ kostengünstige Speicheroption für einige stationäre Anwendungen angesehen werden. Behälter des Typs II haben nahtlose Metalltanks, die mit Faserharz umwickelt sind. Sie sind ebenfalls sehr schwer und können einem Druck von bis zu 45-80 MPa standhalten. Diese Tanks können als Hochdruckpuffer an Wasserstofftankstellen verwendet werden. Ihre Kosten sind aufgrund der relativ geringen Anzahl der verwendeten Fasern wettbewerbsfähig (Abbildung 3). Sowohl Behälter des Typs I als auch des Typs II sind aufgrund ihres hohen Gewichts und ihrer großen Abmessungen nicht für Anwendungen in der Automobilindustrie geeignet.

Die Behälter der Typen III und IV sind in der Regel leichter und haben dünnere Wände als die Behälter der Typen I und II. Behälter des Typs III mit einem NWP von 35 MPa haben nahtlose oder geschweißte Aluminiumauskleidungen, die vollständig mit Faser-Harz-Verbundstoff ummantelt sind. Die verwendeten Materialien sind weniger anfällig für Wasserstoffversprödung. Behälter des Typs IV mit einem NWP von 70 MPa bestehen aus nichtmetallischen (d. h. Kunststoff-) Auskleidungen, gefolgt von einer tragenden Außenschicht aus Faser-Harz-Verbund. Es sind auch metallische Anschlüsse für Absperrventile und thermisch aktivierte Druckentlastungsvorrichtungen (thermally activated pressure relief devices, TPRD) erhältlich. Die Faserumhüllung des Polymer-Liners sorgt für die erforderliche Festigkeit, um den unter Druck stehenden Wasserstoff einzuschließen, während der Liner hauptsächlich als Permeationssperre dient [11]. Die Mindestberstdruckverhältnisse für Verbundstoffumhüllungen mit verschiedenen Fasern, d. h. der minimale tatsächliche Berstdruck des Behälters dividiert durch seinen normalen Betriebsdruck (NWP), sollten nicht kleiner sein als die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

Tabelle 2 Mindestberstdruckverhältnisse verschiedener Typen von Wasserstoffbehältern

Construction		Container type			
		Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
All metal		2,25			
Over-wrap	Glass		2,4	3,4	3,5
	Aramid		2,25	2,9	3,0
	Carbon		2,25	2,25	2,25
	Hybrid		(1)		

Explanatory note:

(1) For container designs using hybrid reinforcement, i.e. two or more different structural fibre types, consideration shall be given to the load share between the different fibres based on the different elastic moduli of the fibres. The calculated stress ratios for each individual structural fibre type shall conform to the specified values. Verification of the stress ratios may also be performed using strain gauges. The minimum burst pressure ratio shall be chosen such that the calculated stress in the structural fibres at the minimum burst pressure ratio times nominal working pressure divided by the calculated stress in the structural fibre at nominal working pressure meets the stress ratio requirements for the fibres used.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Zu den Beispielen für Speicherbehälter, die bei stationären Anwendungen zu finden sind, gehören: ein Flaschenbündel oder ein Flaschenkorb, feste Schlauchbündel oder Schlauchanhänger, die zur Lieferung von Wasserstoff an Tankstellen verwendet werden (Abbildung 4).



Quelle: AirLiquide Bilddatenbank

Abbildung 4. Beispiele für Wasserstoffspeicher, die für stationäre Anwendungen üblich sind: (a) ein festes Flaschenbündel, (b) ein Flaschenkorb.

4.2 Wasserstoffspeicher an Bord

Wie bereits erwähnt, sind die am besten geeigneten Behälter für die Speicherung von Wasserstoff an Bord von Fahrzeugen Typ III und Typ IV. Diese Technologien sind auch für die Speicherung anderer Gase (z. B. Erdgas oder Luft) weit verbreitet, aber der Hauptunterschied besteht darin, dass für die Wasserstoffspeicherung an Bord viel höhere Drücke erforderlich sind: 35 bis 70 MPa für Wasserstoff im Vergleich zu 20 MPa für Erdgas. An Bord installierte Wasserstoffspeichersysteme sollten die folgenden Funktionen erfüllen:

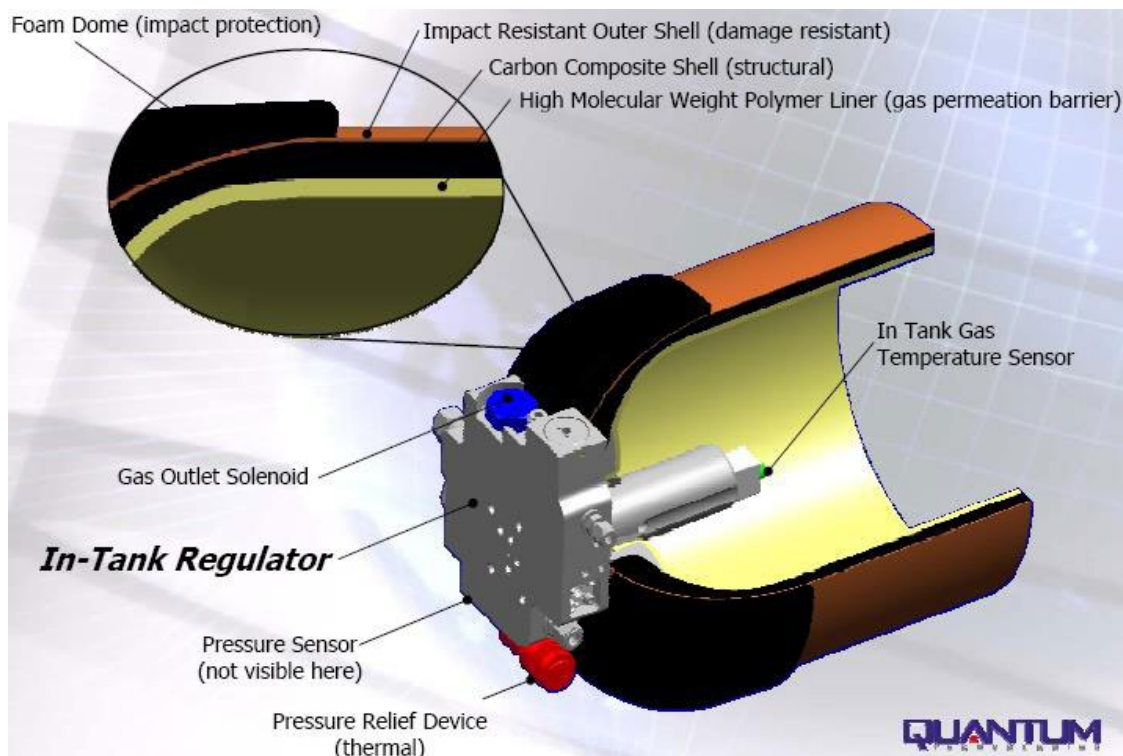
- zur Aufnahme von Wasserstoff bei der (Wieder-)Betankung;
- um Wasserstoff zu speichern, bis er benötigt wird;
- um Wasserstoff für den Antrieb des Fahrzeugs an das BZ-System abzugeben.

Heutige leichte Personenkraftwagen mit Brennstoffzellenantrieb (FCV) speichern in der Regel bis zu 6 kg Wasserstoff an Bord, der für eine Reichweite von 400-500 km benötigt wird [4]. Ähnlich wie bei CNG-Bussen wird bei wasserstoffbetriebenen Bussen der Wasserstoff in mehreren Tanks auf dem Dach gespeichert. Der Brennstoffzellenstapel befindet sich normalerweise im hinteren Motorraum des Busses. Bis zu 50 kg Wasserstoff können an Bord eines BZ-Busses gelagert werden. Nicht nur Autohersteller wie Toyota oder Honda stellen Wasserstofftanks her, sondern auch Unternehmen wie Lincoln Composites, Plastic Omnium, Dynatek Industries, Quantum Technologies und andere.

Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt der von Quantum Technologies hergestellten Tanks des Typs IV. Der Tank hat:

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

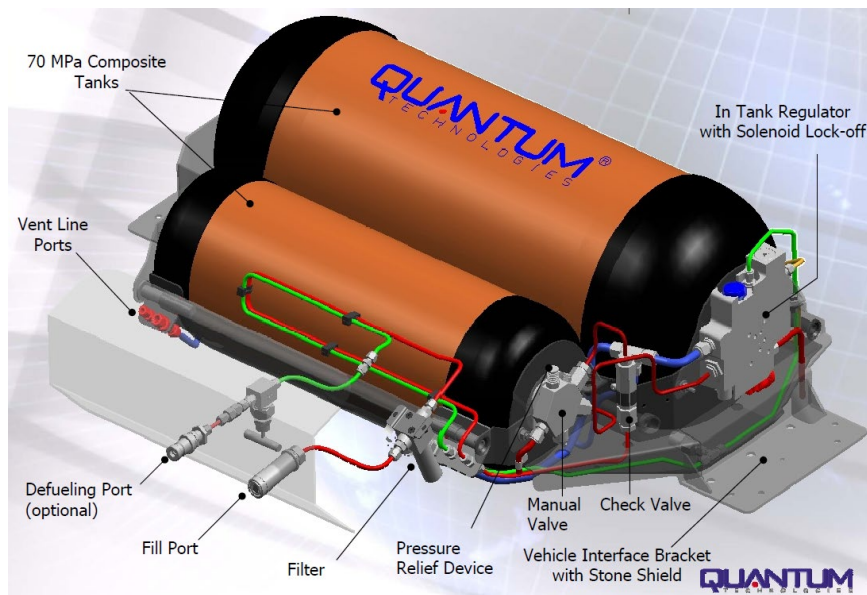
- eine stoßfeste Schaumstoffkuppel, die leicht, energieabsorbierend und wettbewerbsfähig ist;
- eine schlagfeste Außenhülle, die kugelsicher ist und dem Panzer Schnitt- und Abriebfestigkeit verleiht;
- eine Schale aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK), die leicht, korrosions-, ermüdungs-, kriech- und entspannungsbeständig ist;
- eine Polymerauskleidung, die leicht und korrosionsbeständig ist sowie als Permeationssperre dient.



Quelle: Warner, 2005 [12]

Abbildung 5. Querschnitt durch die Wand eines Quantum-Wasserstofftanks mit integrierten Kraftstoffspeichern

Abbildung 6 zeigt eine Gesamtansicht der 70-MPa-Verbundtanks von Quantum Technologies mit den wichtigsten Sicherheits- und Kommunikationsmerkmalen. Diese Tanks sind extrem robust und viel stärker als Benzintanks, die aus Kunststoff hergestellt werden können.



Quelle: Quelle: Warner, 2005 [12]

Abbildung 6. Speicherbehälter für komprimierten gasförmigen Wasserstoff Typ IV von Quantum Technologies

4.3 Druckentlastungsvorrichtungen

Das wichtigste Sicherheitsmerkmal der Wasserstoffspeichersysteme (sowohl für Kraftfahrzeuge als auch für stationäre Anwendungen) sind *Druckentlastungsvorrichtungen* (*pressure relief devices, PRD*), die wie folgt definiert werden: Eine PRD ist eine Sicherheitsvorrichtung, die vor einem Versagen eines Speicherbehälters schützt, indem sie bei hohen Temperaturen, hohem Druck oder einer Kombination aus beidem einen Teil oder den gesamten Tankinhalt freigibt [13]. Im Falle eines Brandes sorgt die *thermisch aktivierte Druckentlastungsvorrichtung (TPRD)* für eine kontrollierte Freisetzung des gasförmigen Wasserstoffs GH_2 aus einem Hochdruckspeicherbehälter, bevor dessen Wände durch hohe Temperaturen geschwächt werden und es zu einem *katastrophalen Bruch kommt*. TPRDs lassen den gesamten Inhalt des Behälters schnell ab. Sie dichten nicht wieder ab und ermöglichen keine erneute Druckbeaufschlagung des Behälters für Wasserstoffsysteme.

Es wird erwartet, dass Wasserstoffspeicher und ihre TPRDs, die einem Brand ausgesetzt waren, außer Betrieb genommen und zerstört werden [8]. PRDs sind nach Vorschriften und Normen ausgelegt. PRDs sollten gemäß den Gesetzen und Vorschriften der örtlichen Gerichtsbarkeit hergestellt, installiert, betrieben, gewartet, inspiziert und repariert werden [14].

Die PRDs sind so ausgelegt, dass sie sich öffnen, wenn Druck oder Temperatur einen bestimmten Grenzwert erreichen. TPRDs öffnen sich, wenn die Temperatur über $108\text{-}110^\circ\text{C}$ liegt. Wasserstofftanks sollten mit nicht wieder schließenden TPRDs geschützt werden (beachten Sie, dass CNG-Fahrzeuge in der Regel mit wieder schließenden PRDs ausgestattet sind). Es gibt viele Arten von PRDs auf dem Markt. Zu den gebräuchlichsten gehören ein schmelzbarer Metallstopfen, ein Glaskolben oder ein Bajonett (Abbildung 7). Ein schmelzbarer

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Metallstopfen im PRD schmilzt bei Temperaturen über 110° °C, öffnet sich und lässt den gesamten Inhalt des Tanks entweichen. Ein Glaskolben in einem PRD (Abbildung 8a) ist hohl und enthält Flüssigkeit. Beim Erhitzen zerbricht der Glaskolben und gibt den Ventilkegel frei, der sich nach links bewegt. Dadurch wird die O-Ring-Dichtung geöffnet und das Gas entweicht durch die radialen Öffnungen. Ein PRD mit Bajonettverschluss (Abbildung 7b) schmilzt bei Erreichen seiner Auslösetemperatur (*ca.* 124 °C) und ermöglicht die Bewegung des Kugellagers und die Freigabe der Feder, die die Sicherheitsscheibe mit einem Bajonett durchsticht. Der Inhalt der Vorratsbehälter wird durch das hohle Bajonett freigesetzt.

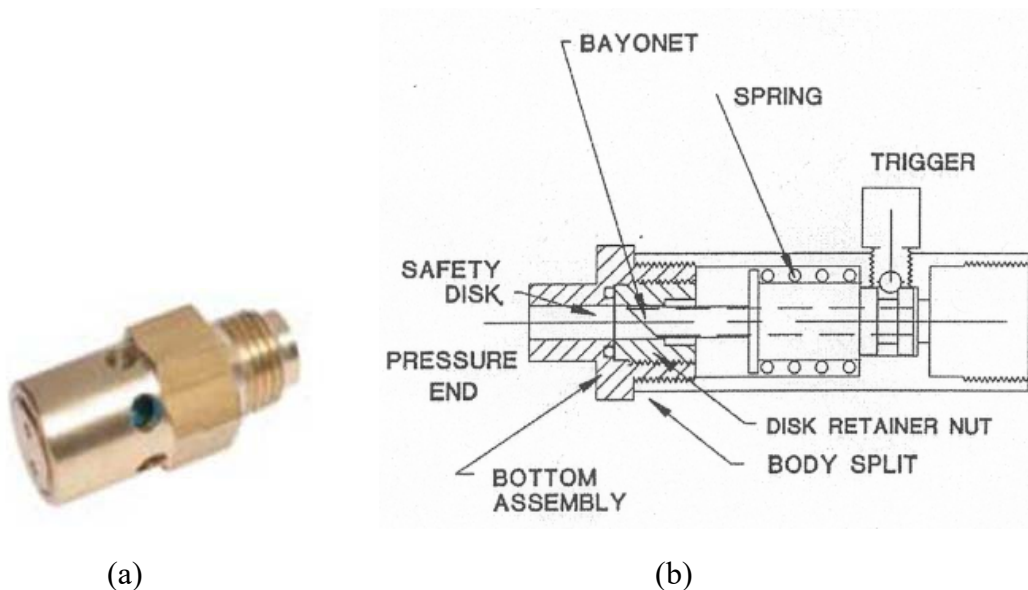


Abbildung 7. Glaskolben (a) und Bajonett (b) von PRDs.

Ohne PRD kann eine Überhitzung des Tanks zu einem katastrophalen Versagen führen, wobei das brennbare Gas und die große Menge an gespeicherter mechanischer Energie durch die Kompression freigesetzt werden. Auch ohne die chemische Energie des entzündlichen Gases kann die mechanische Druckentladung dazu führen, dass der Tank seine Halterungen sprengt, die durch die Fahrzeugkarosserie gebildete Umschließung durchbricht und über große Entfernungen fliegt. Mit dem PRD kann die kontrollierte Freisetzung für eine kurze Zeit zu einer starken Flamme führen (bis der Druck im Tank abgebaut ist), aber das Gesamtrisiko ist wahrscheinlich geringer" [15].

Leider können PRDs, selbst wenn sie installiert sind, auf unterschiedliche Weise versagen: entweder durch eine vorzeitige Aktivierung oder durch eine unzureichende Entlüftung oder durch eine fehlende Aktivierung - was das gefährlichste Szenario ist. Die Gründe für das Versagen von PRDs sind unterschiedlich. PRDs können durch Schmutz, Steine oder Eis verstopft werden und daher nicht funktionieren, wenn es nötig ist. Sie können korrodieren oder anderweitig beschädigt werden, so dass sie Druck ablassen, obwohl sie es nicht sollten. Die Videos, die vom Southwest Research Institute während der Tests aufgezeichnet wurden, als sich die PRDs sowohl bei CNG- als auch bei Wasserstoffspeichern nicht öffneten, finden Sie hier: <http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html>

5. Folgen eines katastrophalen Versagens der Hochdruck-Wasserstoffspeicherung

Was passiert, wenn TRPD bei einem Brand nicht aktiviert wird? Die am Southwest Research Institute, USA, durchgeführten Studien [16, 17] haben gezeigt, dass es zu einem katastrophalen Bruch des Tanks kommen wird. Potenzielle Gefahren und Sicherheitsfragen im Zusammenhang mit cGH₂: Zusammenfassung

Zu den potenziellen Gefahren im Zusammenhang mit der Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff an Bord gehören:

- Schwierigkeiten bei der Identifizierung der Freisetzung von Wasserstoff, da das Gas geruchlos, farblos und geschmacklos ist. Die Geruchsstoffe können Wasserstoff nicht zugesetzt werden.
- Wasserstoff kann zur *Versprödung* von Metallen führen. Dies kann zu einer Abnahme der Materialfestigkeit und folglich zum Bruch des Behälters führen, was wiederum ein Wasserstoffleck zur Folge hat.
- Ansammlung von Wasserstoff über einen längeren Zeitraum in Räumen wie Garagen, mechanischen Werkstätten oder Fahrzeuginnenräumen. Durch die Verdrängung von Luft durch Wasserstoff kann es zu *Erstickungen* kommen.
- Bildung von brennbaren Wasserstoff-Sauerstoff- oder Wasserstoff-Luft-Gemischen. Der Eintritt von brennbaren Gemischen in eine Gebäudebelüftungsanlage kann zu einer Verpuffung oder sogar zu einer Detonation führen.
- Hochdruck-Wasserstoffstrahlen können die nackte Haut zerschneiden [18].
- Ein Überdruck und Impuls kann zu Trommelfellverletzungen bei Personen, zum Bersten des Tanks, zu umherfliegenden Trümmern, zerbrochenem Glas usw. führen.
- Das *Phänomen der Druckspitzen* kann zum Einsturz einer Garage in nur einer Sekunde führen (wird in den folgenden Vorträgen behandelt).
- Wasserstoff kann leicht entzündet werden, da sein MIE 0,017 mJ beträgt (was im Vergleich zu anderen Brennstoffen 10 Mal niedriger ist). Ein statischer Funke kann freigesetzten Wasserstoff entzünden.
- Wenn reiner Wasserstoff brennt, sind seine Flammen bei Tageslicht unsichtbar.
- Wasserstoff brennt schnell und ohne Rauchentwicklung.
- Ein von außen einwirkendes Feuer, Hitze oder Wärmestrahlung kann aufgrund der thermischen Zersetzung der Polymer- und Verbundwerkstoffe einen mechanischen Bruch des Tanks verursachen. Der derzeitige (öffentlich zugängliche) Wert der

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Feuerbeständigkeit beträgt bis zu 12 Minuten, bevor es zu einem katastrophalen Versagen kommen kann.

- Im Falle einer TPRD-Fehlfunktion ist ein Worst-Case-Szenario möglich: ein Bruch (d. h. ein katastrophales Versagen) des Wasserstoffspeichers, der einen Feuerball, Druckwellen und brennende Geschosse erzeugt.

6. Sicherheitstechnik

Behälter aus Verbundwerkstoffen für die Speicherung von Hochdruck-Wasserstoff an Bord wurden in vielen Ländern der Welt für den Straßen-, Schienen-, Schiffs- und Luftverkehr hergestellt und in Betrieb genommen. Der schwächste Punkt von Verbundstoffbehältern ist ihr Brandverhalten. So kann bei einem lokal begrenzten Brand die TPRD nicht ausgelöst werden, wie beispielsweise Unfälle mit Erdgasfahrzeugen in den USA gezeigt haben. Außerdem könnte die TPRD bei einem Unfall durch ein Feuer blockiert werden usw. Diese potenziellen Mängel in der Wasserstoffsicherheitstechnik können aufgrund der verheerenden Folgen eines Tankbruchs, d. h. Druckwelle, Feuerball und Projektile, für den Schutz von Leben und Eigentum äußerst kritisch werden. Die quantitative Risikobewertung des Einsatzes von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen (hydrogen powered vehicles, HPV) auf Londoner Straßen, die vom HySAFER Centre der Universität Ulster durchgeführt wurde, hat gezeigt, dass das Risiko des Einsatzes von Wasserstoffautos akzeptabel ist, wenn die Zeit bis zum Bruch des Wasserstoffspeichers bei einem Brand, d. h. die Feuerwiderstandsfähigkeit (fire resistance rating, FRR), etwa 50 Minuten beträgt [19]. Diese geforderte FRR ist nicht vergleichbar mit der derzeit in Versuchen beobachteten FRR = 4-6 min.

6.1 Neuer Trend 2020

In den letzten 10 Jahren waren große Composite Overwrapped Pressure Tanks eine praktikable Lösung für die Integration des Wasserstoffspeichersystems in die derzeitige Fahrzeugarchitektur, die hauptsächlich für Verbrennungsmotoren entwickelt wurde. Mit der raschen Verbreitung von BEV weltweit haben die Automobilhersteller das Bedürfnis, die gleiche Fahrzeugarchitektur zu nutzen und nach neuen Designs von Speichersystemen mit anpassungsfähigen Tanks zu suchen. Die Integration beider Energiesysteme in dieselbe Fahrzeugkarosserie würde Größenvorteile ermöglichen, die Konstruktions- und Fertigungsprozesse vereinfachen und reduzieren und eine flexible Produktion erlauben, die Nachfrageschwankungen abfedern könnte, ohne die Kundenerwartungen an Platz, Leistung, Sicherheit oder Kosten zu beeinträchtigen. Die Rechtfertigung für die von den Automobilherstellern gewünschten neuen Geometrien besteht also zum einen darin, dieselbe Plattform für BEV- und FCEV-Fahrzeuge verwenden zu können (Abbildung 8). Dazu gehören "kastenförmige" Tanks. Andererseits soll die Reichweite der Fahrzeuge durch die Nutzung des verlorenen Raums erhöht werden.

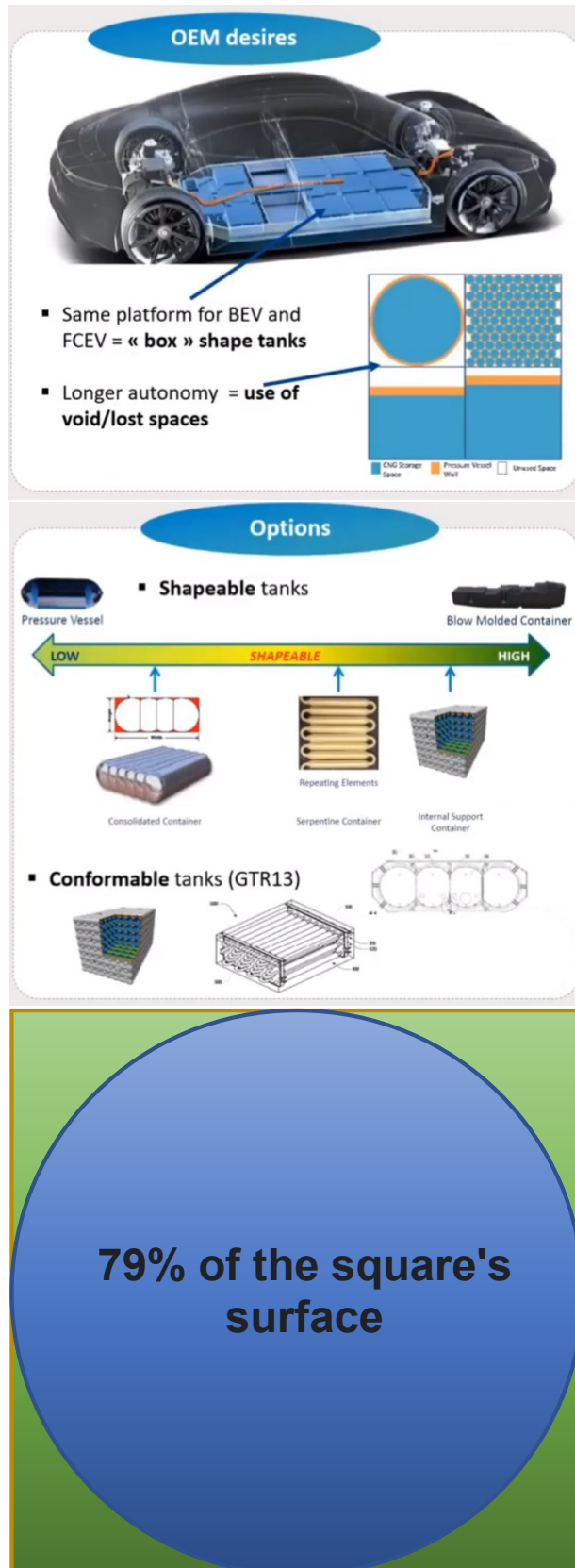


Abbildung 8 Neuer Trend bei der Integration von Druckspeichersystemen und Geometrien
 Abbildung 9 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Drucktanks, die für alternative Wasserstoffspeichersysteme verwendet werden können, die in Batterie-Bauräume integriert

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

werden. Die Drucktanks vom Typ I, -II, -III, -IV und -V können als eigenständige Drucktanks integriert werden (wie sie derzeit in gängigen Brennstoffzellenfahrzeugen verwendet werden) oder sie können ähnlich wie eine Pencil-Box im Unterboden des Fahrzeugs im quadratischen Bauraum der Batterie von Elektrofahrzeugen angeordnet werden. Die Tanks können in Reihe oder parallel geschaltet werden und sind die Hauptkomponenten des Unterboden-Wasserstoffspeichersystems. Diese Drucktanks haben zwar immer noch ihre typische zylindrische Form mit Kuppelteilen an den Zylinderenden, aber aufgrund ihrer Fähigkeit, ihre Gesamtform an einen frei geformten Bauraum anzupassen, könnte man sie als "anpassungsfähige Drucktanks" bezeichnen. Die so genannten "Schlangentanks" und Schaufelraddrucktanks gehören ebenfalls zu dieser Kategorie der "anpassungsfähigen Tanks".

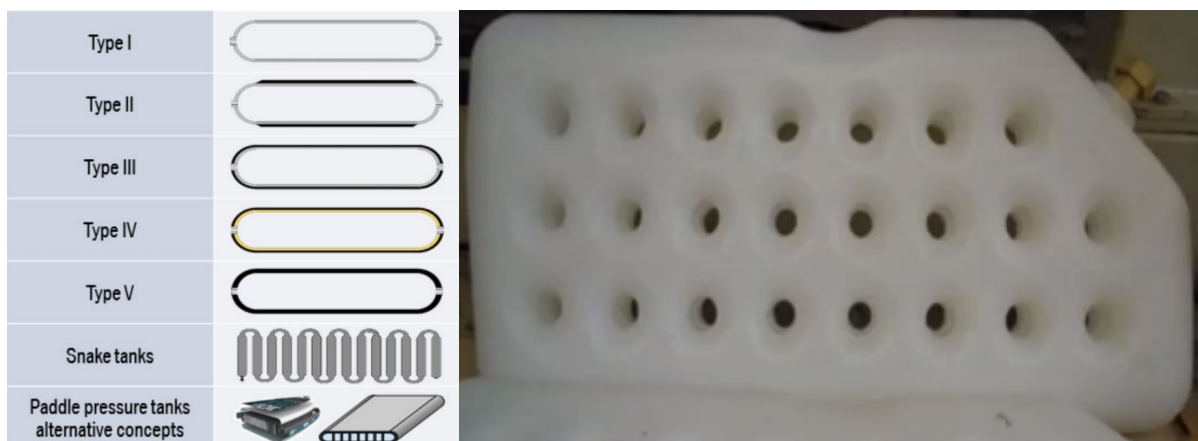


Abbildung 9 Klassische und alternative Tanks und alternative Auskleidungen, hergestellt von RAIGI

7. Nutzung des e-Labors

Das e-Laboratorium für Wasserstoffsicherheit wurde in Vortrag 1 vorgestellt. Eine Reihe von Werkzeugen ist besonders nützlich für Speicheranwendungen. Dazu gehören die Berechnung der Dynamik des Abblasens eines Lagertanks, die Zeit bis zum Bruch des Tanks und die Korrelation von Feuerbällen.

Referenzen

1. DoE. Hydrogen storage (2015). Verfügbar unter: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [Zugriff am 06.11.20].
2. NASA. Zusammenfassung: Weltraumanwendungen von Wasserstoff und Brennstoffzellen. Verfügbar unter: http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html [Zugriff am 06.11.20].
3. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Verfügbar unter: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [Zugriff am 06.11.20].
4. US DoE, US Department of Energy (2008). Wasserstoff-Sicherheitstraining für Ersthelfer. Verfügbar unter: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [Zugriff am 06.11.20].
5. Risø Energiebericht 3: Wasserstoff und seine Konkurrenten (2004). Herausgegeben von Larsen, H., Feidenhans, R. und Petersen, LS. Risø National Laboratory. ISBN 87-550-3349-0.
6. Zuettel, A. (2013). Wasserstoff: Produktion, Speicherung, Anwendungen und Sicherheit. H2FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 September 2013, Kreta, Griechenland.
7. DoE-Ziele für Wasserstoffspeichersysteme an Bord von leichten Nutzfahrzeugen (2009). Veröffentlicht auf der Website des DOE/EERE. Verfügbar unter: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets_onboard_hydro_storage.pdf [Zugriff am 06.11.20].
8. GTR, Vorschlag für eine globale technische Regelung (GTR) für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. Vereinte Nationen. Wirtschaftskommission für Europa. Ausschuss für Binnenverkehr. Weltforum für die Harmonisierung von Fahrzeugregelungen, 160.thSitzung, Genf, 25-28 Juni 2013.
9. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regionale Trends auf dem globalen Markt. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapur, 22. Oktober 2015.
10. Barthelemy, H. (2009). Wasserstoffspeichertechnologien: Kompatibilität von Materialien mit Wasserstoff. Lehrmaterial der 4. ISCARW, Korsika, Juni 2009.
11. Klebanoff, L. (Hrsg.) (2012). Hydrogen storage technology: Materials and applications. Boca Raton: CRC Press. Taylor&Francis.
12. Warner, MJ (2005) Low cost, high efficiency, high pressure hydrogen storage tanks, Quantum Technologies, Irvine, CA. Verfügbar unter:

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf

[Zugriff am 06.11.20].

13. Sunderland, P. (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
14. Malek, MA (2006). Druckentlastungsvorrichtungen ASME und API Code vereinfacht. New York: McGraw Hill.
15. Motor Vehicle Fire Investigation, computergestütztes Training, abgerufen. Verfügbar unter: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [Zugriff am 06.11.20].
16. Zalosh, R. (2007). Explosionswellen und Feuerbälle, die durch den Bruch eines Wasserstofftanks während einer Brandexposition entstehen. Proceedings on the 5th Seminar on Fire and Explosion Hazard, Edinburgh, UK, 23-27 April 2007, S. 2154-2161.
17. Weyandt, N. (2006). Fahrzeugbrand zur Herbeiführung eines katastrophalen Versagens eines 5000-psi-Wasserstoffzylinders, der in einem typischen SUV installiert ist, Motor Vehicle Fire Research Institute. Bericht. Dezember, 2006. Verfügbar unter: www.mvfri.org [Zugriff am 06.11.20].
18. Hammer, W. (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4. thAuflage, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, Kapitel 19.
19. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, 'Risk assessment methodology for onboard hydrogen storage', Int. J. Hydrog. Energy, Bd. 43, Nr. 12, S. 6462-6475.