



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 3

Wasserstoffspeicherung

STUFE IV

Experte/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an **Experten/innen** und höher.

Dieses Thema ist auch auf den Stufen I, II, III 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 Wasserstoffspeichern und ihre Hauptbestandteile wurden berücksichtigt. Die für Einsatzkräfte relevanten Themen wie die Folgen eines katastrophalen Bruchs der Behälter und die Feuerwiderstandsfähigkeit von Wasserstoffspeichern wurden eingehend erörtert. Dieser Vortrag behandelt auch das Thema des Standes der „Austritt statt Bruchtechnologie“ ("Leak no burst technology").

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

Schlüsselwörter

Wasserstoffspeicherung, komprimierter Wasserstoff, Speicherbehälter, verflüssigter Wasserstoff, Wasserstoffspeichermaterialien, Berstschutz, Leck-ohne-Borsten

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in	5
1.2 Kompetenzniveau: Experte/in	5
1.3 Vorbildung: Experte/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	10
4.2 Wasserstoffspeicher an Bord.....	13
4.3 Druckentlastungsvorrichtungen	16
4.4 Prüfung von cGH ₂ -Tanks	19
5. Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff.....	25
6. Feste Speicherung von Wasserstoff	27
7. Folgen eines katastrophalen Versagens von Hochdruck-Wasserstoffspeichern (Druckwellen, Feuerbälle, Projektile)	29
7.1 Feuerwiderstandsfähigkeit von Wasserstofftanks.....	30
7.2 Sicherheitsstrategien für inhärent sichere Hochdruck-Wasserstoffspeicherung	31
7.3 Potenzielle Gefahren und Sicherheitsprobleme im Zusammenhang mit KH ₂ : Zusammenfassung.....	33
8. Auslauf-statt-Bruch Sicherheitstechnik.....	34
9. Neuartige Speichertechniken	36
9.1 Kosten der Lagerung	36
9.2 Speichervolumen, Stellflächenvolumen und Modularität.....	37
9.3 Neuer Trend 2020.....	38
10. Nutzung des e-Labors	40
10.1 Abblasen der Dynamik von Lagertanks	40
10.1.1 Adiabatisches Modell.....	41
10.1.2 Isothermisches Modell.....	41
10.2 Korrelationen der Feuerkugel-Skala.....	43
Referenzen	45

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Experten und höher. Es gibt auch Vorlesungen für die Stufen I - III: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in und Einsatzleiter/in.

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in

Experten/innen unterstützen den Einsatzleiter mit Ratschlägen und durch die Leitung und Beaufsichtigung von technischen Einsätzen, die den Einsatz von Wissen, Fähigkeiten oder Ausrüstung in Bezug auf ein bestimmtes Risiko oder eine bestimmte Einsatzfähigkeit erfordern. Typische Vorfälle betreffen gefährliche Stoffe, Transportfahrzeuge, klimatische Ereignisse, strukturelle und andere bauliche Mängel sowie die Logistik von Notfallmaßnahmen.

1.2 Kompetenzniveau: Experte/in

Ein wissenschaftliches, technisches und empirisches Fundament im Fachgebiet mit der durch Erfahrung erweiterten Fähigkeit, diese Informationen und Kenntnisse in einer interpretierten und nützlichen Weise anzuwenden, um den Einsatzleiter und andere Einsatzkräfte unter der Leitung der Experten/innen in die Lage zu versetzen, wirksam und sicher auf die Notfallsituation zu reagieren.

1.3 Vorbildung: Experte/in

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 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 beispielsweise Platz und Gewicht kritische Faktoren für BZ-Personenfahrzeuge, während das Gewicht für BZ-Gabelstapler oder Schiffsanwendungen ein wünschenswertes Attribut 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

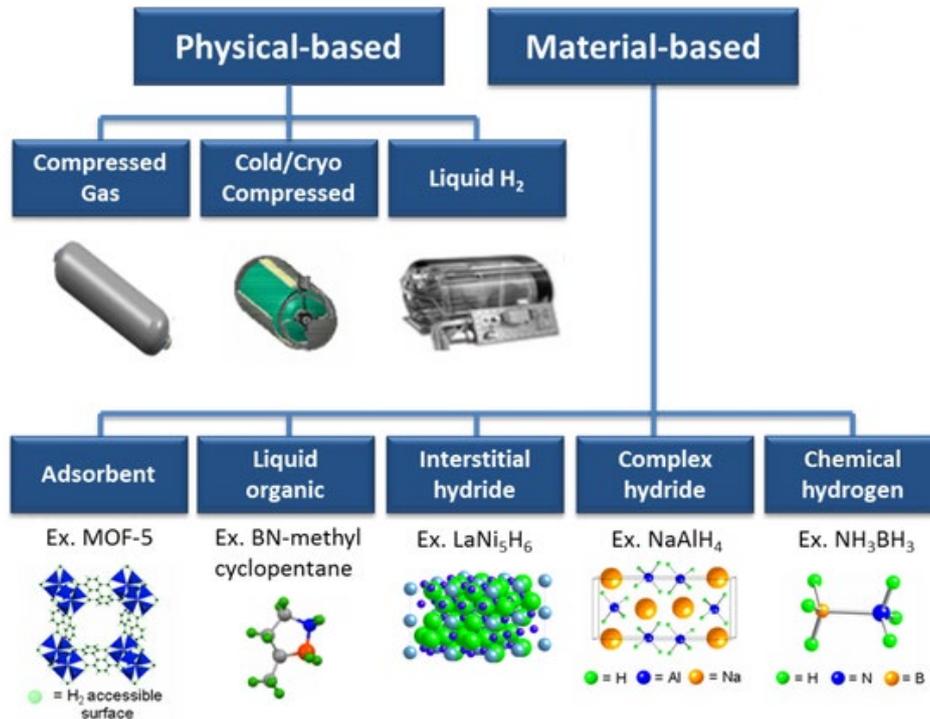
Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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

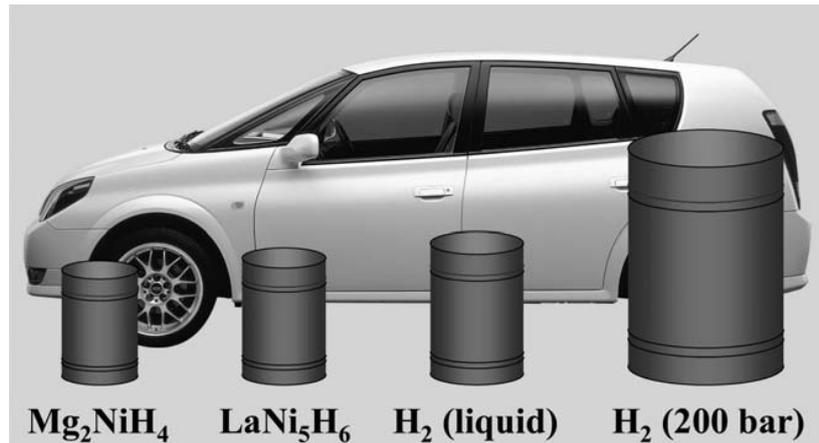


Quelle: US-Energieministerium (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

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 LH₂-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. 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 solcher 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 (regulations, codes and standards; Vorschriften, Codes und Standards) entsprechen (nähere Informationen zu den einschlägigen RCS finden Sie im Vortrag "Vorschriften, Codes und Normen für Responder").

Die folgende Definition gut zu wissen:

Der *Nennbetriebsdruck* (*nominal working pressure, NWP*) ist ein Überdruck, der den typischen Betrieb eines Systems charakterisiert. Für cGH₂-Tanks 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 typischerweise 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.

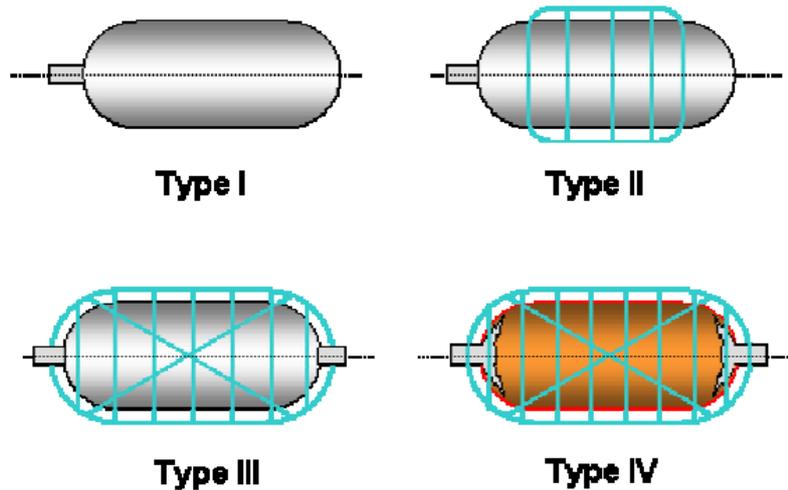
4.1 Arten von cGH₂-Lagerbehältern

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
- 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 cGH₂ verwendeten Behältertypen sind in Abbildung 3 zu sehen.

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 (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 geteilt 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. Gegenwärtig werden diese 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

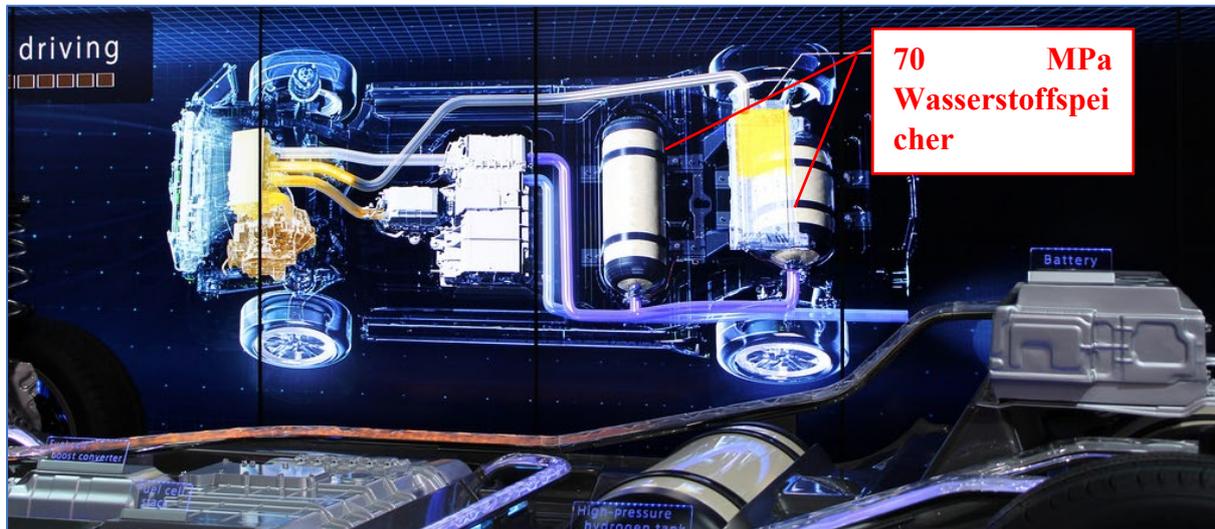
Wie bereits erwähnt, sind die am besten geeigneten Behälter für die Speicherung von Wasserstoff an Bord von Fahrzeugen Typ III und Typ IV. Diese Technologien sind auch für die Speicherung anderer Gase (z. B. Erdgas oder Luft) weit verbreitet, aber der Hauptunterschied besteht darin, dass für die Wasserstoffspeicherung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

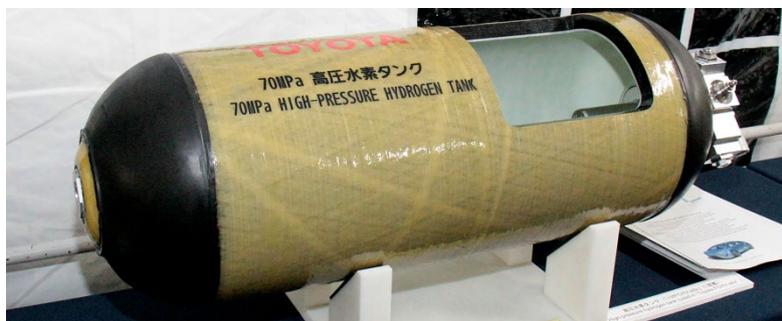
Derzeit werden in BZ-Fahrzeugen Tanks verwendet, die cGH_2 speichern. Die On-Board-Speicherung von LH_2 ist derzeit in Fahrzeugen kommerziell nicht weit verbreitet [4]. Der Einsatz von LH_2 in Kraftfahrzeugen wird derzeit als Spitzentechnologie entwickelt. Das bordeigene Wasserstoffsystem besteht in der Regel aus einem oder mehreren LH_2 -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 Wasserstofffreisetzung aus den TPRD ist vertikal nach unten oder in einem leichten Winkel,

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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.

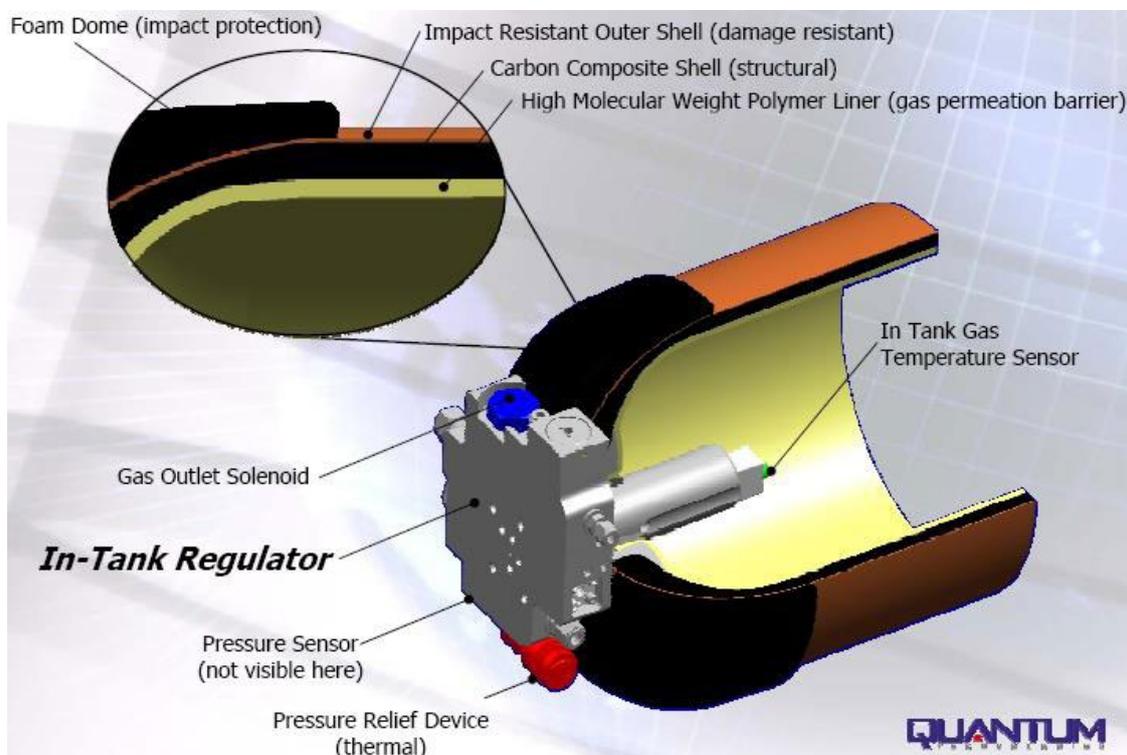
Abbildung 5. (a) Hauptkomponenten des Toyota Mirai FC-Fahrzeugs und (b) sein Wasserstofftank.

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

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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

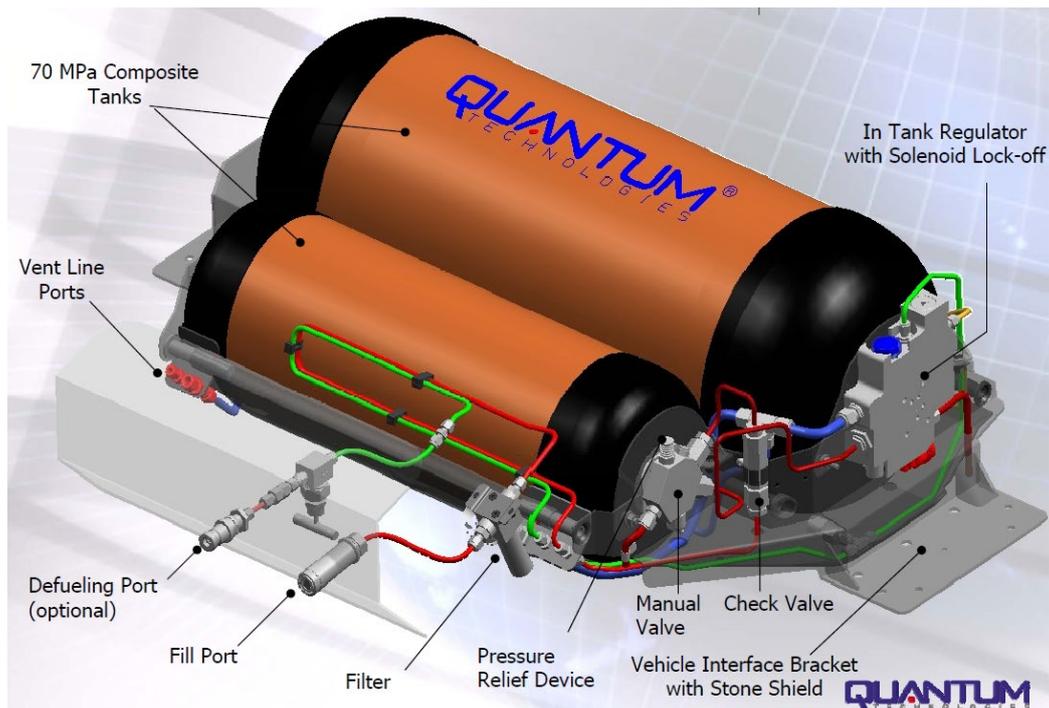
- eine stoßfeste Schaumstoffkuppel, die leicht, energieabsorbierend und wettbewerbsfähig ist;
- eine schlagfeste Außenhülle, die kugelsicher ist und dem Panzer Schnitt- und Abriebfestigkeit verleiht;
- eine Schale aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK), die leicht, korrosions-, ermüdungs-, 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 einen Überblick über die 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 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 changes 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, 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 [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.

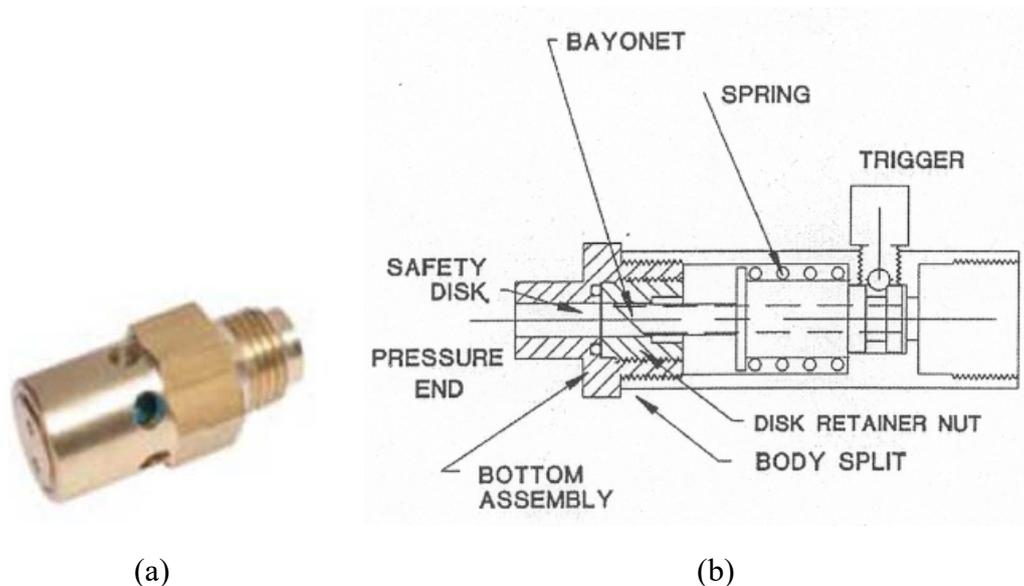


Abbildung 8. Glaskolben (a) und Bajonett (b) von PRDs.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Ohne PRD kann die 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 der GTR [8] darf die Ableitung von Wasserstoffgas aus PRD nicht folgendermaßen 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.

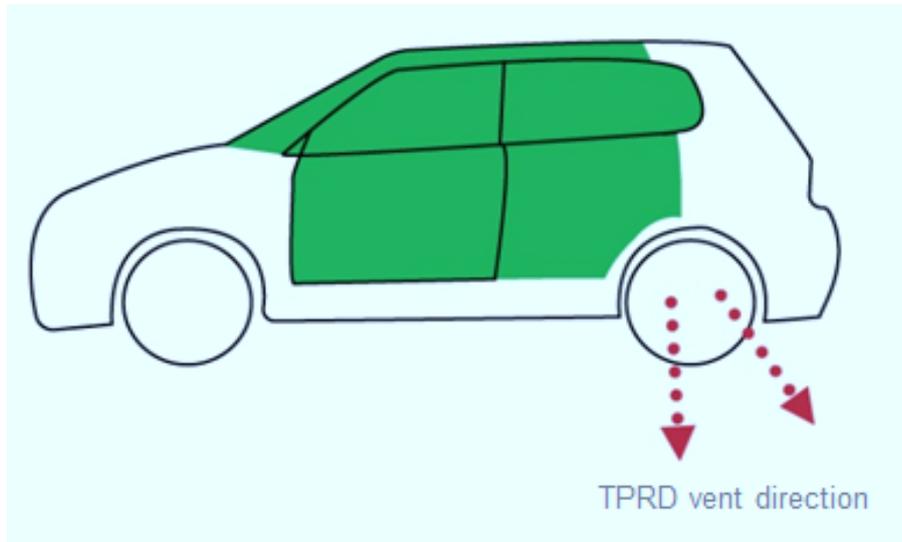


Abbildung 9. Mögliche Richtungen der Wasserstofffreisetzung im Falle einer TPRD-Aktivierung in einem FC-Fahrzeug

4.4 Prüfung von cGH₂-Tanks

Alle Arten von Behältern für die Lagerung von cGH₂ sollten in Übereinstimmung mit den einschlägigen Vorschriften und Normen entworfen, hergestellt, geprüft und gewartet werden. Die Prüfung der Materialien und der Lagerung wird auf nationaler und internationaler Ebene (GTR) durchgeführt. Beispiele für einige Arten von Prüfungen der Wasserstoffspeicherung sind [4, 8]:

- *Lagerfeuerprüfung.* Der Behälter muss durch die nicht wieder verschließbare TPRD entlüftet werden und darf nicht versagen, wenn er einem Lagerfeuer von 20 Minuten Dauer ausgesetzt wird. Die Bedingungen dieser Prüfung werden in der aktuellen Vorlesung im Detail besprochen.
- *Hydrostatische Berstprüfung.* Der Druck, bei dem der Tank platzt, typischerweise mehr als das 2,25-fache des Arbeitsdrucks.
- *Umgebungsdruck-Zyklusprüfung.* Wasserstofftanks dürfen nicht versagen, bevor sie 11.250 Füllzyklen erreicht haben (was einer Lebensdauer von 15 Jahren bei der Verwendung in schweren Nutzfahrzeugen entspricht).
- *Durchdringungsprüfung.* Der Behälter darf nicht brechen, wenn ein panzerbrechendes Geschoss oder ein Impaktor mit einem Durchmesser von 7,62 mm oder mehr seine Wand vollständig durchdringt.
- *Prüfung auf Dichtheit vor dem Bruch.* Der Behälter muss durch Undichtigkeit versagen oder die Anzahl der Füllzyklen (11 250) überschreiten.

Das Ziel aller Tests ist, dass die Tanks entlüftet werden und nicht brechen [4].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Lassen Sie uns den *Lagerfeuertest* im Detail betrachten, da er für die Einsatzkräfte von großer Bedeutung ist. Die ausgewählten RCS für den Lagerfeuertest sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Ausgewählte RCS für Lagerfeuerprüfungen von Hochdruck-Wasserstoffspeichern [36].

RCS	Titel	Land	Jahr
SAE J2578	Allgemeine Sicherheit von Brennstoffzellenfahrzeugen	U.S.	2002 2009 neu aufgelegt
SAE J2579	Kraftstoffsysteme in Brennstoffzellen- und anderen Wasserstofffahrzeugen	U.S.	2008 2009 neu aufgelegt
JARI S001	Technische Norm für Behälter für komprimierten Wasserstoff als Kraftstoff für Fahrzeuge	Japan	2004
ISO 15869	Gasförmiger Wasserstoff und Wasserstoffgemische - Kraftstoffbehälter für Landfahrzeuge (Technische Spezifikation)	International	2009
EU-Verordnung 406/2010	zur Durchführung der EG-Verordnung 79/2009 über die Typgenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen	EU	2010
GTR 2013	Globale Technische Regelung (GTR) für Wasserstoff- und Brennstoffzellenfahrzeuge. (ECE/TRANS/WP. 29/GRSP/2013/41).	International	2013

Die neueste Version des GTR [8] schreibt vor, dass Wasserstoffspeicherbehälter mit einem TPRD, einem Rückschlagventil, einem Absperrventil und zusätzlichen Einrichtungen wie Entlüftungsleitung(en) und Entlüftungsleitungsabdeckung(en) sowie direkt am Behälter angebrachten Abschirmungen (z. B. thermische Umhüllungen und Abdeckungen/Barrieren über TPRD(s)) ausgestattet sind. Ein Wasserstoffspeichersystem wird bis zum NWP unter Druck gesetzt und einem Feuer ausgesetzt, und zwar 10 Minuten lang in einem örtlich begrenzten Feuer (d. h. wenn nur ein Teil des Behälters den Flammen ausgesetzt ist) und dann in einem Stadium, in dem das Feuer ihn verschlingt. Ein Hochdruckbehälter muss durch einen TPRD kontrolliert entlüften (bis zu einem Druck von unter 1 MPa), ohne dass es zu einem Bruch kommt. Wenn der Inhalt des Wasserstofftanks entleert werden muss, wird der PRD das Gas aus dem Fahrzeug in Richtung Boden ablassen und höchstwahrscheinlich für kurze Zeit eine heftige Wasserstoffflamme erzeugen. Die Tanksysteme setzen in der Regel innerhalb weniger Minuten Wasserstoff frei (Blow-down) [4, 8].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Die Verfahren für den Lagerfeuertest (sowohl für den lokal begrenzten als auch für den verschlingenden Bereich) sind in Abbildung 10 dargestellt. Weitere Einzelheiten zu den Versuchsbedingungen und -protokollen sind in den Tabellen 3-6 enthalten.

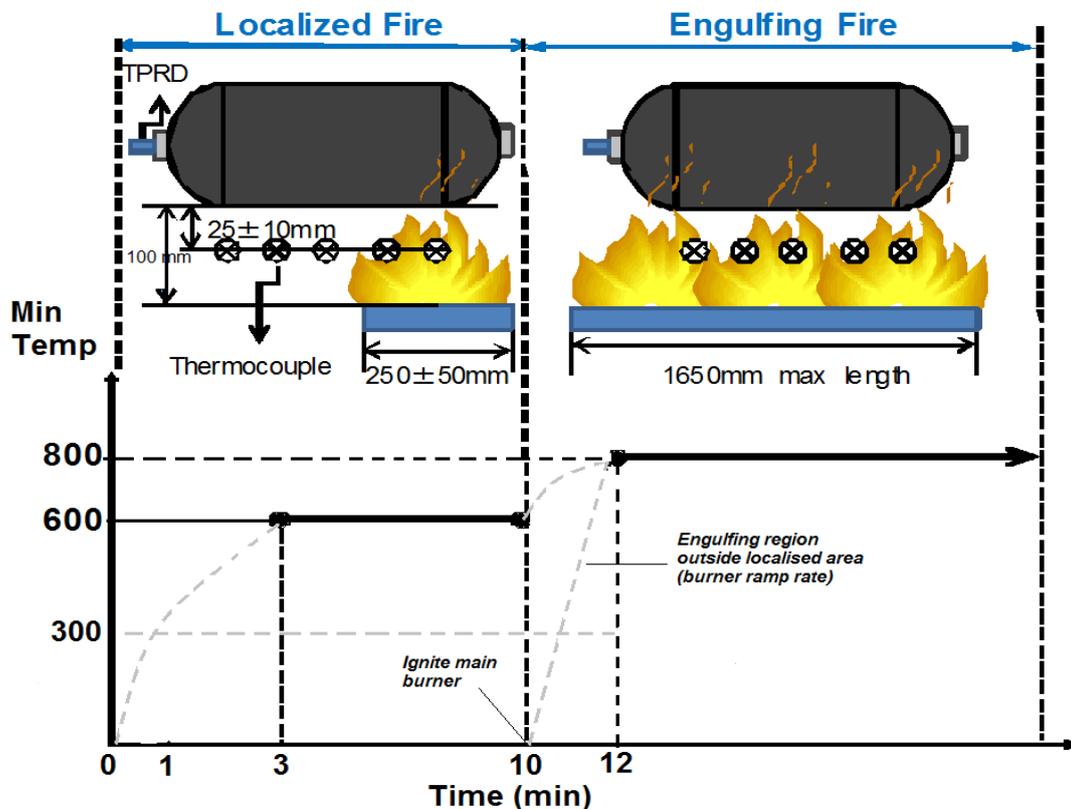


Abbildung 10. Der zeitliche Verlauf des Lagerfeuertests [41].

In Tabelle 5 ist angegeben, wie der Wasserstofftank in Abhängigkeit von seiner Größe und der Anzahl der TPRDs für die Verschlingungsphase des Lagerfeuertests positioniert werden sollte.

- Der Behälter kann auch einem umschließenden Feuer (ohne lokalisierte Stufe) ausgesetzt werden, wenn keine abschirmenden Bauteile an ihm angebracht sind. Die Liste der Maßnahmen und die Solltemperaturen für die örtlich begrenzten/verschlingenden Bereiche der Großbrandprüfung sind in Tabelle 6 aufgeführt. Tabelle 7 enthält eine Zusammenfassung der Bedingungen für die Brandprüfung mit Verschlucken. Die Anordnung des Feuers sollte ausreichend detailliert aufgezeichnet werden, um sicherzustellen, dass der Wärmeeintrag in den Prüfgegenstand reproduzierbar ist. Die Temperaturen der Thermoelemente (thermocouples, TCs) und ein Behälterdruck sollten während der Prüfung in Abständen von höchstens 10 Sekunden/30 Sekunden aufgezeichnet werden. Werden die angegebenen Mindest- oder Höchsttemperaturen nicht eingehalten, sind die Prüfergebnisse ungültig. Jedes Versagen oder jede Inkonsistenz der Feuerquelle sollte die Testergebnisse ungültig machen. Die Ergebnisse der Prüfung umfassen:

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

- die verstrichene Zeit von der Entzündung des Feuers bis zum Beginn der Entlüftung durch die TPRD(s);
- den maximalen Druck und die Dauer der Evakuierung, bis ein Druck von weniger als 1MPa/0,7MPa erreicht ist.
- Leider beinhalten die GTR keine Brandversuche an Tanks ohne TPRDs, die wertvolle Ergebnisse zur *Feuerwiderstandsfähigkeit* der Tanks liefern können.

Tabelle 4. Zusammenfassung der Bedingungen für einen Versuch, der als örtlich begrenzter Brand begonnen wurde, GTR [8]

Prüfverfahren	Methode 1, allgemeiner Installationstest (ohne Schutzeinrichtungen, nur thermische Abschirmung) Verfahren 2 für den spezifischen Fahrzeugeinbau (einschließlich Schutzeinrichtungen und andere Fahrzeugteile)
Druck im Behälter	100% des Nennbetriebsdrucks (NWP)
Medium im Behälter	Komprimierter Wasserstoff/Druckluft kann verwendet werden, wenn dies in bestimmten Regionen/Ländern vereinbart wurde.
Abstand des Behälters zum Brandherd	100 mm
Brandherd	Flüssiggasbrenner, die so konfiguriert sind, dass sie eine einheitliche Mindesttemperatur erzeugen
Länge der Feuerquelle	1.65 m
Anzahl und Lage der Thermoelemente (TCs)	Mindestens 5 TCs, die die Länge des Containers bis zu maximal 1,65 m abdecken. Mindestens 2 TCs befinden sich in einem begrenzten Bereich und mindestens 3 TCs, die gleichmäßig in einem Abstand von nicht mehr als 0,5 m im übrigen Bereich angeordnet sind.
Position der TCs	25±10mm von der Außenfläche des Behälters entlang seiner Längsachse
Zusätzliche TCs	Am TPRD-Messpunkt oder an einem anderen Ort
Windschutzscheiben	Für eine gleichmäßige Erwärmung
Länge und Breite des Brandherdes	250±50 mm und die Breite umfasst den gesamten Durchmesser des Behälters
Örtlich begrenzter Bereich der Brandexposition	Am weitesten von TPRD(s) entfernter Bereich - allgemeine Installation (Methode 1)
	Der am stärksten gefährdete Bereich sollte für die Installation eines speziellen Fahrzeugs ermittelt werden (Methode 2). Dieser Bereich,

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

	der am weitesten von den TPRDs entfernt ist und sich direkt über der Feuerquelle befindet
T_{min} von TCs in einem begrenzten Gebiet	600 °C - von 3 bis 10 Minuten Feuereinwirkung.
Beginn eines Flächenbrandes	Der Hauptbrenner wird nach 10 Minuten der Prüfung gezündet und die Feuerquelle auf 1,65 m ausgefahren. Nach 12 Minuten sollte die Temperatur auf mindestens 800 °C erhöht werden.
T_{min} von TCs innerhalb der verschlingenden Region	800 °C - ab 12 Min. bis zur Freisetzung von Wasserstoff über TPRD(s)
Dauer der Prüfung	Die Prüfung wird fortgesetzt, bis das System durch einen TPRD entlüftet wird und der Druck auf weniger als 1 MPa fällt. Die Entlüftung muss kontinuierlich (ohne Unterbrechung) erfolgen, und ein Speichersystem darf nicht brechen. Eine zusätzliche Freisetzung durch eine Leckage (ohne Freisetzung durch eine TPRD), die zu einer Flamme mit einer Länge von mehr als 0,5 m über den Umfang der angelegten Flamme hinausführt, darf nicht auftreten.

Tabelle 5. Position eines Containers über dem Feuer [8]

Länge des Containers	Anzahl der TPRDs	Position eines Containers
≤1.65 m	1	Horizontal; mittig über der Feuerquelle
>1.65 m	1 PRD an einem Ende eines Containers	Horizontal; oberhalb der Feuerquelle, die am gegenüberliegenden Ende eines Behälters beginnt
>1.65 m	>1 PRD über die gesamte Länge eines Containers	Horizontal; mittig über dem Brandherd, dessen Mittelpunkt sich in der Mitte zwischen den PRDs befindet, die durch den größten horizontalen Abstand getrennt sind

Tabelle 6. Protokolle für den Lagerfeuertest, wie in GTR [8] angegeben

	Örtlich begrenztes Brandgebiet	Zeitspanne, min	Verschlingender Brandbereich (außerhalb des lokalisierten Brandbereichs)
Aktion	Brenner zünden	0-1	Kein Brennerbetrieb
T_{min}	Keine Angaben	-	Keine Angaben
T_{max}	<900°C	-	Keine Angaben
Aktion	Erhöhen Sie die Temperatur und stabilisieren Sie das Feuer für den Beginn der lokalen Brandeinwirkung	1-3	Kein Brennerbetrieb
T_{min}		-	Keine Angaben
T_{max}		-	Keine Angaben

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

	> 300 °C <900°C		
Aktion T_{min} T_{max}	Örtlich begrenzte Brandgefahr hält an 1-minütiger gleitender Durchschnitt > 600 °C 1-minütiger gleitender Durchschnitt <900 °C	3-10	Kein Brennerbetrieb Keine Angaben Keine Angaben
Aktion T_{min} T_{max}	Temperatur erhöhen 1-minütiger gleitender Durchschnitt >600 °C 1-minütiger gleitender Durchschnitt <1100 °C	10-11	Hauptbrenner nach 10 Minuten gezündet Keine Angaben Keine Angaben
Aktion T_{min} T_{max}	Erhöhen Sie die Temperatur und stabilisieren Sie das Feuer für den Beginn der Verschlingung des Feuers 1-minütiger gleitender Durchschnitt >600 °C 1-minütiger gleitender Durchschnitt <1100 °C	11-12	Erhöhen Sie die Temperatur und stabilisieren Sie das Feuer für den Beginn der Verschlingung des Feuers > 300°C <1100°C
Aktion T_{min} T_{max}	Verschlingendes Feuer setzt sich fort 1-minütiger gleitender Durchschnitt > 800 °C 1-minütiger gleitender Durchschnitt <1100 °C	12 - Ende der Prüfung	Verschlingendes Feuer setzt sich fort 1-minütiger gleitender Durchschnitt >800°C 1-minütiger gleitender Durchschnitt <1100 °C

Tabelle 7. Zusammenfassung der Bedingungen für die Prüfung der Feuerverschlingung [8]

Medium im Behälter	Komprimierter Wasserstoff bei 100% des NWP
Länge der Feuerquelle	1.65 m
Anzahl der TCs	Mindestens 3 TCs, die in der Flamme ca. 25 mm unter dem Boden des Behälters hängen
Entfernung zum Brandherd	100 mm

Metallische Abschirmung	Um eine direkte Flammeneinwirkung auf Behälterventile, Armaturen oder PRDs zu verhindern. Metallische Abschirmungen sollten nicht in direktem Kontakt mit Armaturen stehen.
Einteilung der TCs	Thermoelemente können an Stahlwürfeln bis zu 25 mm auf einer Seite
T_{min} von TCs	Innerhalb von 5 Minuten nach dem Anzünden des Feuers sollte die durchschnittliche Flammentemperatur nicht unter 590 °C liegen (bestimmt durch den Durchschnitt der beiden TCs, die die höchsten Temperaturen im Abstand von 60 Sekunden aufzeichnen).
Messungen	Die Temperaturen der TCs und der Behälterdruck sind während der Prüfung alle 30 Sekunden aufzuzeichnen.
Dauer der Prüfung	Bis zur vollständigen Entlüftung des Behälters (Druck fällt unter 0,7 MPa)

5. Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff

LH₂-Tanks können mehr Wasserstoff aufnehmen als GH₂-Tanks: Die volumetrische Kapazität von LH₂-Tanks beträgt 0,070 kg/L im Gegensatz zu 0,030 kg/L bei GH₂-Tanks bei 70 MPa. Allerdings ist für die Verflüssigung eine erhebliche Energiemenge (etwa 30 % der im Wasserstoff enthaltenen Energie) erforderlich. Wasserstoff kann für einen vereinfachten Transport oder eine vereinfachte Lagerung verflüssigt werden. Alle großen Anbieter von Industriegasen verfügen über kryogene Liefertankwagen. LH₂ wird an Wasserstofftankstellen und in Luftraumanwendungen eingesetzt.

Wie Sie vielleicht schon aus früheren Vorlesungen wissen, ist die normale Siedetemperatur von Wasserstoff extrem niedrig: 20,3 K (-253°C). Das Volumenausdehnungsverhältnis von LH₂ zu GH₂ beträgt 848. LH wird bei niedrigen (kryogenen) Temperaturen und bei einem Druck von etwa 0,6 MPa gelagert. Eine angemessene und ausreichende Isolierung der Tanks ist erforderlich, um die Freisetzung von verdunstetem Gas zu verhindern. Die Kosten der für LH₂-Lagertanks geeigneten Materialien sowie die Volumina und Gewichte der Tanks sind wesentlich höher als die für GH₂.

Der LH₂-Lagertank ist ein doppelwandiger, vakuumisolierter Dewar-Behälter aus einer leichten Stahllegierung. Es gibt keine Permeation, da der doppelwandige Tank das Vakuum zwischen den Wänden aufrechterhält. Die LH₂-Lagerung stellt eine große Herausforderung dar. Der inhärente Wärmeeintrag aus der Umgebung kann zur Erwärmung und zum Sieden von LH₂ innerhalb des Tanks führen. Wenn der Druck im Lagerbehälter konstant bleibt, werden die Dämpfe, die beim Sieden von LH entstehen, als Boil-off bezeichnet. Diese Dämpfe können durch Entlüftung freigesetzt werden. Das Abdampfen (Verdampfen von LH₂) kann durch die folgenden Faktoren verursacht werden:

- *Umwandlung von ortho- in para-Wasserstoff: Die Umwandlung von ortho- in para-Wasserstoff ist eine exotherme Reaktion. Wird der nicht umgewandelte normale*

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Wasserstoff in einen Speicherbehälter gegeben, wird die Umwandlungswärme im Behälter freigesetzt, was zur Verdampfung der Flüssigkeit führt.

- *Restwärmeverluste*: Die Wärmeverluste sind proportional zum Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Lagerbehälters. Die Form des kryogenen Behälters sollte kugelförmig sein, da sie das geringste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufweist. Eine der Hauptursachen für Wärmelecks in kryogenen Lagern sind die Stützstreben im Behälter.
- *Schwappen*: eine Bewegung von LH₂ in einem Schiff aufgrund von Beschleunigung oder Abbremsung, die während des Transports mit Tankschiffen auftritt. Ein Teil der Aufprallenergie der Flüssigkeit auf das Schiff wird in Wärmeenergie umgewandelt.
- *Flashing*: tritt auf, wenn LH₂ unter hohem Druck von Lastwagen und Waggons in einen Niederdruckbehälter umgefüllt wird.

Die Hauptkomponenten des LH₂-Bordtanks sind in Abbildung 11 dargestellt. Sie umfassen:

- LH₂-Lagerbehälter,
- Absperrvorrichtungen,
- Ein Boil-off-System,
- Druckentlastungsvorrichtungen (PRDs),
- Die Verbindungsrohre (falls vorhanden) und Armaturen zwischen den oben genannten Komponenten.

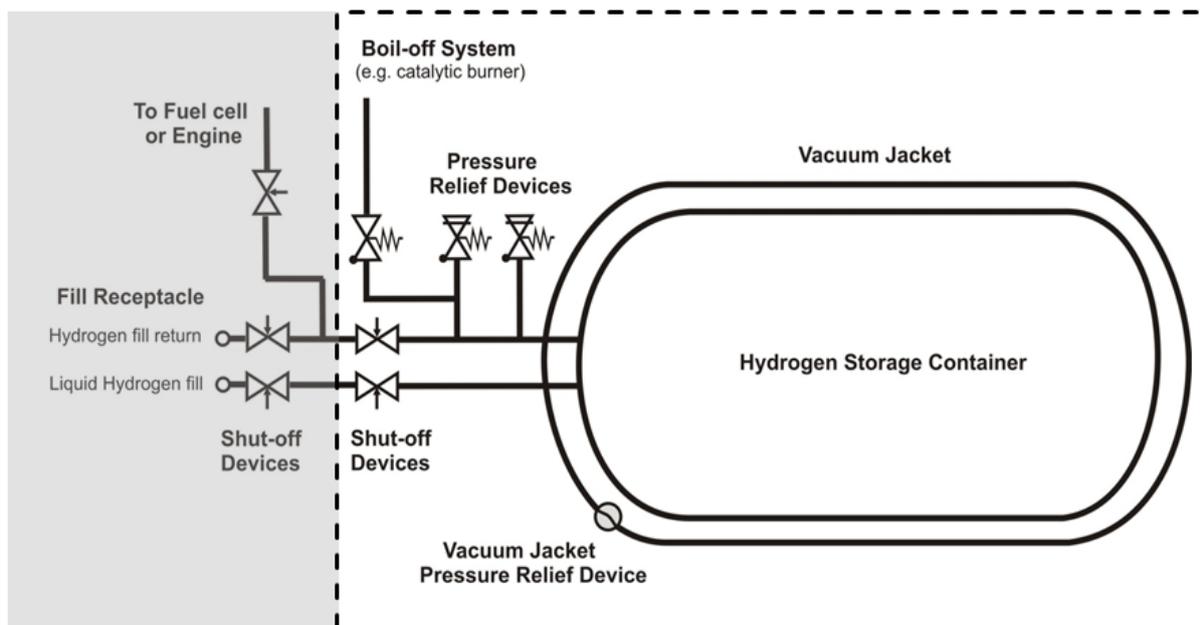


Abbildung 11. Eine schematische Darstellung des LH-Speichersystems aus Ref. [17]₂

Im Folgenden werden einige Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit der Lagerung von LH₂ erörtert:

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

1. Verlust des LH₂-Einschlusses. Eine Beschädigung der Tankaußenwände kann zu einer Unterbrechung des Vakuums führen, was eine Erwärmung und einen anschließenden Druckanstieg im Inneren des Behälters zur Folge hat. Dies sollte nach Möglichkeit vermieden werden.
2. Bildung von sauerstoffangereicherten Atmosphären. Die kondensierte Luft kann in der Nähe der LH₂-Lagerung sauerstoffangereicherte Atmosphären bilden. Die durch kondensierte Luft und LH₂ gebildeten festen Ablagerungen könnten mit Sauerstoff angereichert sein. Dies birgt die Gefahr einer Explosion, wenn der Außenwandtank beschädigt wird. Dieser Mechanismus wird als möglicher Grund für eine starke sekundäre Explosion angesehen, die bei groß angelegten LH₂-Freisetzungsexperimenten im HSL aufgetreten ist [18].
3. Das Boil-Off. Es ist besorgniserregend, wenn Fahrzeuge für längere Zeit geparkt werden, da ein Druckaufbau möglich ist, bis sich die Boil-Off-Ventile öffnen.
4. Eisbildung. Niedrige Temperaturen können zu Eisbildung an den Lagerelementen (z. B. Ventile, Dewars) führen, was zu einem übermäßigen Außendruck und einem möglichen Bruch des Behälters führen kann.

Im Falle eines LH₂-Lecks oder -Überlaufs bildet sich eine Wasserstoffwolke. Diese Wolke kann je nach Gelände und Wetterbedingungen horizontal über eine gewisse Entfernung oder sogar nach unten fließen. Die Entzündung der LH₂-Dampfwolke ist möglich. Bei kürzlich durchgeführten Experimenten am HSL (Vereinigtes Königreich) wurde beispielsweise festgestellt, dass es bei 10 der 14 Versuche zu einer Entzündung kam [19].

Bei der kryokomprimierten Speicherung wird Wasserstoff bei kryogenen Temperaturen in einem Behälter gespeichert, der unter Druck gesetzt werden kann (z. B. auf 35 MPa), im Gegensatz zu den derzeitigen LH₂-Behältern, die bei nahezu Umgebungsdruck arbeiten. Es kann flüssiger Wasserstoff oder kalter komprimierter Wasserstoff gespeichert werden. Diese Technologie, die sich noch im FuE-Stadium befindet, wurde vom Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) und der BMW Group entwickelt. Sie hat die folgenden Vorteile:

- höhere Wasserstoffdichte im Vergleich zu LH- und GH-Speicheroptionen;²²
- mögliche Verbesserung von Gewicht, Volumen und Gesamtkosten von Tanks;
- deutlich geringere theoretische Energie des kryogenen Wasserstoffs in Verbindung mit dem Tankraptor;
- geringere Verdampfungsverluste als Flüssigwasserstofftanks und sind viel leichter als Metallhydride.

6. Feste Speicherung von Wasserstoff

In der Einführungsvorlesung wurde hervorgehoben, dass Wasserstoff auch chemisch oder physikalisch in bestimmten Materialien gespeichert werden kann (Tabelle 8). Es sind mehrere

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Mechanismen für die Speicherung von Wasserstoff in Materialien bekannt: Absorption, Adsorption oder chemische Reaktion. Diese Technologie, die sich derzeit in der Forschungs- und Entwicklungsphase befindet, erfordert keine hohen Drücke oder niedrigen Temperaturen. Im Gegensatz zu den Speicheroptionen cGH_2 und LH_2 kann es nur dann zu einem unbeabsichtigten Verlust des Einschlusses kommen, wenn die Materialien erhitzt werden, was zu einer Freisetzung von Wasserstoff führt [20].

Tabelle 8. Eine Reihe von Materialien, die für die Speicherung von Wasserstoff in Festkörpern verwendet werden

Kohlenstoff und Materialien mit großer Oberfläche	Chemische Hydride (Hydrolyse)	Wiederaufladbare Hydride	Chemische Hydride (thermische Zersetzung)
<ul style="list-style-type: none"> • Aktivkohle • Nanoröhren und Nanofasern aus Graphit • Buckyballs • Zeolithe • Metallorganische Gerüste (metal organic frameworks, MOF) • Clathrathydrate 	<ul style="list-style-type: none"> • Einkapseltes Natriumhydrid (NaH) • Lithium, Calcium-Magnesium-Hydride • Komplexe Hydride $LiAlH_4$; $NaAlH_4$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Legierungen und intermetallische Verbindungen • Komplexe Verbindungen • Nanokristalle 	<ul style="list-style-type: none"> • Aluminiumhydrid • Ammoniak-Borozan

Wie Sie sehen können, gibt es viele Möglichkeiten: wiederaufladbare Hydride, chemische Hydride, Kohlenstoff und andere Materialien mit großer Oberfläche (high surface area, HSA). Die am weitesten entwickelte Option sind Metallhydride (Potenzial für > 8 Gew.-% H_2 und > 90 kg/m^3 Wasserstoffspeicherkapazität bei 10-60 bar). Die mit Feststoffspeichern verbundenen Gefahren und Sicherheitsprobleme werden im Folgenden erläutert:

- Pyrophore Stoffe: können an der Luft spontan reagieren (heftige Reaktion, Erhitzung, Entzündung).
- Stabilität: Viele Hydride oxidieren oder reagieren heftig mit Wasser.
- Toxizität: z. B. sind Metallhydride für den Menschen giftig.
- Wärmemanagement: Kühlung ist erforderlich, da die Materialien bei der Aufnahme von Wasserstoff Wärme abgeben.
- Gefahr von Staubwolkenexplosionen: auch bei nicht-pyrophoren Verbindungen.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Es gibt auch einige technische und andere Probleme wie: Gewicht, niedrigere Desorptionstemperaturen, Wiederaufladezeit und -druck, hohe Kosten, zyklische Lebensdauer, Behälterkompatibilität und Optimierung.

7. 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 [21, 22] 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 Wärmefreisetzungsrates (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 $L \times B \times H = 4,5 \times 1,8 \times 0,8$ 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 Fahrzeuginnenraum befinden, hätte ihre erfolgreiche Flucht oder Rettung also innerhalb dieser kurzen Zeitspanne erfolgen müssen [21].

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 [23]. 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) [23]. 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 [21].

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

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) [21].

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 [21]. Auch ein Auto könnte nach den von Weyandt [22] 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 [23, 24]. Dieser neue Ansatz wird in der Vorlesung über Wasserstoffdeflagrationen, Detonationen und Druckwellen diskutiert.

7.1 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. So ist beispielsweise die Feuerbeständigkeit von Wasserstofftanks des Typs IV 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 TPRD zu groß (10 bis 15 m), und die Gefahrendistanz für die Öffentlichkeit könnte etwa 50 m betragen [25]. Dies macht eine Selbst-Evakuierung oder jegliche Rettungsmaßnahmen an einem Unfallort extrem schwierig oder sogar unmöglich.

Die von Ruban et al. durchgeführte Arbeit konzentrierte sich auf die Auswirkungen eines Brandes auf Wasserstoffspeicherbehälter aus Verbundwerkstoff des Typs IV, die üblicherweise in BZ-Fahrzeugen eingebaut sind [26]. Ziel dieser Studie war es, das Verhalten eines ungeschützten Verbundstoffbehälters bei einem Brandangriff zu untersuchen, um einen geeigneten Schutz für ihn zu entwickeln und die Länge einer möglichen Wasserstoffflamme zu reduzieren [26]. Es wurde eine Reihe von Tests an einer 36-Liter-Flasche bei einem Druck von 70 MPa durchgeführt. Die Zeitspanne von der Brandeinwirkung bis zum Bersten dieses Zylinders (d. h. die Berstverzögerung) wurde gemessen. Die Auswirkungen der Brandart (lokal

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

oder global) und des Drucks im Tank während der Exposition wurden untersucht. Man kam zu dem Schluss, dass im Fall des untersuchten Zylinders ohne Wärmeschutz der Öffnungsdurchmesser um den Faktor 10 im Vergleich zu den derzeitigen Praktiken verringert werden könnte, wodurch die Flammenlänge und folglich der Sicherheitsabstand um denselben Faktor 10 verringert werden könnte [26]. In der Arbeit wurde die Beziehung zwischen den Konstruktionen des TPRD, d. h. dem verringerten Durchmesser und dem Wärmewiderstand des Tanks, bewertet.

Gambone und Wong [27] und anschließend Webster [28] untersuchten verschiedene Wärmeschutztechniken für Verbundtanks. Zu den getesteten Lösungen gehörten das Aufsprühen von keramischen Isoliermaterialien auf die Außenfläche, eine Umhüllung mit einer Keramikmatte, eine Schutzkapselung, verschiedene intumeszierende Anstriche usw. Die Arbeiten [27, 28] zielten nicht darauf ab, die gesamte Feuerbeständigkeit der Tanks zu analysieren, obwohl Webster eine Branddauer von 30 Minuten erreichte, ohne dass der thermisch geschützte Tank in Brand geriet [28]. Die thermische Isolierung kann nicht nur die Feuerbeständigkeit erhöhen, sondern auch einen zusätzlichen Aufprallschutz bieten. Dies wiederum könnte es den Konstrukteuren von Tanks ermöglichen, die Menge der benötigten verstärkenden Verbundwerkstoffe zu verringern, was Kosten und Gewicht der Lagersysteme reduzieren könnte [27].

7.2 Sicherheitsstrategien für inhärent sichere Hochdruck-Wasserstoffspeicherung

Die Verbesserung der *Feuerbeständigkeit* von Wasserstoffspeichern war das Thema der Forschung an der Universität Ulster im HySAFER-Zentrum. Die Idee war, die Feuerbeständigkeit von Wasserstofftanks aus Verbundwerkstoffen durch Auftragen einer *intumeszierenden Beschichtung* zu verbessern. Die Intumeszenz ist eine vielseitige Methode, um Materialien mit einer Reaktion und Widerstandsfähigkeit gegen Feuer auszustatten. Wenn das intumeszierende Material über eine kritische Temperatur hinaus erhitzt wird, beginnt es zu quellen und sich auszudehnen, wobei es eine Isolierschicht bildet und die Wärme- und Massenübertragung begrenzt. Eine intumeszierende Farbe/Beschichtung ist ein Mehrkomponentensystem, das im Wesentlichen aus *einem Verkohlungsbildner* (z. B. Pentaerythrit), einer sauren Komponente (z. B. Ammoniumpolyphosphat) und einem *Schaumbildner/Treibmittel* (z. B. Melamin) besteht. Experimentelle Arbeiten, die im Rahmen eines von Ulster geleiteten Projekts durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass bereits eine Schicht eines intumeszierenden Anstrichs (im Bereich von 7-20 mm), der auf einen Tank des Typs IV aufgetragen wird, dessen Feuerbeständigkeit von einigen Minuten auf bis zu 2 Stunden erhöht. Weitere und fortschrittlichere Forschungsarbeiten wurden durchgeführt, um Sicherheitstechnologien zu entwickeln, die ein Bersten des Tanks im Brandfall ausschließen und die in dieser Lektion beschrieben werden.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Wie bereits erwähnt, erfordern viele Anwendungen, bei denen Wasserstoff als Energieträger eingesetzt wird, seine Speicherung in gasförmigem Zustand bei einem Druck von bis zu 100 MPa. Aufgrund dieser hohen Drücke können die erforderlichen Gefahrenabstände recht groß sein. Um die Kosten für die erforderlichen Systeme und Infrastrukturen zu senken, müssen daher innovative technische Systeme entwickelt werden, mit denen diese Abstände sowohl bei der Freisetzung von nicht entzündetem Wasserstoff als auch bei Düsenbränden sicher verringert werden können. So sollte ein korrekt ausgelegter und installierter PRD einen Stichflammenbrand mit der kürzest möglichen Flammenlänge oder, im Falle einer nicht gezündeten Freisetzung, eine brennbare Wolke mit den geringsten Abmessungen erzeugen. Um dies zu erreichen, wird eine ebene Düsenströmung als realistisches Szenario für die Untersuchung von Leckagen aus Rissen, Armaturen, Verbindungen usw. von Hochdruckgeräten betrachtet. Die Ergebnisse der CFD-Studie, die an der Universität Ulster (HySAFER) durchgeführt wurde, zeigen, dass die Verringerung der Gefährdungsabstände mit TPRDs mit ebenen *Düsen* möglich ist [29]. Bei der Betrachtung von Wasserstoffstrahlen, die aus ebenen Düsen austreten, fehlt es an experimentellen Daten. Das von Makarov und Molkov [29] vorgestellte Modell diente der numerischen Vorhersage des Verhaltens und der Struktur von stark unterexpandierten Wasserstoffstrahlen, die aus Runddüsen und Flachdüsen mit unterschiedlichen Seitenverhältnissen (aspect ratios, ARs) austreten [29]. Dies ermöglichte das Verständnis des Abklingens der Wasserstoffkonzentration und die Vorhersage, an welchem Punkt die Wasserstoffkonzentration in der Luft unter die LFL von 4 Vol.-% fällt. Im Rahmen dieser Studie wurden die Simulationen an nicht reagierenden, unterexpandierten Wasserstoffstrahlen durchgeführt, die aus einem Hochdruck-Wasserstoffspeicher bei einem Druck von 400 bar aus drei verschiedenen Düsen - Runddüse mit einem Innendurchmesser von 1 mm, Flachdüse mit $AR = 5,0$ und Flachdüse mit $AR = 12,8$ - austreten, wobei alle Düsen die gleiche Querschnittsfläche haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die daraus resultierenden Unterschiede in der Struktur der erzeugten Strahlen untersucht. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen ergaben, dass die längste brennbare Hülle von der Runddüse erzeugt wurde und etwa 4,1 m stromabwärts reichte. Die Flachdüsenstrahlen erzeugten dagegen deutlich kürzere zündfähige Hüllkurven: Die Flachdüse mit $AR = 5,0$ erreichte 2,8 m stromabwärts und die Flachdüse mit $AR = 12,8$ erreichte 2,3 m stromabwärts. Für $AR = 12,8$ verkürzte sich der entflammbare Bereich um das 1,8-fache im Vergleich zu einer runden Düse mit $AR = 1$ (Abbildung 12). Wasserstoffstrahlbrände wurden von Mogi und Horiguchi unter Verwendung des oben beschriebenen Versuchsaufbaus untersucht [30]; der kürzeste Strahlbrand - 1 m - wurde wiederum von der Flachdüse mit $AR=12,8$ erzeugt, während die Runddüse einen Strahlbrand von etwa 2,0 m Länge ergab.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

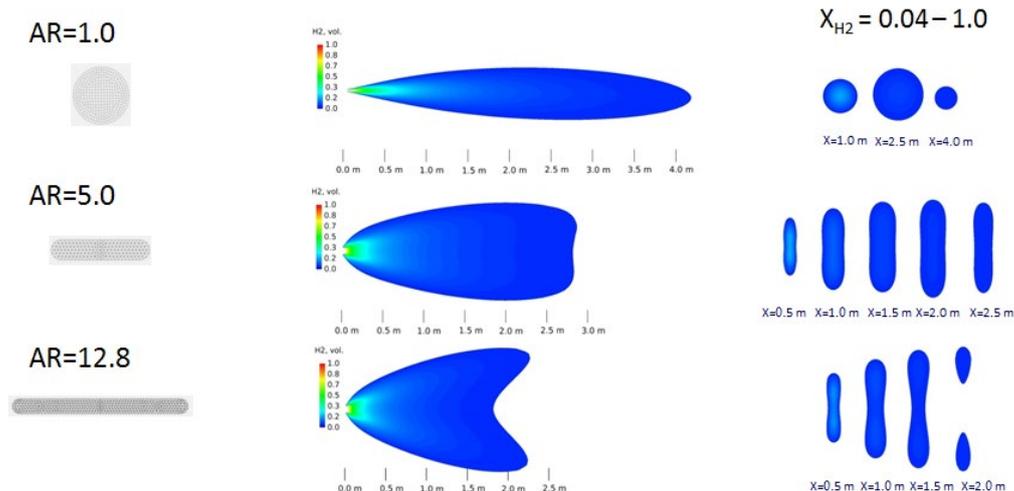


Abbildung 12. Verteilung des Wasserstoffvolumenanteils (Bereich 0,04 - 1,0) entlang der Nebenachse für runde und ebene Düsen [29].

7.3 Potenzielle Gefahren und Sicherheitsprobleme im Zusammenhang mit KH_2 : Zusammenfassung

Zu den potenziellen Gefahren, die mit der Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff an Bord verbunden sind, 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 [31].
- 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).

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

- 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.
- 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.

8. Auslauf-statt-Bruch 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 im Brandfall, d. h. die Feuerwiderstandsfähigkeit (fire resistance rating, FRR), etwa 50 Minuten beträgt [34]. Diese geforderte FRR ist nicht vergleichbar mit der derzeit in Versuchen beobachteten FRR = 4-6 min.

Die LNB-Sicherheitstechnologie (leak-no-burst) für einen explosionsfreien Brandschutztank löst dieses offene Sicherheitsproblem und erfordert keine TPRD, wodurch der Tank TPRD-frei ist [35]. Diese Technologie bietet ein HPV-Risiko, das unter dem von Fahrzeugen mit fossilen Brennstoffen liegt. Die TPRD-freie Tankstruktur umfasst alle Elemente eines gewöhnlichen Lagertanks, mit Ausnahme der Wärmeschutzschicht (thermal protection layer, TPL), die einen Teil der Verbundstoffumhüllung des Tanks ersetzt und entweder tragend oder nicht tragend sein kann. Auch die TPRD könnte bei Bedarf integriert werden, allerdings mit einem wesentlich kleineren Stützendurchmesser. Das Konzept funktioniert so, dass eine bestimmte

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Kombination der vorgegebenen Eigenschaften und Dicken der primären/ursprünglichen Verbundstoffschicht und der TPL die Integrität des Tanks im Brandfall gewährleistet, während die Wärmeübertragung ein wasserstoffdichtes Schmelzen der Auskleidung und somit eine Wasserstofffreisetzung in Form von Mikrolecks durch die Verbundstoffwand bewirkt. Die Mikrolecks brennen entweder in winzigen unsichtbaren Flammen oder zerfallen unterhalb der unteren Entflammbarkeitsgrenze. Die Prototypen wurden in Ulster entwickelt, hergestellt und in den USA unter den Bedingungen von Dauerbrand und Feuerlöschung getestet. Alle getesteten TPRD-losen Tankprototypen begannen innerhalb von 10 Minuten, d. h. innerhalb der regulierten Dauer des lokal begrenzten Teils des Feuertests, undicht zu werden, und der Wasserstoff wurde sicher bis zum Atmosphärendruck aus dem Tank freigesetzt.

Abbildung 13 zeigt das Verhalten des "ursprünglichen" Tanks bei einem Brand (links) und das Verhalten des LNB-Tanks (TPRD-los, explosionsfrei bei einem Brand) (rechts).

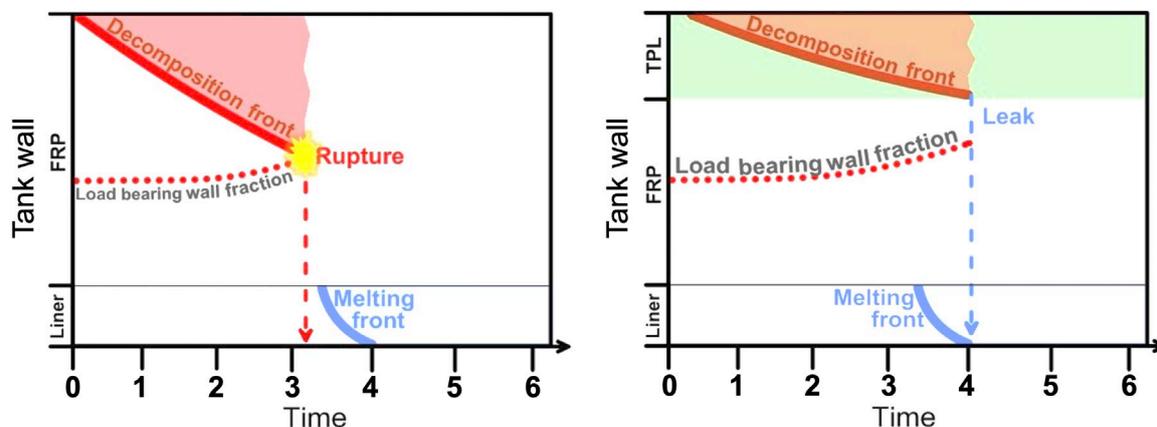


Abbildung 13. Schematische Dynamik der Leistung eines Verbundtanks im Brandfall: Original-Tank (links) und TPRD-loser Tank (rechts).

Der Tank verfügt über eine Auskleidung, die das Eindringen von Wasserstoff auf das vorgeschriebene Maß begrenzt, sowie über das tragende faserverstärkte Polymer (fibre reinforced polymer, FRP). Bei einem Brand zersetzt sich das Harz, das die Fasern in einem Verbundwerkstoff verbindet, thermisch, und diese Zersetzung schreitet von den äußeren Schichten des Tanks nach innen fort (in Abbildung 13 als "Zersetzungsfront" dargestellt). Hinter der Zersetzungsfront lockern sich die Fasern und können so der Wasserstoffdruckbelastung nicht mehr standhalten. Der Wasserstoffdruck im Inneren des Tanks wächst mit der Zeit aufgrund der Wärmeübertragung vom Feuer durch die Wand. Durch diesen Prozess vergrößert sich der Anteil der Wanddicke, der ausreicht, um die als "tragende Dicke" bezeichnete Drucklast zu halten. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Zersetzungsfront mit dem tragenden Wandanteil in Berührung kommt (Schnittpunkt der Linien "Zersetzungsfront" und "Tragende Dicke" in Abbildung 13, links), kommt es zum Bruch. Der Unterschied der "TPRD-losen" Tankkonstruktion im Vergleich zum Originaltank besteht in der Verwendung von mindestens zwei Verbundstoffen mit unterschiedlichen thermischen Eigenschaften. Der in Abbildung 13 als "TPL" bezeichnete äußere Verbundstoff hat eine geringere

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Wärmeleitfähigkeit, während der als "FRP" bezeichnete innere Teil der Verbundstoffwand eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die thermischen Parameter von Liner, TPL und FRP sowie deren Dicke werden so gewählt, dass der Liner schmilzt, bevor die Zersetzungsfront des Harzes den aktuell tragenden Teil der Wanddicke erreicht. Sobald die Auskleidung geschmolzen ist, beginnt der Wasserstoff sicher als unbedeutendes Leck durch die Tankwand zu entweichen, und der Innendruck nimmt ab, bevor die Verbundwand ihre Tragfähigkeit verliert.

Neben dem Wegfall des Tankbruchs bei einem Brand, der mit einer für die Öffentlichkeit unannehmbaren Druckwelle, einem Feuerball und Projektilen verbunden ist, schließt die Technologie lange Strahlenbrände von TPRD und das Phänomen der Druckspitze in garagenähnlichen Umschließungen aus, das nur für Wasserstoff aufgrund seines geringsten Molekulargewichts charakteristisch ist. Die Technologie basiert auf dem IP von Ulster "Composite vessel for hydrogen storage" (Europäische Patentanmeldung Nr. 18706224.5, 5. September 2019). Dabei handelt es sich nicht um eine Sicherheitstechnologie zur einfachen Erhöhung der Feuerwiderstandsfähigkeit eines Verbundtanks, sondern um eine bahnbrechende innovative technische Strategie, die ein noch nie dagewesenes Maß an Sicherheit bei der Wasserstoffspeicherung ermöglicht.

Diese validierte Sicherheitstechnologie verfügt über ein großes kommerzielles Potenzial für die Wasserstoffspeicherung an Bord von Kraftfahrzeugen, im Schienenverkehr, in der Schifffahrt und in der Luft- und Raumfahrt sowie für die stationäre Speicherung im Falle von Brennstoffzellen für die Wärme- und Stromerzeugung in Privathaushalten und in der Industrie usw. Die Technologie trägt den Bedenken von Feuerwehr und Rettungsdiensten Rechnung, insbesondere in engen Räumen wie Tunneln, in denen die Druckwelle praktisch nicht abklingt und sich der Feuerball mit unannehmbare hoher Geschwindigkeit ausbreitet.

9. 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.

9.1 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

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

9.2 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).

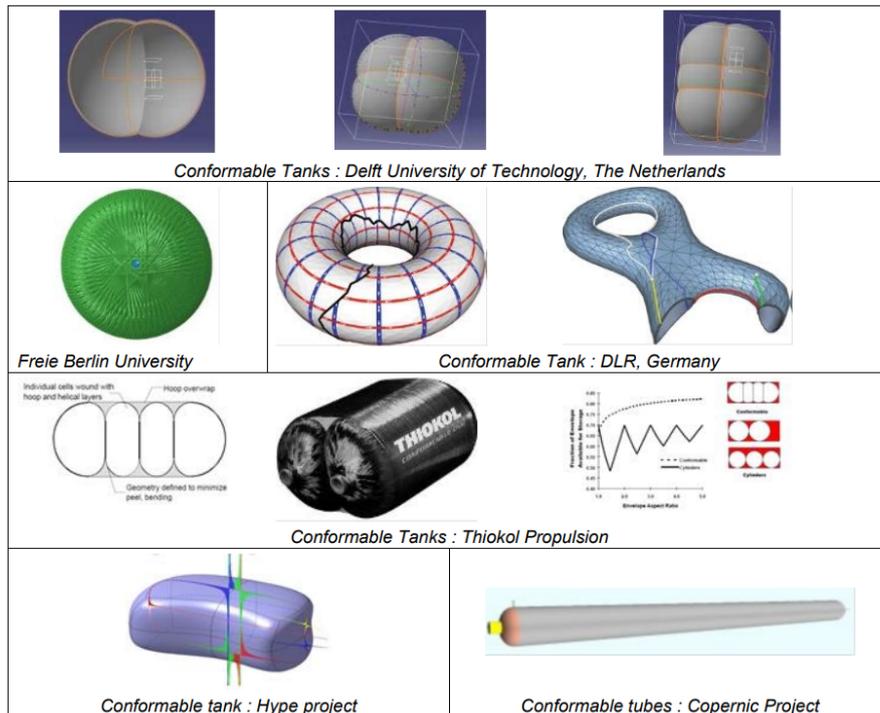


Abbildung 14. Beispiele für neue H-Tank-Geometrien²

9.3 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 Erwartungen der Kunden in Bezug auf 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 nutzen zu können (Abbildung 15). Dazu gehören "kastenförmige" Tanks. Andererseits soll die Reichweite der Fahrzeuge durch die Nutzung des verlorenen Raums erhöht werden.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

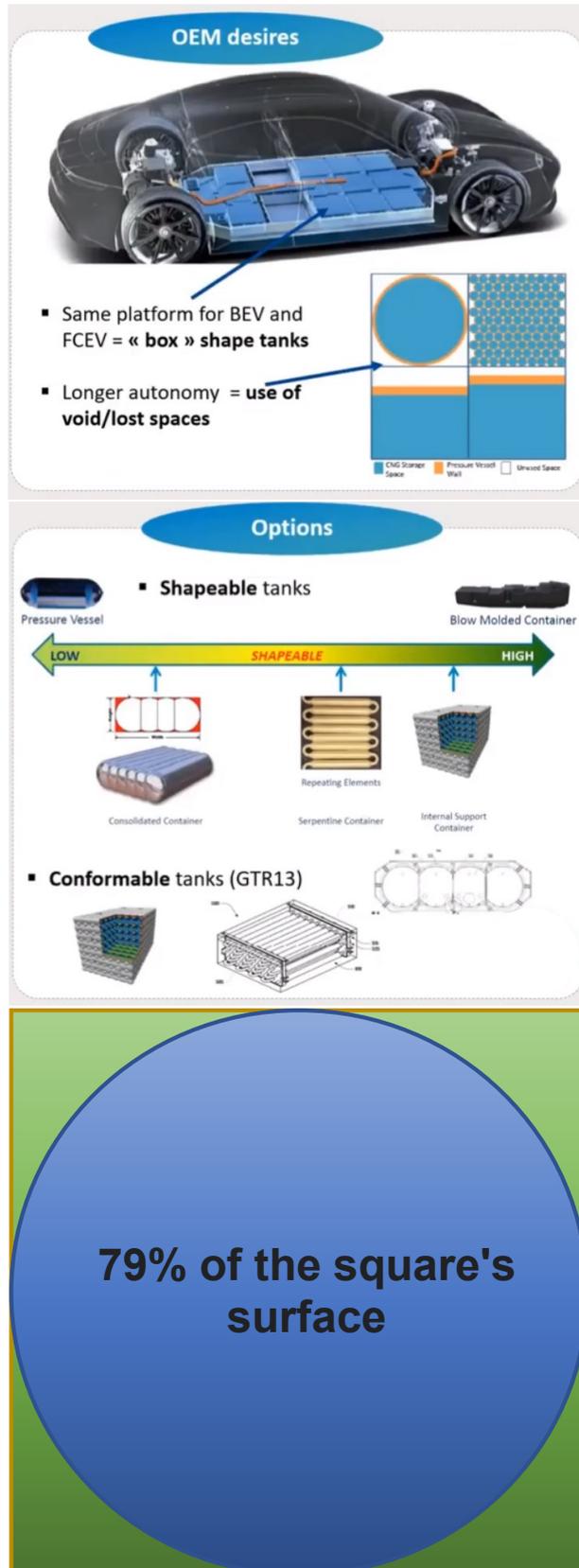


Abbildung 15 Neuer Trend bei der Integration von Druckspeichersystemen und Geometrien
 Abbildung 16 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Drucktanks, die für alternative Wasserstoffspeichersysteme verwendet werden können, die in Batterie-Bauräume integriert

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".

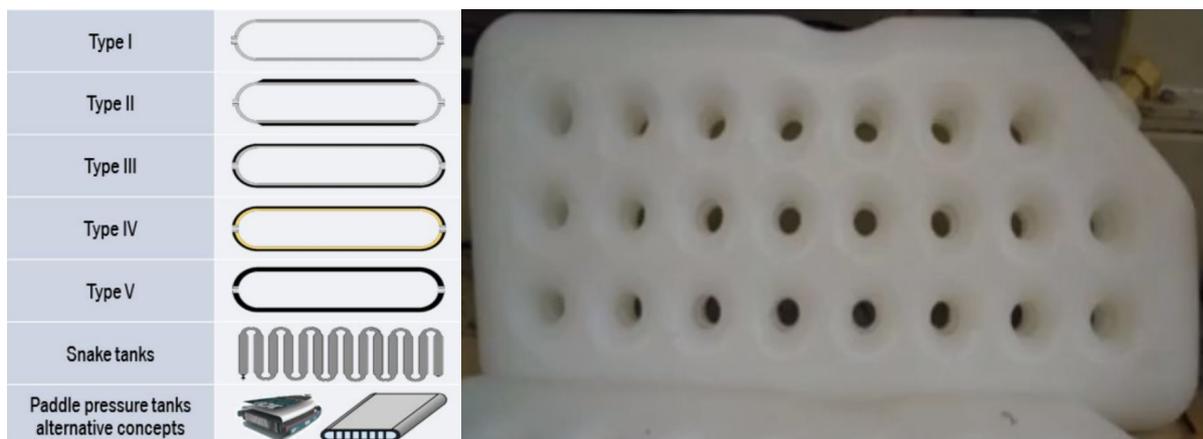


Abbildung 16 Klassische und alternative Tanks und alternative Auskleidungen, hergestellt von RAIGI

10. 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.

10.1 Abblasen der Dynamik von Lagertanks

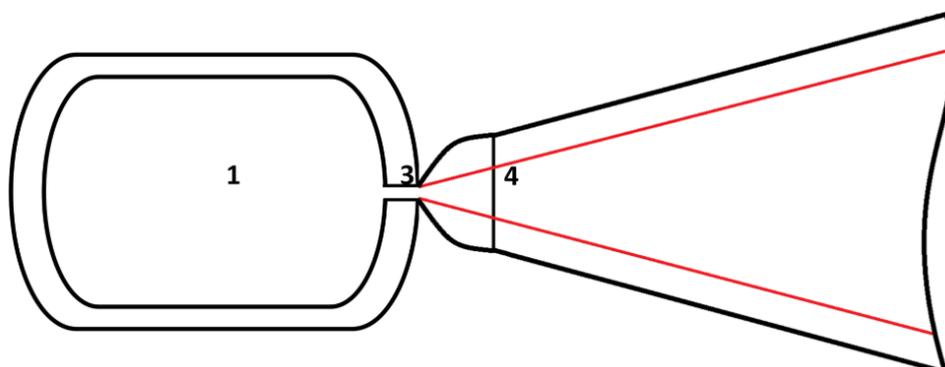


Abbildung 17. Schematische Darstellung des expandierten (rote Linien) und des unterexpandierten (schwarze Linien) Strahls.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

1 - Behälter (Hochdruckgefäß), 3 - Ausgang der Düse bzw. Blende (fiktiver Eingang), 4 - fiktiver Ausgang der Düse bzw. Blende (wobei Druck und Geschwindigkeit gleich der Umgebungsgeschwindigkeit bzw. der lokalen Schallgeschwindigkeit sind).

Wie in Abbildung 17 angenommen, ist die Strömungsgeschwindigkeit im Speicherbehälter (1) gleich Null. Die Strömungsparameter am tatsächlichen Düsenaustritt - wie (3). Für Schall- und Überschallströmungen sind die Parameter am Düsenaustritt (3) diejenigen für eine gedrosselte Strömung, und daher ist die Düsenaustrittsgeschwindigkeit gleich der lokalen Schallgeschwindigkeit (Machzahl $M = 1$). Die fiktive Düse liegt zwischen dem tatsächlichen Düsenaustritt (3) und dem fiktiven Düsenaustritt (4). Am fiktiven Düsenaustritt (4) entsprechen die Strahlparameter einem vollständig expandierten Strahl mit einem Druck, der dem Umgebungsdruck entspricht, und einer gleichmäßigen Strömungsgeschwindigkeit, die der lokalen Schallgeschwindigkeit entspricht. Man beachte, dass die Reibungsverluste zwischen Düsenaustritt und -austritt über die Länge des Strömungsweges im folgenden Modell vernachlässigt werden. Andernfalls müssen die Reibungsverluste berücksichtigt werden.

10.1.1 Adiabatisches Modell

Das adiabatische Abblasmodell basiert auf der Annahme einer schnellen Freisetzung aus einem Hochdruckreservoir und vernachlässigbaren Wärmeübertragungseffekten auf die freigesetzte Wasserstofftemperatur. Es basiert auf dem Modell für expandierte und unterexpandierte Strahlparameter von Molkov [25], das die Parameter in einem expandierten und unterexpandierten Strahl durch die charakteristischen Stadien seiner Entwicklung beschreibt - im Reservoir (1), in der Düse oder Öffnung (3) und im effektiven Düsendurchmesser (4).

10.1.2 Isothermisches Modell

Das isotherme Abblasen eines Speichertanks beruht auf der Annahme einer relativ langen Freisetzung aus einem Hochdruckspeicher, so dass die Wärmeübertragung die Temperatur des ausströmenden Wasserstoffs erheblich verändert.

Das Phänomen wurde experimentell beobachtet und in Schefer et al. [37] beschrieben, wo die Wasserstofftemperatur im Inneren des Speichers zunächst auf etwa $T = -45\text{ °C}$ abfiel und sich dann während einer 8-minütigen Freisetzung aus einem 414-bar-Speicher mit einer Gesamtleitungslänge von 11 m auf $T \approx -35\text{ °C}$ erholte.

Das Verfahren basiert auf dem Modell für expandierte und unterexpandierte Strahlparameter (Molkov [25]), das Parameter in einem expandierten und unterexpandierten Strahl durch die charakteristischen Stadien seiner Entwicklung - im Reservoir (1), in der Düse oder Öffnung (3) und im effektiven Düsendurchmesser (4) - beschreibt.

Sowohl im adiabatischen als auch im isothermen Modell wird das Modell der unterexpandierten Strahlparameter aus der Abel-Noble-Zustandsgleichung für Wasserstoff und den Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie abgeleitet. Der nach dem Modell der unterexpandierten Strahlparameter ermittelte ausströmende Massendurchsatz wird so lange

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

integriert, bis das Verhältnis zwischen dem Druck im Behälter, p_1 , und dem Umgebungsdruck, p_4 , den kritischen Wert erreicht, der den verkeilten Strömungsbedingungen in der Blende entspricht:

$$\frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1)$$

Mit Hilfe dieses Tools in e-Laboratory kann nach Abschluss der Berechnung das Diagramm für den Druck p_1 (Y-Achse) gegen die Zeit t (X-Achse) aufgezeichnet werden.

Bei der Verwendung des Werkzeugs für das adiabatische und isotherme Modell des Abblasens von Lagertankdynamik des E-Labors (<https://elab-prod.iket.kit.edu/>) müssen die Benutzer zunächst "Adiabatisches Abblasen eines Lagertanks" oder "Isothermes Abblasen eines Lagertanks" auswählen. Die Eingabeparameter für die beiden Fälle sind in Abbildung 18 dargestellt. Beachten Sie, dass für den Fall des isothermen Abblasens die untere Grenze der Wasserstofftemperatur im Speicher zusätzlich zu anderen Parametern benötigt wird, z. B. Speicherdruck, Temperatur, Speichervolumen, Öffnungsdurchmesser, Umgebungsdruck, Integrationszeit und Anzahl der Zeitschritte für Integrationen.

» Adiabatic blowdown of storage tank

Pressure in reservoir

p_1 20000000 Pa

Temperature in reservoir

T_1 293 K

Tank volume

V_1 0.196 m³

Orifice diameter

d_3 0.0095 m

Ambient pressure

p_4 101325 Pa

Initial guess for integration time

t_{f0} 100 s

Number of time steps for integrations

n 1000

Calculate Reset

» Isothermal blowdown of storage tank

Pressure in reservoir

p_1 20000000 Pa

Temperature in reservoir

T_1 293 K

Tank volume

V_1 0.196 m³

Orifice diameter

d_3 0.0095 m

Ambient pressure

p_4 101325 Pa

Initial guess for integration time

t_{f0} 100 s

Number of time steps for integrations

n 1000

Low limit hydrogen temperature in reservoir

$T_{1,lm}$ 288 K

Calculate Reset

Abbildung 18 Eingangsparameter der adiabatischen und isothermen Abschlämmung des Speichers

Sobald die Eingabeparameter eingegeben sind, wird durch Anklicken der Schaltfläche "Berechnen" eine Tabelle mit Ausgabeparametern erstellt, z. B. Druck, Temperatur, Masse, Dichte im Reservoir, Druck, Dichte, Druck in der Düse, Dichte, Temperatur und

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

Geschwindigkeit in der effektiven Düse, effektiver Düsendurchmesser, Massendurchsatz und erforderliche Abblaszeit. Das Profil des Drucks im Reservoir als Funktion der Zeit kann durch Klicken auf die Schaltfläche "Plot" aufgezeichnet werden, wie in Abbildung 19 dargestellt. Die Daten können auch in eine CSV-Datei exportiert werden.

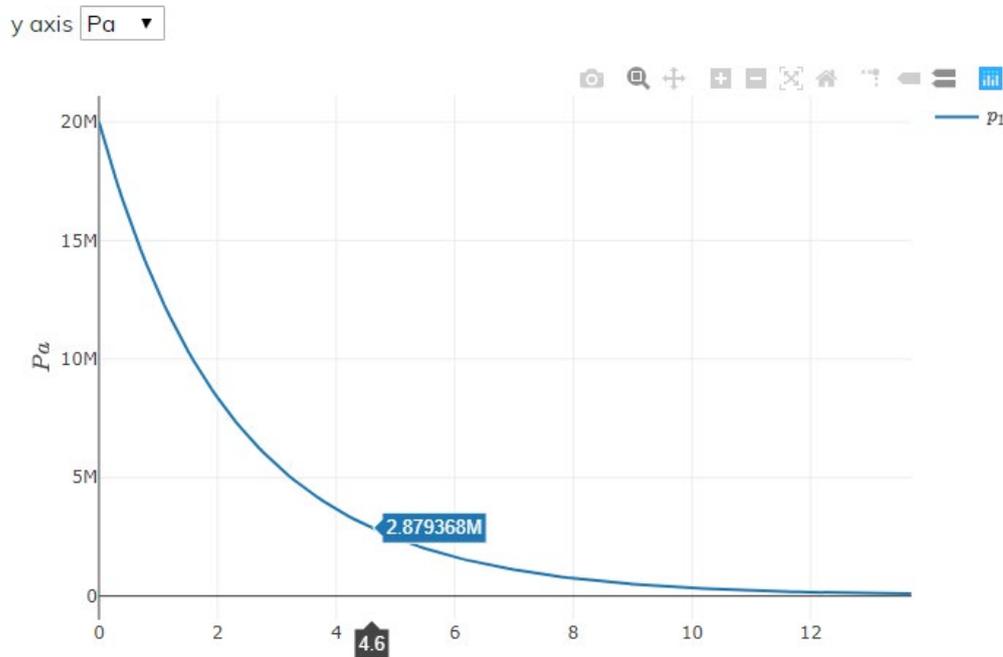


Abbildung 19 Druckprofil im Reservoir als Funktion der Zeit

10.2 Korrelationen der Feuerkugel-Skala

Mit diesem Modell lässt sich die Größe des Feuerballs für den freistehenden und den unter dem Fahrzeug befindlichen (fahrzeugseitigen) Tank berechnen.

Die Methodik basiert auf der Arbeit von Dadashzadeh et. al [38]. Die Berechnung der Größe des Feuerballs nach dem Bruch eines Einzeltanks ist Teil der Methodik zur Berechnung des Abklingens der Druckwelle nach dem Bruch eines Druckgasbehälters [24] und der den Explosionsparametern zugeordneten Gefahrenabstände. Nach dieser Methode wird die Größe des Feuerballs als eine Halbkugel berechnet, die von Verbrennungsprodukten eingenommen wird, die aus der vollständigen Verbrennung von freigesetztem Wasserstoff in Luft resultieren (nicht vorgemischte turbulente Verbrennung an der Kontaktfläche findet bei stöchiometrischer Konzentration der Reaktanten statt). Die geschätzte Größe des Feuerballs für den Einzeltank wird dann auf der Grundlage der experimentellen Daten [39, 40] auf den Bordtank (in der Terminologie "Unter-Fahrzeug-Tank" [24]) übertragen.

Kurz gesagt, der Durchmesser der Feuerkugel in Standalone (D_{SA}) und an Bord (D_{OB}) durch die folgenden beiden Gleichungen berechnet werden:

$$D_{SA} = 2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

$$D_{OB} = 5.2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

wobei V_{burned} das Volumen der Verbrennungsprodukte ist, das ausgedrückt wird als:

$$V_{burned} = (V_{air} + V_{H_2}) * 6,85 \quad (4)$$

wobei V_{air} und V_{H_2} die Volumina der Luft zur Verbrennung von Wasserstoff bzw. des Wasserstoffs im Speicher sind.

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. 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].
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. 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. Sitzung, Genf, 25-28 Juni 2013.
18. Royle, M. und Willoughby, D. (2012). Freisetzungen von nicht gezündetem flüssigem Wasserstoff. HSL Report XS/11/70. Erhältlich bei HSL: Buxton.
19. Hall J, Willoughby DB, Hooker P, 2013. Ignited Releases of Liquid Hydrogen, Buxton: Health and Safety Laboratory
20. Mays, T. (2014). Wissenschaftliche Fortschritte und technologische Engpässe bei der Wasserstoffspeicherung H₂FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 Juni 2014, Kreta, Griechenland.
21. 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.
22. 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].
23. Barry, TF (2003). Modellierung von Brandexpositionenprofilen: einige Daten zur Schadensschwelle (TDL). Ein Whitepaper von TFBarry Publications, September 2003.

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

24. 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.
25. Molkov, V. (2012). Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik, Teil I und Teil II. Verfügbar unter: www.bookboon.com, kostenloser Download E-Book.
26. Ruban, S, Heudier, L, Jamois, D, Proust, C, Bustamante-Valencia, L, Jallais, S, Kremer-Knobloch, K et al (2012). Brandrisiko bei Hochdruck-Vollverbundflaschen für Automobilanwendungen. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, S. 17630-17638.
27. Gambone, LR und Wong, JY (2007). Brandschutzstrategie für mit Druckwasserstoff betriebene Fahrzeuge. 2nd International Conference on Hydrogen Safety, San Sebastian, Spanien, 11-13 September, 2007.
28. Webster, C. (2010). Bewertung des örtlichen Brandschutzes für Behälter für komprimierten Wasserstoff in Fahrzeugen. Bericht DOT HS 811 303.
29. Makarov, D., und Molkov, V. (2013). Plane hydrogen jets. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, no. 19, pp. 8068-8083.
30. Mogi, T. und Horiguchi, S. (2009). Experimentelle Studie über die Gefahren von Hochdruck-Wasserstoffstrahl-Diffusionsflammen. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol. 22, pp. 45-51.
31. Hammer, W. (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4. thAuflage, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, Kapitel 19.
32. UN WP.29/GRSP/GTR 13-2:
<https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-7-22%20%20Meeting%20minutes%207th%20IWG%20GTR13%20Phase%202.pdf?api%4v2>. [Zugriff am 17.11.20].
33. Mair, G. W.: Presentation at UN WP.29/GRSP/GTR 13-2-07:
https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-715_BAM_Safety-minimum_burst_ratio%202019-11-07rev.pdf?api%4v2. [Zugriff am 17.11.20].
34. 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.
35. Molkov V., Makarov D., Kashkarov S. Composite vessel for hydrogen storage, Europäische Patentanmeldung Nr. 18706224.5, 2019.
36. Regelung Nr. 134. Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Kraftfahrzeugen und ihren Bauteilen hinsichtlich der sicherheitsbezogenen Eigenschaften von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen (HFCV).

Lektion 3: Wasserstoffspeicherung

37. Schefer R. W., Houf W. G., Williams T. C., Bourne B. und Colton J., "Characterization of high-pressure, under-expanded hydrogen-jet flames," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, no. 12, pp. 2081-2093, 2007.
38. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, "Socio-Economic Analysis and Quantitative Risk Assessment Methodology for Safety Design of Onboard Storage Systems," in International Conference on Hydrogen Safety, Hamburg, 2017, vol. 184.
39. N. Weyandt, "Analysis of Induced Catastrophic Failure Of A 5000 psig Type IV Hydrogen Cylinder" (Analyse des induzierten katastrophalen Versagens eines Typ-IV-Wasserstoffzylinders), Bericht des Southwest Research Institute für das Motor Vehicle Fire Research Institute, 01.06939.01.001, 2005.
40. N. Weyandt, "Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5,000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV", Southwest Research Institute report for the Motor Vehicle Fire Research Institute, 2006.
41. Y. Tamura, M. Takeuchi, K. Maeda, N. Ohtsuka, K. Sato. Validierung der lokalisierten Feuertestmethode für Wasserstoffspeichersysteme an Bord. SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst. 7(3):1027-1035, 2014.