



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 3

Wasserstoffspeicherung

STUFE III

Einsatzleiter/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an die Ebene des/der **Einsatzleiters/in**.

Dieses Thema ist auch auf den Stufen I, II und IV verfügbar.

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.

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

In diesem Vortrag wurden verschiedene Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung - komprimiert, verflüssigt und in festen Materialien - sowie die damit verbundenen Gefahren und Sicherheitsprobleme behandelt. Besonderes Augenmerk wurde auf die gängigste Methode der Speicherung von Wasserstoff in Hochdrucktanks gelegt. Die verschiedenen Arten von Wasserstoffspeicherbehältern und ihre Hauptbestandteile wurden betrachtet.

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: Einsatzleiter	5
1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter.....	5
1.3 Vorheriges Lernen: Einsatzleiter.....	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung	6
4. Speicherung von gasförmigem Wasserstoff.....	9
4.1 Arten von cGH-Lagerbehältern ₂	10
4.2 Bordseitige Wasserstoffspeicherung.....	13
4.3 Druckentlastungsvorrichtungen	16
5. Folgen eines katastrophalen Versagens von Hochdruck-Wasserstoffspeichern (Druckwellen, Feuerbälle, Geschosse).....	19
5.1 Feuerwiderstandsfähigkeit von Wasserstofftanks.....	20
5.2 Potenzielle Gefahren und Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit KNA ₂ : Zusammenfassung.....	21
6. Sicherheitstechnik.....	22
7. Neuartige Lagerungstechniken	22
7.1 Kosten der Lagerung	22
7.2 Speichervolumen, Stellflächenvolumen und Modularität.....	23
7.3 Neuer Trend für 2020.....	24
8. Nutzung des e-Labors	26
Referenzen	26

1. Zielpublikum

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

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Einsatzleiter

Die Einsatzleiter sind für die strategische Ausrichtung von Taktik und Einsatz verantwortlich. Sie müssen die Ressourcen effektiv und sicher organisieren, um die beste Lösung für einen Zwischenfall zu finden. Der Einsatzleiter arbeitet innerhalb eines klaren Befehlsrahmens, der ihm hilft, einen Notfall zu strukturieren, zu organisieren und zu bewältigen. Die Strategie und der Rahmen müssen in Bezug auf Umfang und Funktionen anpassungsfähig sein, um verschiedenen und neuartigen Notfällen gerecht zu werden und den Einsatz und die Nutzung aller verfügbaren Ressourcen sicher und wirksam zu ermöglichen.

1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter

Technisches Wissen, das zur Entwicklung von Führungsfähigkeiten geübt und Verhalten zur Untermauerung von Urteilen, Entscheidungen und der Verwaltung verfügbarer Ressourcen sowie zur Interaktion mit anderen Einsatzorganisationen und -stellen. Erforderlich ist die Fähigkeit, Informationen zu beschaffen, zu verarbeiten und zu nutzen, manchmal unter komplexen Umständen und unter extremen Stressbedingungen.

1.3 Vorheriges Lernen: Kommandant eines Einsatzes

EQR 5 Umfassendes, spezialisiertes, faktisches und theoretisches Wissen in einem Arbeits- oder Studienbereich und ein Bewusstsein für die Grenzen dieses Wissens. Ein umfassendes Spektrum an kognitiven und praktischen Fähigkeiten, die erforderlich sind, um kreative Lösungen für abstrakte Probleme zu entwickeln. Ausübung von Management- und Aufsichtsfunktionen in Arbeits- oder Studienkontexten mit unvorhersehbaren Veränderungen; Überprüfung und Weiterentwicklung der eigenen Leistung und der Leistung anderer.

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 Phänomen führt, das als "*Wasserstoffversprödung*" bekannt ist. Darüber hinaus können sich im

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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 Freisetzung, 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

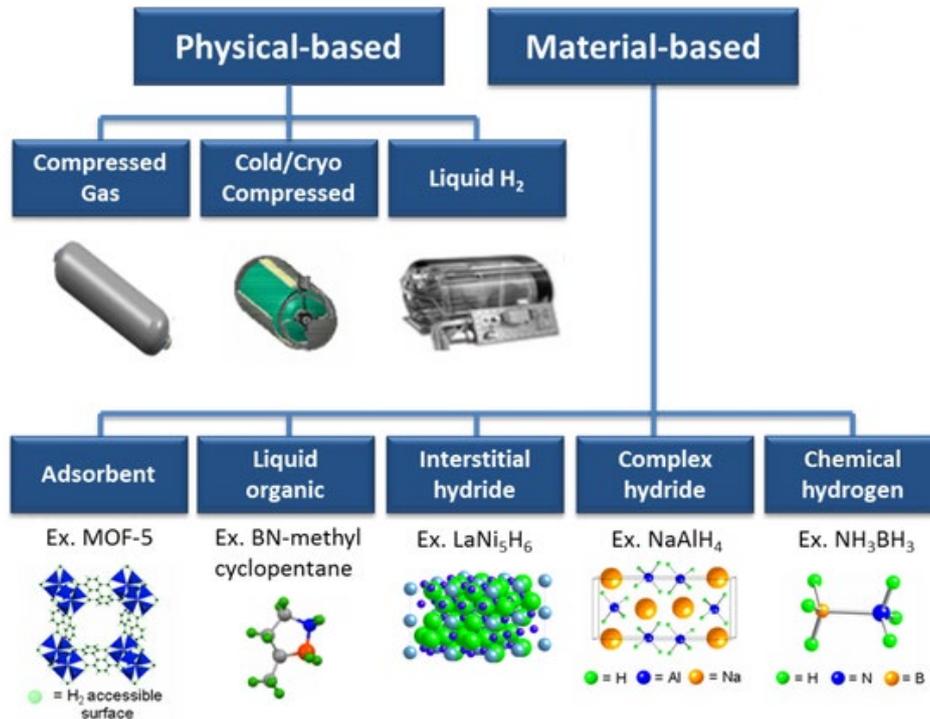
volumetrische als auch gravimetrische¹ Kapazitäten sind wünschenswert. Wie aus [Tabelle 1](#) hervorgeht, steckt in 1 kg Wasserstoff mehr Energie als in einem 1 kg Benzin. Es ist jedoch auch klar, dass dieselbe Masse an Wasserstoff ein größeres Volumen einnimmt. Wasserstoff ist bei Umgebungstemperatur 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

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung



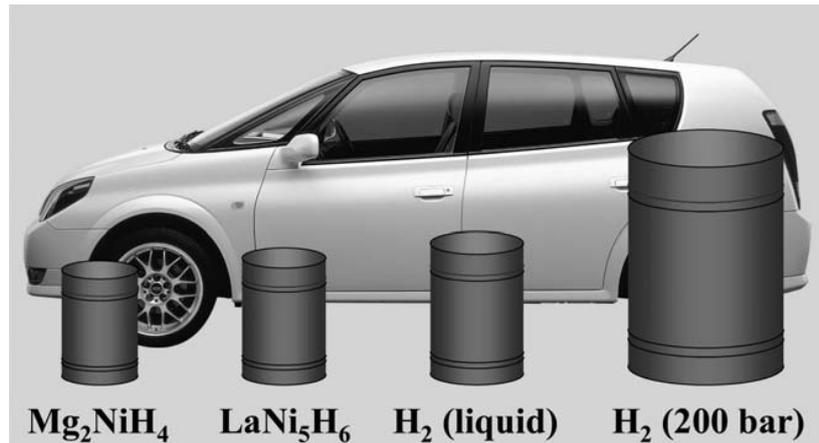
Quelle: US-Energieministerium (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

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.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung



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. Außerdem wird durch die Komprimierung des Wasserstoffs seine volumetrische Dichte erhöht. Wasserstoff für industrielle oder Laborzwecke wird normalerweise auf einen Druck von 15-20 MPa (150-200 bar) verdichtet. In BZ-Fahrzeugen wird der auf 35-70 MPa komprimierte Wasserstoff in bordeigenen Speichertanks gelagert. An Wasserstofftankstellen wird gasförmiger Wasserstoff stufenweise unter Druck gesetzt (bis zu 100 MPa) und in Behälterbänken gespeichert. An einer Tankstelle mit Gasspeicherung können beispielsweise drei verschiedene Druckniveaus verwendet werden: Niederdruckspeicherung (in "Zigarren"-Tanks, $p=4,5$ MPa), Mitteldruckspeicherung (in einer Gruppe von Behältern, $p=20-50$ MPa) und Hochdruckspeicherung (in Verbundbehältern, $p=70-100$ MPa). Die Hauptprobleme im Zusammenhang mit cGH_2 sind:

- die große Menge an Energie, die für die Kompression benötigt wird;
- die Beanspruchung der Materialien der Behälter durch den wiederholten Wechsel von niedrigem zu hohem Druck;
- die inhärenten Sicherheitsprobleme bei der Verwendung solch hoher Drücke in Behältern;
- die hohen Gewichte und zusätzlichen Kosten für die Konstruktion solcher Schiffe.

Andere Probleme wie Wasserstoffpermeation und Versprödung sollten ebenfalls berücksichtigt werden. Daher müssen die für die Speicherung von cGH_2 verwendeten Behälter aus robusten Materialien bestehen und hohen Drücken standhalten, ohne dass es zu einem Verlust der Dichtigkeit kommt. Die Konstruktion und Herstellung, der Transport und die Verwendung von Behältern, die für die Speicherung von Wasserstoff unter Druck geeignet

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

sind, werden von staatlichen Stellen geregelt. Die konstruierten Wasserstoffspeicherbehälter (sowie die Materialien, aus denen sie bestehen) sollten den Anforderungen der von ISO, CGA, ASME und anderen Organisationen entwickelten RCS entsprechen (detailliertere Informationen zu den relevanten RCS finden Sie im Vortrag "Vorschriften, Codes und Normen für Responder").

Die folgende Definition 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 Druck im System im Ruhezustand dem NWP, wenn der Behälter eine Temperatur von 15 °C hat.

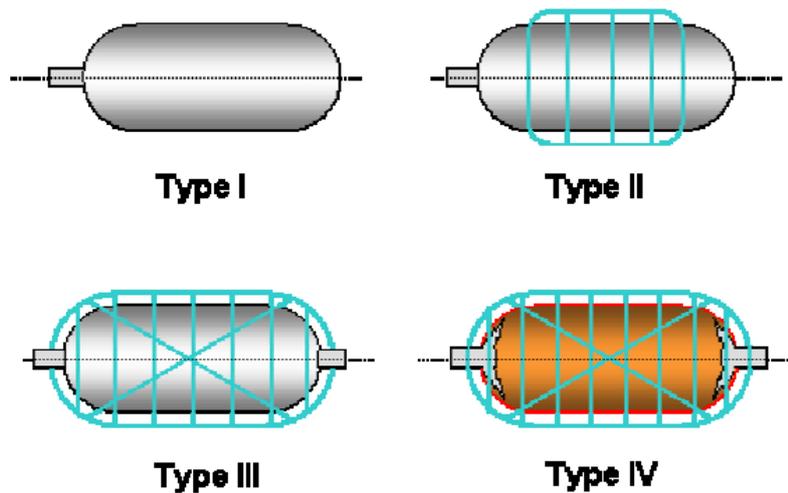
4.1 Arten von cGH₂-Lagerbehältern

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
- 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](#) dargestellt.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung



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].

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

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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 (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.

Im Zuge der Überarbeitung des GTR Nr. 13 Phase 2 [32] wurde beschlossen, den Mindestberstdruck von 225% auf 200% des Nennbetriebsdrucks (NWP) zu reduzieren. Es ist erwähnenswert, dass der Autor im Ausschuss [33] gegen diese Reduzierung argumentiert hat. Ein Mindestberstdruck vom 2-fachen des NWP entspricht nur 160 % des während des Betriebs zu erwartenden maximalen Betriebsdrucks.

Diese Behälter sind zwar leichter als solche mit Ganzmetallauskleidung, aber auch teurer. Der Nachteil von Tanks des Typs IV ist die Möglichkeit der Wasserstoffpermeation durch die

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Polymerauskleidung. Derzeit werden diese Art von Tanks vorzugsweise in der Automobilindustrie eingesetzt (Gabelstapler, Autos, Busse usw.).

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

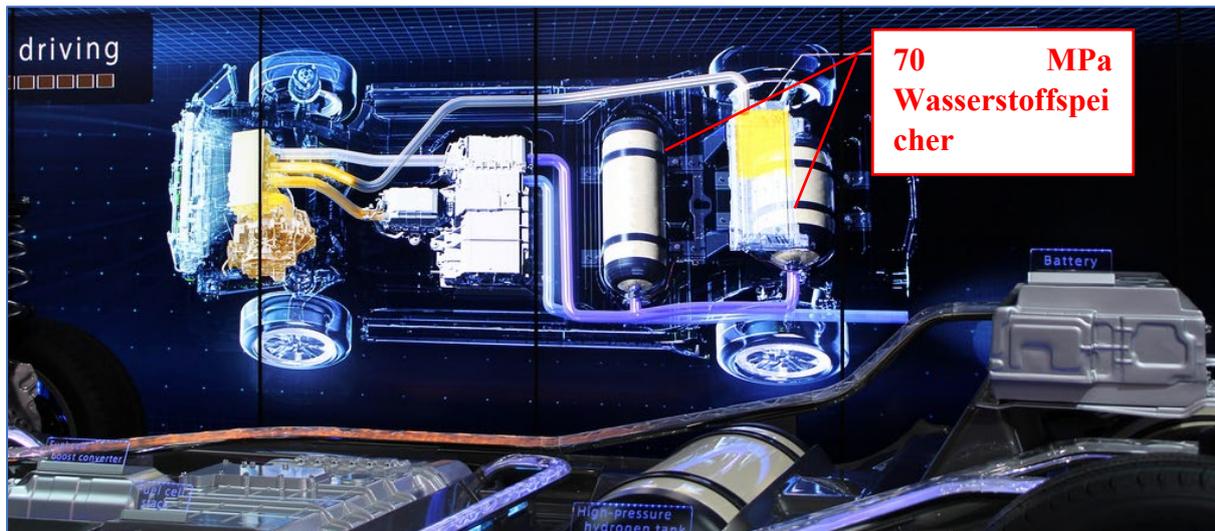
Wie bereits erwähnt, sind die am besten geeigneten Behälter für die Speicherung von Wasserstoff an Bord von Fahrzeugen Typ III und Typ IV. Diese Technologien sind auch für die Speicherung anderer Gase (z. B. Erdgas oder Luft) weit verbreitet, aber der Hauptunterschied besteht darin, dass für die Wasserstoffspeicherung an Bord wesentlich 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.

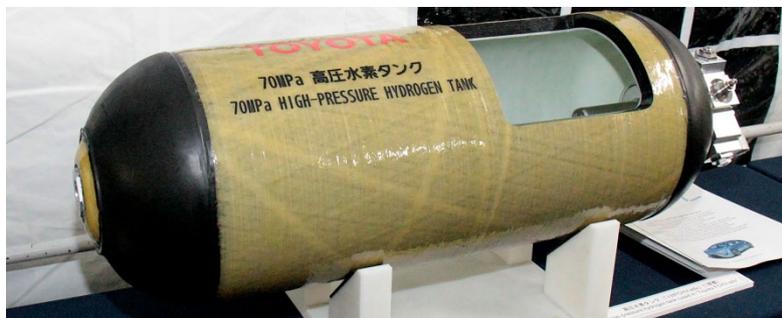
Derzeit werden in BZ-Fahrzeugen Tanks verwendet, die cGH speichern². Die On-Board-Speicherung von LH₂ ist derzeit in Fahrzeugen kommerziell nicht weit verbreitet [4]. Der Einsatz von LH₂ in Kraftfahrzeugen wird derzeit als Spitzentechnologie entwickelt. Das bordeigene Wasserstoffsystem besteht in der Regel aus einem oder mehreren ²LH-Speicherbehältern, einer Betankungsvorrichtung und Wasserstoff-Kraftstoffleitungen. Die Tanks befinden sich in der Regel im Heck des Fahrzeugs. Jeder Tank ist mit einem eigenen TPRD ausgestattet. Im Falle eines Brandes setzen die TPRDs den Wasserstoff entweder einzeln frei oder sie können zu einer einzigen Entlüftungsstelle geleitet werden. Die Richtung der

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Wasserstofffreisetzung aus den TPRD ist vertikal nach unten oder in einem leichten Winkel, wenn sich das Fahrzeug in normaler Position mit vier Rädern auf dem Boden befindet [4, 8]. Die Wasserstoffleitungen enthalten Wasserstoff bei viel niedrigeren Drücken (von Umgebungsdruck bis etwa 0,7 MPa) als in den Tanks. Die Leitungen sind aus rostfreiem, wasserstoffverträglichem Stahl gefertigt. Ein Beispiel für ein BZ-Fahrzeug, den Toyota Mirai, und seine Wasserstofftanks (70 MPa) sind in Abbildung 5 dargestellt. Weitere Einzelheiten zu diesem Fahrzeug finden Sie unter: <http://www.toyota.com/mirai/fcv.html>



(a)



(b)

Quelle: Google Images, Loyalität frei.

Abbildung 5. (a) Hauptkomponenten des Toyota Mirai FC-Fahrzeugs und (b) sein Wasserstofftank.

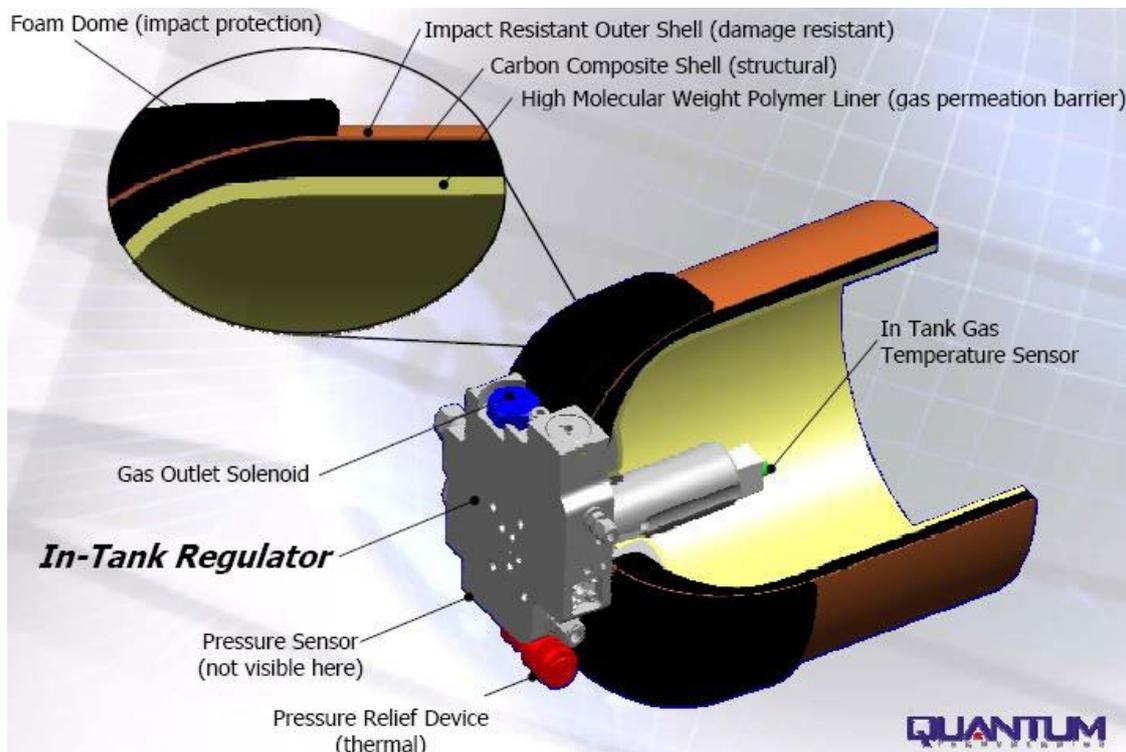
Heutige leichte Personenkraftwagen mit Brennstoffzellenantrieb (fuel cell vehicles, FCV) speichern in der Regel bis zu 6 kg Wasserstoff an Bord, der für eine Reichweite von 400-500 km benötigt wird [4]. Ähnlich wie bei CNG-Bussen wird bei wasserstoffbetriebenen Bussen der Wasserstoff in mehreren Tanks 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 Automobilhersteller wie Toyota

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

oder Honda stellen Wasserstofftanks her, sondern auch Unternehmen wie Lincoln Composites, Plastic Omnium, Dynatek Industries, Quantum Technologies und andere.

Abbildung 6 zeigt einen Querschnitt der von Quantum Technologies hergestellten Tanks des Typs IV. Der Tank hat:

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

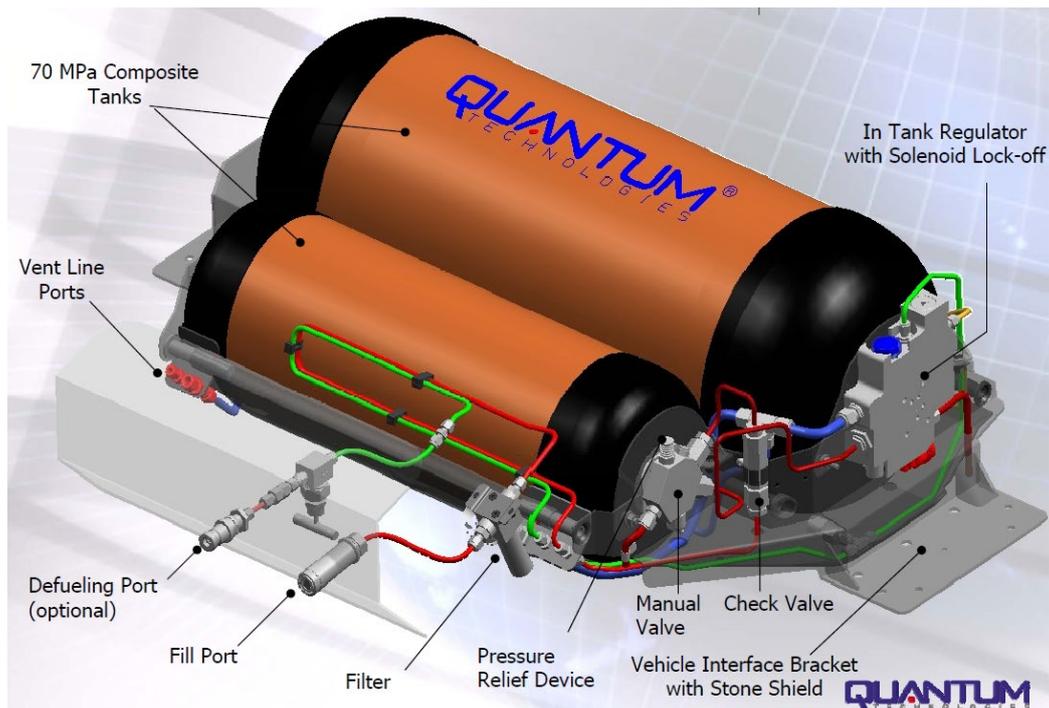


Quelle: Warner, 2005 [12]

Abbildung 6. Querschnitt durch die Wand eines Quantum-Wasserstofftanks mit integrierten Kraftstoffspeichern

Abbildung 7 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.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung



Quelle: Quelle: Warner, 2005 [12]

Abbildung 7. Speicherbehälter für komprimierten gasförmigen Wasserstoff Typ IV von Quantum Technologies

Das Hauptproblem bei den Tanks des Typs IV ist die Wasserstoffpermeation durch die Polymerauskleidung. Gemäß der EU-Verordnung sollte die Permeationsrate von Wasserstoff (bei 20° C) für ein BZ-Fahrzeug 6 NmL/h L nicht überschreiten, um die Bildung einer entflammaren Zusammensetzung in einem ungünstigsten Szenario einer privaten Garage mit einer Belüftungsrate von 0,03 Luftwechsell pro Stunde (air cycles per hour, ACH) zu vermeiden [13]. Das Permeationsphänomen wird in dieser Lektion weiter erörtert. Die Permeation von Wasserstoff durch die polymere Auskleidung kann dazu führen, dass er sich im Zwischenraum zwischen der Auskleidung und dem CFK ansammelt und eine "Blase" bildet. Dies kann zu einem teilweisen oder vollständigen Zusammenbruch des Liners führen, wenn der Druck des angesammelten Wasserstoffs höher wird als der Innendruck des Liners (z. B. bei der Druckentlastung des Tanks). Daher ist die Entwicklung von Spezialpolymeren dringend erforderlich, um dieses Problem zu lösen.

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 sind: 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 [14]. Im Falle eines Brandes sorgt die *thermisch aktivierte Druckentlastungsvorrichtung (TPRD)* für eine kontrollierte Freisetzung des gasförmigen

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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, aus dem 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 [15]. Gemäß der Verordnung (EU) Nr. 406/2010 der Europäischen Kommission muss der Wasserstoffspeicher an Bord mit PRDs/TPRDs ausgestattet sein [13].

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 8). Ein schmelzbarer 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 8b) 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.

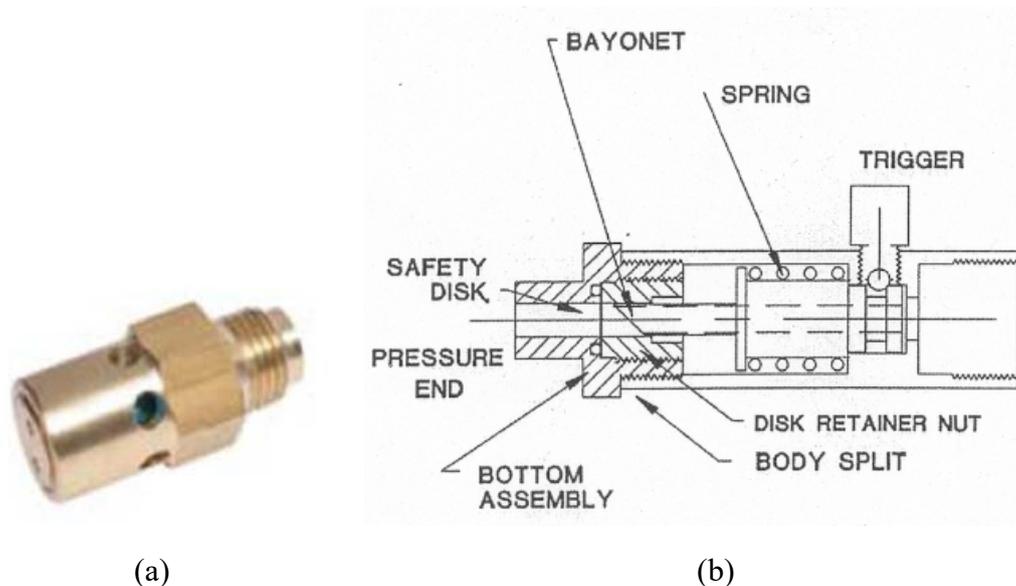


Abbildung 8. Glaskolben (a) und Bajonett (b) von PRDs.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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" [16].

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>

Gemäß den Globalen Technischen Regelungen (global technical regulations, GTR) für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge (2013) sollte ein PRD eine "nicht wiederverschließbare und thermisch aktivierte Einrichtung" sein. Sie sollte direkt in die Öffnung eines Behälters oder mindestens eines Behälters in einer Behälterbaugruppe oder in eine Öffnung in einem in den Behälter eingebauten Ventil eingebaut werden, und zwar so, dass sie den Wasserstoff in einen atmosphärischen Auslass abgibt, der in das Fahrzeuginnere mündet. Es darf nicht möglich sein, den PRD von dem durch den PRD geschützten Behälter aufgrund des normalen Betriebs oder des Ausfalls eines anderen Bauteils zu trennen" [8].

Auch gemäß den Anforderungen des GTR [8] darf die Ableitung von Wasserstoffgas aus PRD nicht angeordnet werden:

- auf freiliegende elektrische Anschlüsse, freiliegende elektrische Schalter oder andere Zündquellen;
- in oder auf den Fahrgast- oder Gepäckraum des Fahrzeugs;
- in oder auf ein Fahrzeugradgehäuse;
- in Richtung irgendeiner Komponente der Klasse 0;
- vom Fahrzeug aus nach vorne oder horizontal von der Rückseite oder den Seiten des Fahrzeugs [8].

Die Richtung einer TPRD-Wasserstofffreisetzung ist in Abbildung 9 [4] dargestellt.

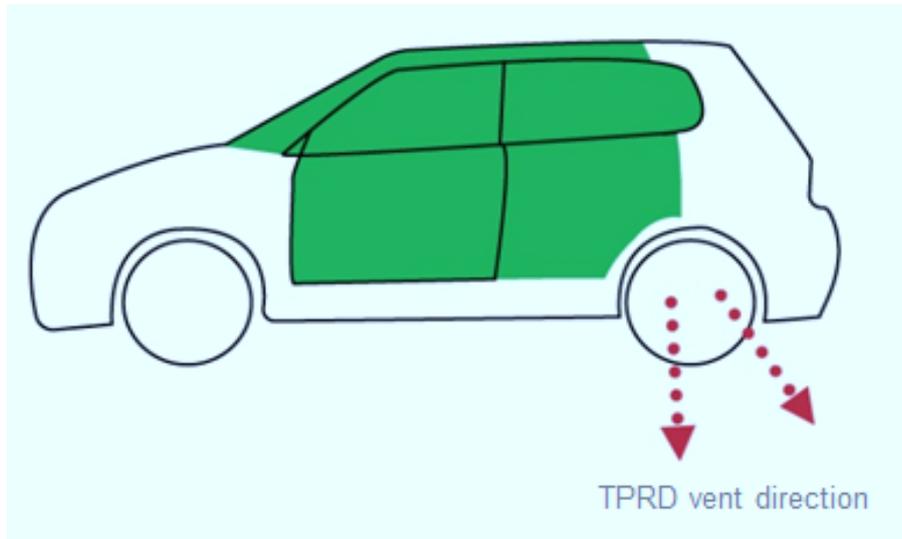


Abbildung 9. Mögliche Richtungen der Wasserstofffreisetzung im Falle einer TPRD-Aktivierung in einem FC-Fahrzeug

5. Folgen eines katastrophalen Versagens von Hochdruck-Wasserstoffspeichern (Druckwellen, Feuerbälle, Projektile)

Was passiert, wenn TRPD bei einem Brand nicht aktiviert wird? Die am Southwest Research Institute, USA, durchgeführten Studien [17, 18] haben gezeigt, dass es zu einem katastrophalen Bruch des Tanks kommen wird. Getestet wurden zwei Arten von Tanks (Typ III und Typ IV), die nicht mit TPRDs ausgestattet sind, unter einem Druck von etwa 35 MPa stehen und nur 1,64 kg Wasserstoff enthalten. Das Feuer wurde mit einem Propanbrenner erzeugt. Ein Tank des Typs IV (mit einer Auskleidung aus hochdichtem Polyethylen, einer Strukturschicht aus Kohlenstofffasern und einer Außenschicht aus Glasfasern) mit einem Fassungsvermögen von 72,4 l und den Abmessungen $L \times D = 84 \times 41$ cm wurde als Einzeltank getestet. Die Wärmefreisetzungsrate (HRR) für das Feuer betrug 370 kW. Der Druck im Inneren des Behälters P betrug 34,3 MPa. Ein Tank des Typs III (mit einem Fassungsvermögen von 88 l und $L \times B = 4,5 \times 1,8$ m) wurde unter einem typischen Sport Utility Vehicle (SUV) 28 cm über dem Boden platziert. $HRR = 265$ kW, $P = 31,8$ MPa. Die Innentemperatur und der Druck im Zylinder stiegen (aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von CFK) nur geringfügig von 27 auf 39 °C und von 34,5 auf 35,7 MPa während der letzten Periode zwischen 6 min und 6 min 27 s der Feuereinwirkung, die in einem katastrophalen Bruch des Typ IV-Tanks gipfelte. Der Grund dafür ist nicht der Druckanstieg, sondern die Zersetzung der Außenhülle des Tanks. Das Brennen der Verbundwerkstoffschichten des Tanks begann bei Typ IV nach 45 s und bei Typ III nach 20 s, was durch das Auftreten von schwarzem Ruß angezeigt wurde. Die Versagenszeit nach Auslösung des Brandes (d. h. die Feuerbeständigkeit) wurde für Typ IV mit 6 min 27 s und für Typ III mit 12 min 18 s gemessen. Es wurde beobachtet, dass die Flamme bereits nach 4 Minuten in das Innere des Geländewagens eindrang. Wenn sich die Insassen im

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Fahrzeuginnen befinden, hätte ihre erfolgreiche Flucht oder Rettung also innerhalb dieser kurzen Zeitspanne erfolgen müssen [17].

Beim Typ IV (freistehender Tank) schwankten die gemessenen Spitzendrücke der *Druckwelle* zwischen 300 kPa bei 1,9 m und 41 kPa bei 6,5 m. Der höchste Druck wurde in einer Richtung senkrecht zur Tanklängsachse gemessen. Es ist erwähnenswert, dass Drücke über 83 kPa zu schweren Verletzungen oder zum Tod führen [19]. Bei Tanks des Typs III (unter dem Geländewagen) waren die Spitzendrücke niedriger: 140 kPa bei 1,2 m und 12 kPa bei 15 m. Dennoch reicht dieses Niveau aus, um Menschen zu Fall zu bringen (10 bis 20 kPa) [19]. Es wird auch darauf hingewiesen, dass die in einem Tank gespeicherte Energie proportional zu PV ist (wobei P - Druck; V - Volumen). Größere Tanks und höhere Drücke haben ein größeres Gefahrenpotenzial durch die Druckwelle im Falle eines Tankbruchs [17].

Die Größe der erzeugten *Feuerbälle* betrug 45 ms nach dem Bruch des Tanks beim Typ IV 7,7 m im Durchmesser und beim Typ III 24 m im Durchmesser. Die Dauer der Feuerbälle betrug in beiden Fällen etwa 4,5 s (aufgezeichnet mit IR-Video) und doppelt so lang, wenn sie mit Hochgeschwindigkeitskameras im sichtbaren Bereich aufgenommen wurden. Die Spitzenwerte des Wärmestroms, die im Falle des Typ-III-Tanks in einer Entfernung von 15,2 m gemessen wurden, betragen 210-300 kW/m² (Bitte beachten Sie, dass ein Wärmestrom von etwa 35 kW/m² innerhalb von 10 Sekunden zu 1 % Todesfällen führt) [17].

Beim Panzer des Typs IV (Einzeltest) war das größte Panzergeschossfragment die 14 kg schwere obere Hälfte des Panzers, die 82 m vom ursprünglichen Standort des Panzers entfernt gefunden wurde. Beim Panzertest des Typs III (SUV-Test) wurde ein großes Panzerfragment 41 m vom SUV entfernt gefunden. Die Fragmente des Geländewagens wurden in einer Entfernung von bis zu 107 m gefunden. Es ist möglich, dass die unentdeckten Fragmente noch weiter gereist sind [17]. Auch ein Auto könnte nach den von Weyandt [19] berichteten Experimenten selbst als "Flugkörper" betrachtet werden (bis zu 22 m Auslenkung). Unter keinen Umständen sollten die Feuerwehrleute versuchen, einen brennenden Wasserstofftank aus einem Fahrzeug zu entfernen. In Ulster wurde eine neue Methode entwickelt, die es ermöglicht, die Gefahrenabstände für zwei allgemeine Fälle zu bestimmen: Gefährdung von Menschen und Beschädigung von Gebäuden bei einem katastrophalen Versagen eines Hochdruck-Wasserstofftanks [19, 20]. Dieser neue Ansatz wird in der Vorlesung über Wasserstoffdeflagrationen, Detonationen und Druckwellen erörtert.

5.1 Feuerwiderstandsfähigkeit von Wasserstofftanks

Es besteht die dringende Notwendigkeit, eine erhöhte *Feuerbeständigkeit* von Tanks des Typs III und IV nachzuweisen, die von Automobilherstellern verwendet werden, oder solche Tanks, die bei einem Brand nicht explodieren, selbst wenn die TPRDs versagen. Die derzeitige Feuerbeständigkeit von Wasserstofftanks des Typs IV beispielsweise ist nach wie vor gering: Sie liegt zwischen 3,5 und 6,5 Minuten. Selbst wenn eine TPRD installiert ist, ist die Länge einer entstehenden Flamme aufgrund des relativ großen Öffnungsdurchmessers (4-6 mm) einer

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

TPRD zu groß (10 bis 15 m), und die Gefahrendistanz für die Öffentlichkeit könnte etwa 50 m betragen [21]. Dies macht eine Selbst-Evakuierung oder jegliche Rettungsmaßnahmen an einem Unfallort extrem schwierig oder sogar unmöglich.

5.2 Potenzielle Gefahren und Sicherheitsprobleme im Zusammenhang mit KH_2 : 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 dem 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 [22].
- Ein Überdruck und Impuls kann zu Trommelfellverletzungen bei Menschen, zum Bersten des Tanks, zu umherfliegenden Trümmern, zerbrochenem Glas usw. führen.
- Das *Phänomen der Druckspitzen* kann in nur einer Sekunde zu einem Garageneinsturz 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 für die Feuerbeständigkeit beträgt bis zu 12 Minuten, bevor es zu einem katastrophalen Versagen kommen kann.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

- 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 Projektil, für den Schutz von Leben und Eigentum äußerst kritisch werden. Die quantitative Risikobewertung des Einsatzes von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen (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 (FRR), etwa 50 Minuten beträgt [23]. Diese geforderte FRR ist nicht vergleichbar mit der derzeit in Versuchen beobachteten FRR = 4-6 min.

7. Neuartige Speichertechniken

Dieses Kapitel befasst sich mit neuen Wasserstoffspeichertechnologien. Diese erste Version konzentriert sich auf neue Tanktechnologien zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff, der zwischen 350 und 700 bar komprimiert wird, für FCEVs für den Personenverkehr.

Neue Speichertechnologien sind notwendig, da die derzeitige Tanktechnologie des Typs III (für 350 bar) und IV (für 350, 500 und 700 bar) immer noch teuer, zu schwer, zu sperrig und nicht ausreichend anpassungsfähig ist.

7.1 Kosten der Lagerung

Auch wenn der Preis im Vergleich zum Speichersystem aktueller Wärmekraftfahrzeuge noch hoch ist, zeigen technische und wirtschaftliche Studien, die vom CEA im Rahmen des Projekts FCH-JU-Copernic (2016) und von Polaris-Partner im Rahmen des Projekts FCH-JU Tahya (2020) durchgeführt wurden, dass das Ziel von 600 € bzw. 400 € pro Kilogramm gespeicherten Wasserstoffs in den Jahren 2016 und 2020 erreicht wird.

Tabelle 9. Leistungsziele für komprimierte Speichersysteme

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Tank storage system Indicators	Unit	State of the art		FCH-JU Target			FCH-JU Copernic project 2014-2016 (5 000 units/year)	FCH-JU Tahya project 2018-2020 (20000 units/year)
		2012	2017	2020	2024	2030	2016	2020
Cost - Capex (at tank storage system)	(€ tss)/kg H ₂	3000	1500	500	400	300	600	400
Volumetric capacity (at tank storage system)	(kg H ₂)/(L tss)	0,02	0,024	0,03	0,033	0,035	0,022	-
Gravimetric capacity (at tank storage system)	(kg H ₂)/(kg tss)	4	5	5,3	5,7	6	5	-
EC79 Test achieved							yes*	-
R134 achieved							not tested	-

* H₂ cycling test not scheduled in the project

7.2 Speichervolumen, Stellflächenvolumen und Modularität

In der Praxis ist es erforderlich, das für die Speicherung von Gas verwendete Volumen (VS) von der Grundfläche (VE) des Speichersystems zu trennen. Letztere umfasst das Volumen des Tanks und auch verlorene Volumina im Zusammenhang mit dem Vorhandensein von Stützen oder der Stapelung dieser Tanks. Man beachte z. B. die Assoziation von Flaschenformen mit einem quaderförmigen VE, während der VS physikalisch gesehen quasi-zylindrisch ist. Wenn ein wichtiges Ziel die Integration eines Speichersystems in ein Kraftfahrzeug ist, bringt die Flaschenform daher Einschränkungen mit sich, die mit den derzeitigen Architekturen kaum vereinbar sind. Auf der Ebene der Integration verbleiben zwei Ziele: Kompaktheit (VS / VE, das zur Einheit tendieren sollte) und Größe (VE, das so klein wie möglich sein sollte). Der Begriff der Konformität kombiniert die beiden vorgenannten Aspekte. Zu diesem Begriff kann man auch den der Modularität hinzufügen, der letztlich einen großen Spielraum für die äußere Form des Speichersystems sowie für die Gesamtmasse des an Bord befindlichen Wasserstoffs zulässt, und zwar durch die Zusammenstellung und die Anzahl der Module. Andererseits ist der Aspekt der Anpassungsfähigkeit oder gar Modularität auch stark mit der Reduzierung der Kosten von Speichersystemen und deren Größe verbunden. In Richtung Konformität und zusätzlich zu Kompaktheit und Größe könnte Modularität auch ein Weg sein, den Volumenverlust während der Tankintegration zu reduzieren, wenn effiziente Mehrfachtanklösungen definiert werden können. In der nachstehenden Tabelle sind verschiedene Beispiele für anpassungsfähige Tanks aufgeführt. Bei den meisten dieser Tanks handelt es sich nur um Konzepte, da ihre Kosten für die öffentliche Nutzung wahrscheinlich unerschwinglich sind (hauptsächlich aufgrund der Herstellungskosten).

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

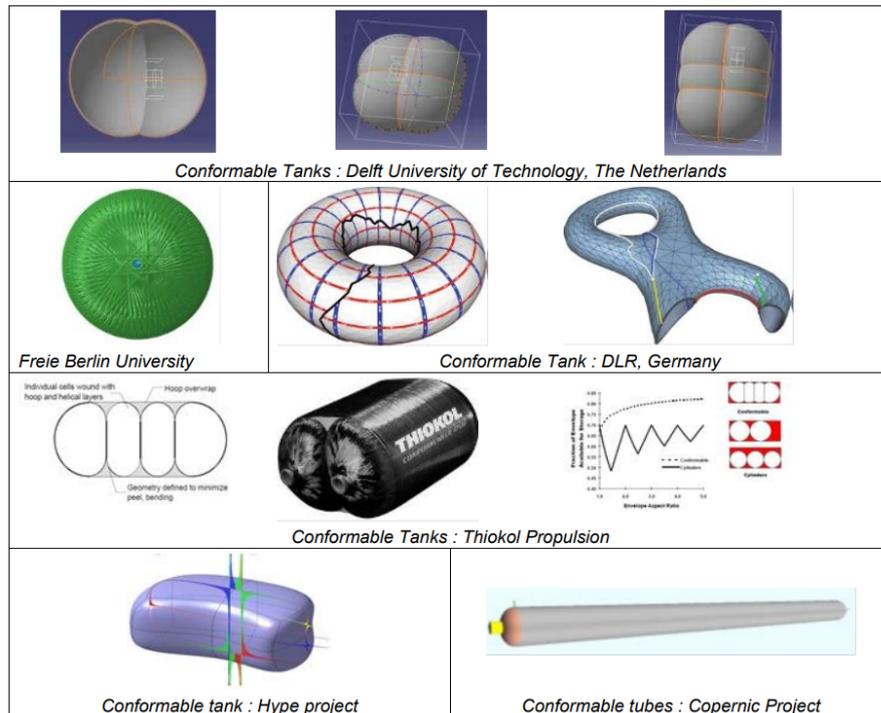


Abbildung 10. Beispiele für neue H-Tank-Geometrien

7.3 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 11). Dazu gehören "kastenförmige" Tanks. Andererseits soll die Reichweite der Fahrzeuge durch die Nutzung des verlorenen Raums erhöht werden.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

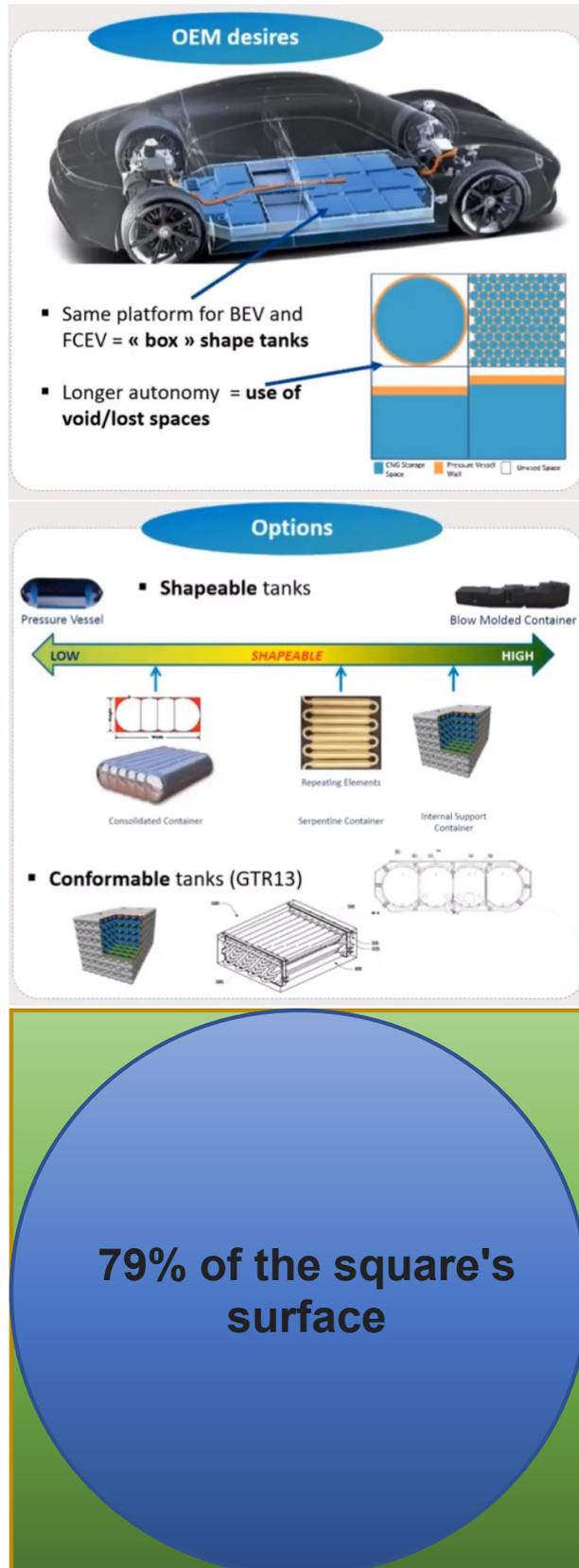


Abbildung 11 Neuer Trend bei der Integration von Druckspeichersystemen und Geometrien
 Abbildung 12 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Drucktanks, die für alternative Wasserstoffspeichersysteme verwendet werden können, die in Batterie-Bauräume integriert

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".

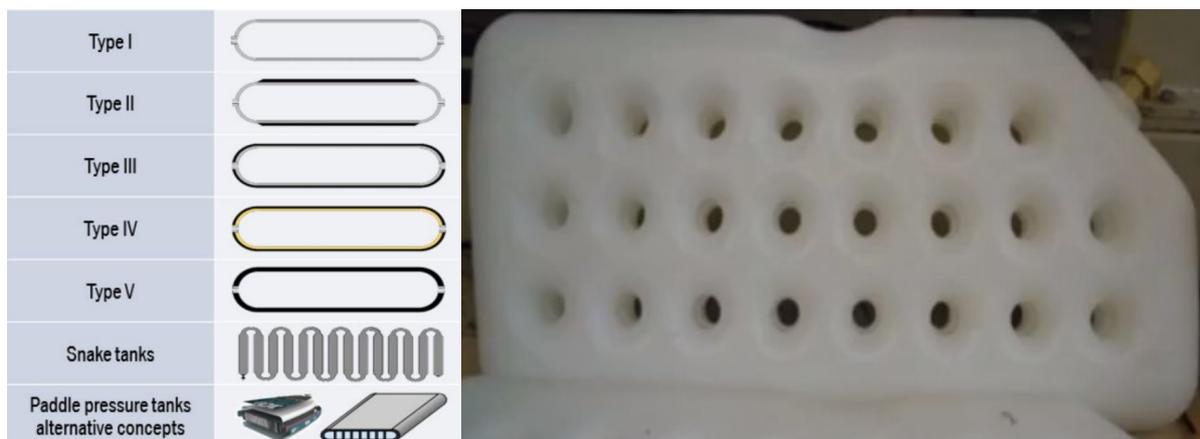


Abbildung 12 Klassische und alternative Tanks und alternative Auskleidungen, hergestellt von RAIGI

8. 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].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf [Zugriff am 06.11.20].
13. EU Nr. 406/2010, Verordnung der Kommission vom 26. April 2010 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 79/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen. Amtsblatt der Europäischen Union. Bd. 53, 18. Mai 2010. Verfügbar unter: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [Zugriff am 06.11.20].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

14. Sunderland, P. (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
15. Malek, MA (2006). Druckentlastungsvorrichtungen ASME und API Code vereinfacht. New York: McGraw Hill.
16. Motor Vehicle Fire Investigation, computergestütztes Training, abgerufen. Verfügbar unter: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [Zugriff am 06.11.20].
17. 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.
18. Weyandt, N. (2006). Fahrzeugbrand zur Herbeiführung eines katastrophalen Versagens eines 5000-psig-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].
19. Barry, TF (2003). Modellierung von Brandexpositionenprofilen: einige Daten zur Schadensschwelle (TDL). Ein Whitepaper von TFBarry Publications, September 2003.
20. Molkov, V. und Kashkarov, S. (2015). Blast wave from a high-pressure gas tank rupture in a fire: stand-alone and under-vehicle hydrogen tanks. vol. 40, no. 36, pp. 12581-12603, 2015.
21. Molkov, V. (2012). Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik, Teil I und Teil II. Verfügbar unter: www.bookboon.com, kostenloser Download E-Book.
22. Hammer, W. (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4. thAuflage, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, Kapitel 19.
23. 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.