



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 5

Sicherheit von flüssigem Wasserstoff

STUFE III

Einsatzleiter/in

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

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

Diese Lektion 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 PRESLHY 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 Finanzhilfevereinbarung Nr. 875089 finanziert. Das Gemeinsame Unternehmen wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizont 2020" der Europäischen Union sowie durch das Vereinigte Königreich, Frankreich, Österreich, Belgien, Spanien, Deutschland, Italien, die Tschechische Republik, die Schweiz und Norwegen unterstützt. Der Beitrag 6.1 - Handbuch der Wasserstoffsicherheit: Chapter on LH2 safety - des Projekts Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid HYdrogen (PRESLHY) (Zuschussvereinbarung Nummer 779613) wird ebenfalls anerkannt.

Zusammenfassung

Für verschiedene Anwendungen von Wasserstoff, bei denen das Volumen eine wesentliche Rolle spielt, ist verflüssigter Wasserstoff (LH₂) aus Gründen der Volumenreduzierung eine Notwendigkeit. Es gibt jedoch auch andere Situationen, in denen der flüssige Zustand eine vernünftige und wirtschaftliche Lösung für die Speicherung und Verteilung großer Wasserstoffmengen darstellt, je nach den Anforderungen des Endnutzers. Darüber hinaus hat LH₂ den Vorteil, dass er extrem sauber ist, was ihn für viele industrielle Anwendungen geeignet macht. Der größte Nachteil ist der enorme Energieaufwand, der für die Verflüssigung des Wasserstoffgases erforderlich ist, was sich erheblich auf die Wirtschaftlichkeit des Umgangs mit LH auswirkt.

Diese Lektion basiert auf dem Deliverable 6.1 - Handbook of hydrogen safety: Kapitel über LH₂-Sicherheit - des pränormativen Projekts REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY). Die experimentelle und theoretische Untersuchung der Merkmale von Flüssigwasserstoff, seiner vorteilhaften und nachteiligen Eigenschaften sowie die aus Unfällen gezogenen Lehren haben zu einer Reihe von Codes, Normen, Vorschriften und Leitlinien geführt, die zu dem heute erreichten hohen Sicherheitsniveau geführt haben. Dies gilt sowohl für die LH_2 -Produktion als auch für die Methoden der mobilen oder stationären LH_2 -Speicherung und des Transports/Vertriebs sowie für seine Anwendung in Wissenschaft und Industrie.

Schlüsselwörter

Flüssiger Wasserstoff, kryogene Freisetzung, unbeabsichtigtes Austreten, Verbrennung, Flüssigwasserstofftechnologie

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Einsatzleiter/in.....	5
1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter/in	5
1.3 Vorheriges Lernen: Einsatzleiter/in	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff	6
3.1 Physikalische Eigenschaften	6
3.2 Chemische Eigenschaften	7
4. Gefährdung durch flüssigen Wasserstoff	7
4.1 Physiologische Probleme mit kryogenem Wasserstoff.....	8
4.2 Sofortige Zündung der unter Druck stehenden LH ₂ -Freisetzung.....	10
4.3 Verspätete Zündung der LH ₂ -Druckabgabe.....	10
4.4 Verdampfung eines kryogenen Wasserstoffpools.....	11
4.5 Unbegrenzte Dampfvolkenexplosion (UVCE)	11
4.6 BLEVE-Phänomen.....	11
5. Kryogenische Freisetzung	12
6. Technologie für flüssigen Wasserstoff.....	12
6.1 Verfahren und Infrastrukturen zur Herstellung von flüssigem Wasserstoff.....	12
6.2 Speicherung und Transport von flüssigem Wasserstoff.....	13
6.2.1 Speicherung von Flüssigwasserstoff.....	13
6.2.2 Kryostat für stationäre Anwendungen	15
6.3 Tankstelle für flüssigen Wasserstoff.....	16
6.4 Flüssigwasserstoffsysteme für die Mobilität.....	20
6.4.1 Autos.....	20
6.4.2 Busse.....	20
7. Gefahren durch flüssigen Wasserstoff und damit verbundene Risiken für die Einsatzkräfte	20
8. Sicherheitsmaßnahmen und technische Lösungen.....	21
Referenzen.....	21

1. Zielpublikum

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

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Einsatzleiter/in

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

1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter/in

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

1.3 Vorheriges Lernen: Einsatzleiter/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

Die Verwendung von verflüssigtem Wasserstoff (liquid, LH₂) in praktischen Anwendungen ist aufgrund der höheren Energiedichte von LH₂ im Vergleich zu komprimiertem gasförmigem Wasserstoff (compressed gas, cGH₂) von großem Interesse. LH₂ wird in der Regel als konzentrierte Form der Wasserstoffspeicherung verwendet. Wie bei jedem Gas benötigt die Speicherung in flüssiger Form weniger Platz als die Speicherung in gasförmiger Form. Die Dichte von LH₂ beträgt nur 70,8 kg m⁻³ bei Standarddruck und Siedetemperatur (1013 mbar, 20,3 K). LH₂ erfordert eine kryogene Lagertechnik, wie z. B. spezielle wärmeisolierte Behälter, und eine besondere Handhabung, wie sie für alle Kryogene Treibstoffe (https://en.wikipedia.org/wiki/Cryogenic_fuel) üblich ist, was potenzielle Risiken für die Erzeugung, den Transport und die Anwendung von LH₂ mit sich bringt.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Ziel dieses Vortrags ist es, den Einsatzkräften ausreichende Kenntnisse über die potenziellen Gefahren von LH₂ zu vermitteln und ihnen zu helfen, die Eigenschaften und das Verhalten von LH₂ zu verstehen.

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

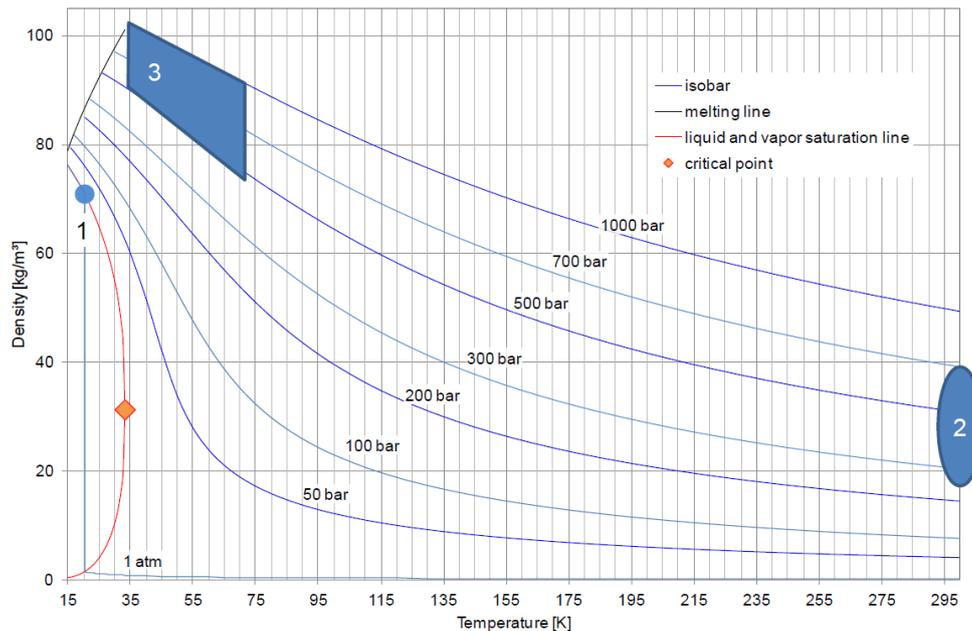
- die physikalischen und chemischen Eigenschaften von LH₂ zu verstehen;
- die Gefahren von kryogenem Wasserstoff zu kennen;
- die Freisetzung und Verbrennung von kryogenem Wasserstoff sowie der thermischen und druckbedingten Gefahren zu erkennen;
- mit den Technologien zur Erzeugung, Speicherung und zum Transport von LH₂ vertraut sein.
- das Risiko und die Gefahr von LH₂, die für die Einsatzkräfte relevant sind zu identifizieren.

3. Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff

3.1 Physikalische Eigenschaften

Flüssiger Wasserstoff (LH₂) ist der flüssige Zustand des Elements Wasserstoff. Um als Flüssigkeit zu existieren, muss Wasserstoff unter seinen kritischen Punkt von 33 K abgekühlt werden. Damit er jedoch bei Atmosphärendruck vollständig flüssig ist, muss er auf 20,28 K (-252,87 °C) abgekühlt werden [1]. Der Tripelpunkt von Wasserstoff liegt bei 13,81 K [1] und 7,042 kPa [2]. Flüssiger Wasserstoff hat auch eine viel höhere spezifische Energie als Benzin, Erdgas oder Diesel. Flüssiger Wasserstoff wird in der Regel als konzentrierte Form der Wasserstoffspeicherung verwendet. Wie bei jedem Gas benötigt die Speicherung in flüssiger Form weniger Platz als die Speicherung in gasförmiger Form bei normaler Temperatur und normalem Druck. Allerdings ist die Dichte von flüssigem Wasserstoff im Vergleich zu anderen gängigen Kraftstoffen sehr gering. Sobald er verflüssigt ist, kann er in Druck beaufschlagten und wärmeisolierten Behältern als Flüssigkeit aufbewahrt werden. Die Dichte von flüssigem Wasserstoff beträgt nur 70,99 g/L (bei 20 K), was einer relativen Dichte von nur 0,07 entspricht (Abbildung 1). Die Energiedichte von Wasserstoff ist sehr hoch; 1 kg Wasserstoff enthält etwa 2,5 mal mehr Energie als 1 kg Erdgas. Obwohl die spezifische Energie mehr als doppelt so hoch ist wie die anderer Brennstoffe, hat er eine bemerkenswert niedrige volumetrische Energiedichte, die um ein Vielfaches geringer ist. Die wichtigsten Eigenschaften von LH₂ sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



1 - flüssig @ ~20 K; 2 - unter Druck stehendes Gas @ ~300 K; 3 - tiefkaltes komprimiertes Gas

Abbildung 1. Dichte von Wasserstoff im Tieftemperaturbereich als Funktion des Drucks [3].

3.2 Chemische Eigenschaften

Wasserstoff ist in der Lage, mit den meisten anderen Elementen chemisch zu reagieren. In Verbindung mit Sauerstoff ist Wasserstoff in einem weiten Konzentrationsbereich leicht entzündlich. Er verbrennt in einer nicht leuchtenden heißen Flamme zu Wasserdampf unter Freisetzung der chemisch gebundenen Energie als Wärme (Bruttoverbrennungswärme: 286 kJ/mol). Ein stöchiometrisches Wasserstoff-Luft-Gemisch enthält 29,5 Vol.-% Wasserstoff. Der Entflammbarkeitsbereich liegt zwischen 4 und 75 Vol.-% der Konzentration in Luft und bis zu 95 Vol.-% in Sauerstoff und erweitert sich mit steigender Temperatur. Die untere Entflammbarkeitsgrenze (Lower Flammability Limit, LFL) als die Mindestmenge an Brennstoff, die die Verbrennung unterstützt, ist in der Regel der wichtigere Grenzwert für Freisetzungen mit niedriger Rate, da er bei einer kontinuierlichen Leckage zuerst erreicht wird. Am wichtigsten ist, dass die Wolke mit einer Wasserstoffkonzentration von mehr als 4 % längere Entfernungen und eine größere Fläche vom Freisetzungspunkt abdecken kann.

Ein schwacher Funke oder die elektrostatische Entladung durch einen menschlichen Körper, die im Bereich von 10 mJ liegt, würde für eine Zündung ausreichen; dies ist jedoch nicht anders als bei anderen brennbaren Gasen. Die Mindestzündenergie nimmt mit zunehmender Temperatur, Druck oder Sauerstoffgehalt noch weiter ab. Messungen bei kryogenen Temperaturen wurden kürzlich vorgelegt [6].

4. Gefährdung durch flüssigen Wasserstoff

Flüssiger Wasserstoff erfordert eine kryogene Speichertechnologie, wie z. B. spezielle wärmeisolierte Behälter, und erfordert eine besondere Handhabung, die für alle kryogenen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Brennstoffe gilt. Dies ist ähnlich, aber schwieriger als bei flüssigem Sauerstoff. Selbst mit wärmeisolierten Behältern ist es schwierig, eine so niedrige Temperatur zu halten, und der Wasserstoff wird nach und nach entweichen. Er weist viele der gleichen Sicherheitsprobleme auf wie andere Formen von Wasserstoff und ist kalt genug, um atmosphärischen Sauerstoff zu verflüssigen oder sogar zu verfestigen, was eine Explosionsgefahr darstellen kann.

Um die verschiedenen Gefahrenszenarien und die damit verbundenen Folgen zu definieren, wird nur die LH₂-Lagerung betrachtet. **Tabelle 1** fasst diese Ereignisse mit ihren anfänglichen Ursachen und möglichen endgültigen Folgen zusammen.

Tabelle 1. Beschreibung potenzieller gefährlicher Ereignisse.

Gefürchtete Ereignisse	Wichtigste Bedingungen	Konsequenzen
1 - Bersten des Speichers bei Arbeitsdruck (P_w) (auftreffendes Feuer / Fragment)	100% gasförmiges H ₂ - 10 bar - Typ I Behälter	Überdruck und Fragmente
2 - Unfallereignis bei der Lagerung mit flüssigem H ₂ (Brandfall) bei $2P_w$	Ausbruch der LH-Speicherung ₂ Strohfeuer	"BLEVE" mit thermischen Effekten
3 - Versagen der Lagerung (Verschluss oder Perforation)	10 bar, schnelle Ausbreitung und Verdunstung von Flüssigkeit H ₂ am Boden	Poolverdampfung und kryogene Wolkenbildung mit Überdruckeffekten bei der Entzündung einer brennbaren Wolke
4 - Leck in der Leitung zwischen Speicher und Pumpe	10 bar, flüssig * Zweiphasige Freisetzung unter Druck * und/oder ₂ H-Flüssigkeitspool, Verdampfung unter Bildung einer brennbaren Wolke	Flüssigwasserstoffstrahl und möglicher Rainout, der einen ₂ LH-Pool am Boden bildet, sowie Überdruckeffekte aufgrund der Entzündung eines brennbaren Gemischs
5 - Leck in der Leitung zwischen Pumpe und Verdampfer	1000 bar, flüssig diphasische Druckabgabe, die sich jedoch wie ein Hochdruck-Gasstrahl verhält	Sicherlich nahezu gasförmiges Hochdruckstrahlverhalten mit Überdruckeffekten aufgrund von Zündung
6 - Bersten des Speichers bei Berstdruck (P_R)	100% gasförmig - 10 bar, Typ I	Überdruck und Fragmente

Hinweis: BLEVE (boiling liquid expanding vapour explosion); Dampfexplosion einer sich ausdehnenden brennenden Flüssigkeit.

In Bezug auf die zuvor zusammengefassten Szenarien kann hervorgehoben werden, dass einige von ihnen spezifisch für flüssigen Wasserstoff sind, während andere gasförmige befürchtete Ereignisse bereits beschrieben wurden oder ähnlich sind.

4.1 Physiologische Probleme mit kryogenem Wasserstoff

Wasserstoff wird als ungiftig, nicht sauer und nicht krebserregend eingestuft, da es sich um ein einfaches Erstickungsmittel handelt, für das kein Grenzwert (TLV) oder LD50-Wert (lethal dose 50%) festgelegt wurde [7].

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Die Verdampfung des freigesetzten flüssigen Wasserstoffs beeinflusst die Zusammensetzung der Atmosphäre, insbesondere in (teilweise) geschlossenen Räumen, und birgt die Gefahr des Erstickens. Das enorme Ausdehnungsverhältnis zwischen Flüssigkeit und Umgebung in Verbindung mit der Kondensation von Sauerstoff aus der Umgebungsluft und der Verbrennung von brennbaren Wasserstoff-Luft-Gemischen führt zu einer erheblichen Verdünnung der örtlichen Atmosphäre. Ein Sauerstoffvolumenanteil von weniger als 19,5 % wird von der NASA als gefährlich für den Menschen angesehen; weniger als 8 % sind innerhalb von Minuten tödlich (Tabelle 2). Die Alarmschwellen werden im Allgemeinen auf 19 % Sauerstoffanteil festgelegt.

Tabelle 2. Auswirkungen einer Atmosphäre mit abnehmendem Sauerstoffgehalt auf den Menschen.

Sauerstoffgehalt in der Luft (%)	Symptome
~21 – 19	Keine
~19 – 15	Verkürzte Reaktionszeiten, keine sichtbaren Auswirkungen
~15 – 12	Schwere Atmung, schneller Herzschlag, beeinträchtigte Aufmerksamkeit oder Koordination
~12 – 10	Schwindel, schlechtes Urteilsvermögen, schlechte Muskelkoordination, schnelle Ermüdung, leicht bläuliche Lippen
~10 – 8	Übelkeit, Erbrechen, Bewegungsunfähigkeit, Bewusstlosigkeit mit anschließendem Tod
~8 – 6	Hirnschäden nach 4-8 Minuten, Tod innerhalb von 8 Minuten
< 6	Koma nach 40 s, Atemstillstand, Tod

Der direkte Kontakt mit flüssigem Wasserstoff oder mit Oberflächen bei sehr niedrigen Temperaturen führt zu kryogenen "Verbrennungen", ähnlich wie bei thermischen Verbrennungen. Lebendes Gewebe gefriert, außer bei sehr kurzem Kontakt, wenn der Temperaturunterschied zwischen Kryogen und Haut noch hoch ist (Filmsiedezustand) und die Wärmeübertragung gering. Das Einfrieren der Haut auf einer kalten Oberfläche kann zu schweren Schäden führen, wenn sie entfernt wird. Längerer Kontakt der Haut mit kaltem Wasserstoff kann zu Erfrierungen führen. Ein Symptom ist ein kurzzeitiger lokaler Schmerz. Gefrorenes Gewebe ist schmerzlos und erscheint wachsartig und hat eine blasse weißliche oder gelbliche Farbe. Das Auftauen des gefrorenen Gewebes kann starke Schmerzen verursachen. Auch ein Schock kann auftreten. Längeres Einatmen von kalten Dämpfen oder Gasen kann zu schweren Lungenschäden führen. Besonders die Augen sind kälteempfindlich. Eine längere Exposition gegenüber kalten Temperaturen nach einem großen Unfall senkt die

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Körpertemperatur, was zu Unterkühlung, Organfunktionsstörungen und Atemdepression führt [4].

Da flüssiger Wasserstoff ungiftig ist, bestehen keine nennenswerten Gefahren für die Umwelt, wenn er versehentlich freigesetzt wird.

4.2 Sofortige Zündung der unter Druck stehenden LH₂-Freisetzung

Die unmittelbare Zündung eines LH₂-Hochdruckstrahls scheint ähnlich zu sein wie die eines Hochdruckstrahls aus gasförmigem Wasserstoff, mit Überdruckeffekten infolge der Zündung.

4.3 Verspätete Zündung der LH₂-Druckabgabe

Die höhere Dichte des gesättigten Wasserstoffdampfes bei niedrigen Temperaturen kann dazu führen, dass die Wasserstoffwolke nach der sofortigen Freisetzung von flüssigem Wasserstoff horizontal oder nach unten fließt (dies sollte bei der Intervention an einer Unfallstelle berücksichtigt werden). In der Regel wird der Gemischwolke durch die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auch Wasser zugesetzt (wodurch sie sichtbar wird), wodurch sie noch dichter wird.



Abbildung 2. 2LH-Großauslösung und verzögerte Zündung (5 bar - 12 mm; Projekt PRESLHY - HSE).

Aufgrund der hohen Dichte der Flüssigkeit und ihrer Verdampfung bei Umgebungstemperatur ist die entflammbare Wolke wesentlich größer als die Wolke, die durch die Freisetzung von gasförmigem Wasserstoff entsteht (Abbildung 2). Daher sind die Folgen einer Entzündung dieser brennbaren Wolke in Bezug auf die Intensität und die Reichweite der Auswirkungen möglicherweise wichtiger. Wenn der Druck niedrig genug oder der Freisetzungsdurchmesser groß genug ist, kann unter bestimmten Bedingungen zusätzlich zum Wasserstoffstrahl ein Rain-out-Phänomen (Bildung von Wasserstofftröpfchen, die auf den Boden fallen und einen Wasserstoffpool bilden) beobachtet werden. In diesen Fällen ist es schwierig zu sagen, welches Phänomen - Strahl oder Pool - im Falle einer Zündung die wichtigsten Folgen hat oder was die Folge der Kombination dieser beiden physikalischen Phänomene ist.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

4.4 Verdampfung eines kryogenen Wasserstoffpools

Wenn flüssiger Wasserstoff verschüttet wird, kann sich eine Lache bilden. Flüssiger Wasserstoff verdampft und bildet eine entflammable Wolke mit einem beträchtlichen Volumen. Die Windverhältnisse haben einen erheblichen Einfluss auf die Ausbreitung und die Dispersion der Wolke. Das KIT hat im Jahr 2020 Experimente in kleinem Maßstab durchgeführt, bei denen keine Selbstentzündung eines Flüssigwasserstoffpools festgestellt wurde. Die erzwungene Zündung (Funken) über dem Pool machte jedoch deutlich, wie wichtig die Bodeneigenschaften für die Deflagrationseffekte sind. Sand und Beton bewirken das gleiche Verhalten, aber Kies verschlimmert die Folgen.

Darüber hinaus zeigen erste Simulationen mit einer Rückhaltegrube, die die Ausbreitung der Flüssigkeit einschränken soll, einen erheblichen Einfluss dieser Konfiguration auf die Verdampfungsrate. Bei Vorhandensein einer Rückhaltegrube würde sich die Verdampfungsrate von LH₂ erheblich verringern, was zu einer kleineren und lang anhaltenden zerstreuten Wolke führen würde. Bei einem Freisetzungsszenario ohne Rückhaltegrube würde sich die zerstreute Wolke tendenziell höher vom Boden ausbreiten und schnell abklingen. Die Ergebnisse müssen durch zusätzliche Berechnungen und Vergleiche mit anderen zukünftigen Experimenten bestätigt werden.

4.5 Unbegrenzte Dampfwolkenexplosion (UVCE)

Im Falle eines LH₂-Austritts auf einem Industriegelände könnte sich eine kalte und reaktive H₂/Luft-Wolke bilden. Im Falle einer Zündung könnte die Flamme mit Hindernissen (Verdampfer, Rohrgerüst, Vegetation) interagieren, was zu einer Flammenbeschleunigung und im schlimmsten Fall sogar zu einem Übergang von einer Verpuffung zu einer Detonation führen könnte.

4.6 BLEVE-Phänomen

Ein BLEVE (boiling liquid expanding vapor explosion) ist ein Ereignis, das mit dem katastrophalen Versagen eines Druckbehälters verbunden ist, der eine Flüssigkeit enthält, die bei einer Temperatur oberhalb ihrer Sättigungstemperatur bei atmosphärischem Druck gelagert wird. Beim Versagen wird ein Teil der Flüssigkeit zu Dampf, wodurch ein Überdruck entsteht, und die Entzündung des freigesetzten Inhalts erzeugt einen großen Feuerball, der den Gefahrenbereich bestimmen kann. Diese Gefahr ist also auch für LH relevant², das zwar kryogen gelagert wird, aber ebenfalls unter geringem Druck steht. Obwohl LH-Behälter so konstruiert sind, dass sie sich bei Verlust des Isolierakuums sicher entlasten, könnte ein Versagen/Blockieren dieses Systems zu einem BLEVE führen, oder ein Feuerangriff könnte den Druck erhöhen und aufgrund einer unzureichenden Druckentlastung zu einem BLEVE mit einem Feuerball führen.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

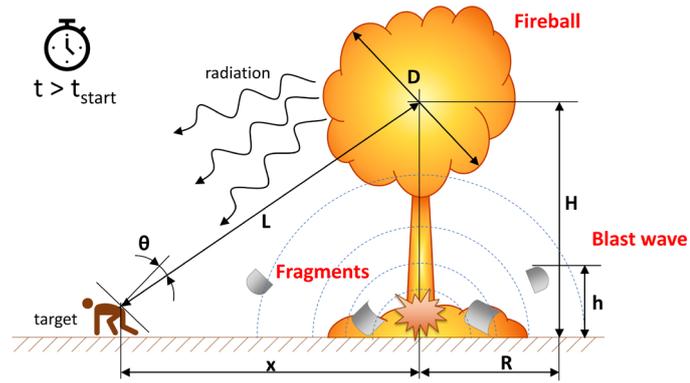


Abbildung 3. BLEVE Hauptfolgen (Foto: BLEVE auf LNG-Tank) [12].

5. Kryogenische Freisetzung

Die Prozesse der Freisetzung und anschließenden Verteilung eines Gases sind stark von seinem thermodynamischen Zustand während der Lagerung abhängig. Unter Druck stehende Gase bilden einen Freistrahler oder werden bei einem vollständigen Versagen des Lagerbehälters schlagartig freigesetzt. Bei kryogener Lagerung wird der Stoff - je nach Ort des Lecks - als gesättigter Dampf oder als Flüssigkeit freigesetzt, die sofort zu verdampfen beginnt. Wichtige Parameter sind die Ausdehnung einer brennbaren Dampfwolke, die Höhe, die sie erreichen kann, die Zeit, bis sie ausreichend unter die Entflammbarkeitsgrenzen verdünnt ist, und die Gesamtmenge des Brennstoffs in der Wolke.

6. Technologie für flüssigen Wasserstoff

6.1 Verfahren und Infrastrukturen zur Herstellung von flüssigem Wasserstoff

Eine der Herausforderungen beim Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft ist die Schaffung einer effizienten Produktions- und Versorgungsinfrastruktur. Die großmaßstäbliche Verteilung begünstigt die relativ dichte Flüssigphase von LH_2 , aber die Verflüssigung leidet immer noch unter der geringen Energieeffizienz. In der Vergangenheit wurde LH_2 hauptsächlich als Raketentreibstoff verwendet, bei dem der geringe Wirkungsgrad bei der Herstellung keine Rolle spielte. In den USA wurde im Rahmen der Raumfahrtprogramme ein umfangreiches Programm zur Wasserstoffverflüssigung gestartet, das zur Planung und zum Bau großer Verflüssigungsanlagen führte.

Großanlagen werden in der Regel mit einem Claude-Prozess mit LN-Vorkühlung realisiert², der zumindest für die bisherige Hauptanwendung als Raketentreibstoff akzeptable Wirkungsgrade aufweist. Der gesamte Prozess umfasst eine Vorreinigungseinheit, zusätzliche externe Kühler mit Helium oder gemischten Kältemitteln als Betriebsmedium. Die Expansion ist in bis zu 6 Stufen aufgeteilt und es sind mehrere Ortho-Para-Konverter integriert. Alle kalten Teile sind in einer Cold Box untergebracht, die z.B. mit Perlite thermisch isoliert ist.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

6.2 Speicherung und Transport von flüssigem Wasserstoff

6.2.1 Speicherung von Flüssigwasserstoff

Flüssigwasserstoffspeicher gibt es für Profis schon seit langem. Aber bis jetzt gibt es noch keine Flüssigwasserstoffspeicher im öffentlichen Bereich. LH₂-Speicher können mehr Wasserstoff aufnehmen als GH₂-Speicher: 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.

Das Volumenausdehnungsverhältnis von LH₂ zu GH₂ beträgt 848. LH₂ 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 für Materialien, die für LH-Lagertanks geeignet sind, Volumen und Gewichte der Tanks sind wesentlich höher als die für GH₂.

Die Hauptkomponenten des LH₂-Bordtanks sind in [Abbildung 4](#) dargestellt. Sie umfassen:

- LH₂-Lagerbehälter,
- Absperrvorrichtungen,
- Ein Boil-off-System,
- Thermisch aktivierte Druckentlastungsvorrichtungen (thermally activated pressure relief devices, TPRDs),
- Die Verbindungsrohre (falls vorhanden) und Armaturen zwischen den oben genannten Komponenten.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

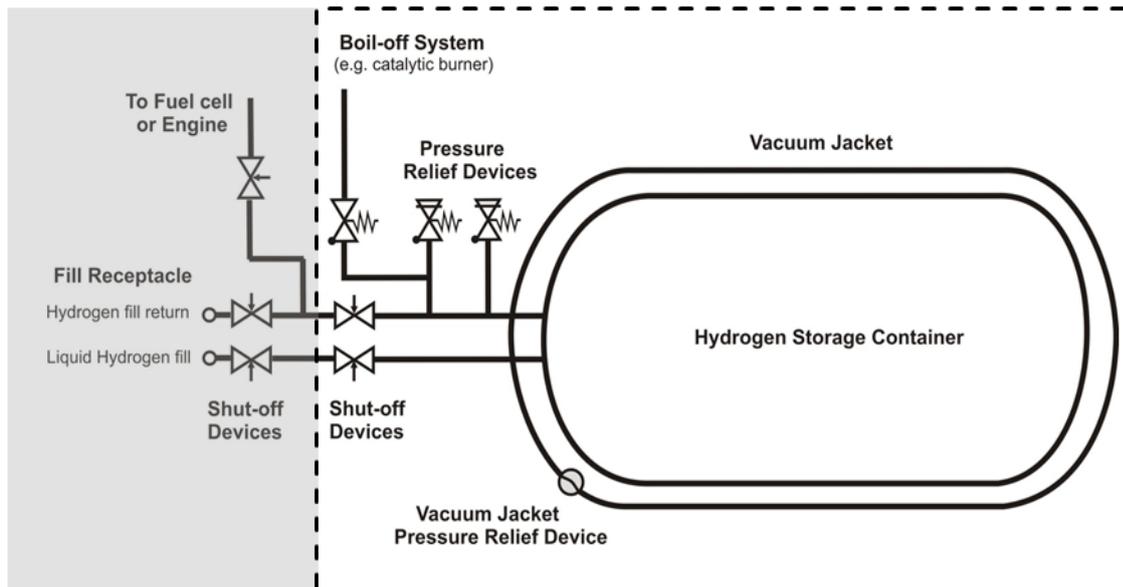


Abbildung 4. Eine schematische Darstellung des LH₂-Speichersystems aus Ref. [13]

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

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 [14].
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.

Diese Speicher können in vertikaler oder horizontaler Lage sein. Kryogene Festlager haben ein Volumen von 10 bis 300 m³ mit einem Innendruck von etwa 12 bar.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 5. Horizontale und vertikale Flüssigwasserstoffspeicher. (Quelle: Air Liquide).

In den meisten Fällen handelt es sich um oberirdische LH₂-Speicher. Es gibt jedoch auch einige wenige Fälle von unterirdischen LH₂-Speichern, unterirdisch oder in Gewölben, wie in [Abbildung 6](#) dargestellt und definiert.

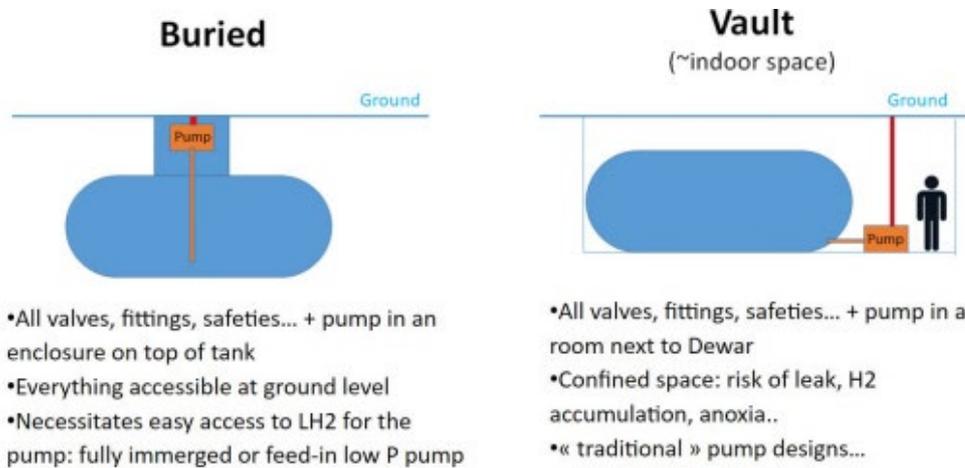


Abbildung 6. Die beiden wichtigsten möglichen Konzepte für unterirdische LH₂-Speicher.

6.2.2 Kryostat für stationäre Anwendungen

Kryobehälter werden seit mehr als 70 Jahren für die Lagerung und den Transport von flüssigem Wasserstoff verwendet.



Abbildung 7 LH₂-Lager in der Verflüssigungsanlage Waziers.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

6.3 Tankstelle für flüssigen Wasserstoff

Wie in [Abbildung 8](#) dargestellt, besteht eine LH-Tankstelle zum Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- ein LH-Tank (ca. 20 m³- 1000 kg-H₂) mit einem maximalen Betriebsdruck von 10,3 bar,
- eine isolierte Prozessleitung vom Boden des Lagertanks zur LH₂-Pumpe, die LH₂ aus dem Lagertank zu einem Verdampfer befördert; mit dieser Vorrichtung kann LH₂ bis zu 1000 bar gepumpt werden,
- ein Heizgerät (genannt VAP: heißes Öl, elektrisch, um Wasserstoff bei 1000 bar zu erhitzen),
- 1000-bar-Gaspuffer (einige m³); diese Puffer sind im Allgemeinen Bündel des Typs I oder II (d. h. Metallzylinder oder lange Metallrohre).

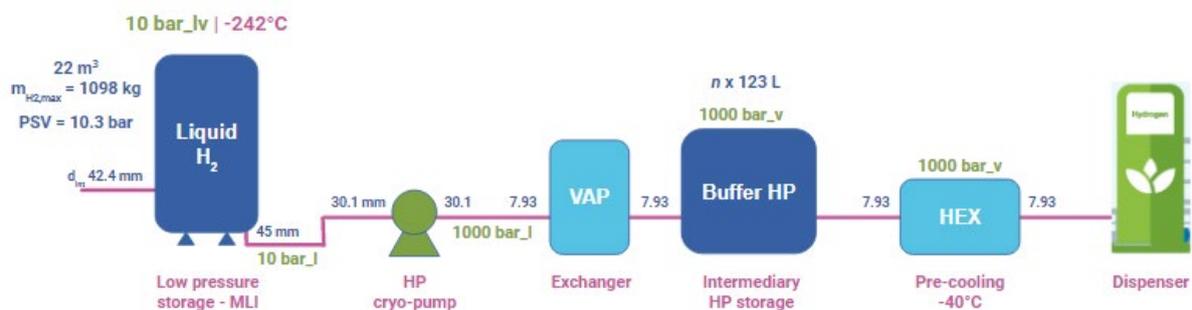


Abbildung 38. Vereinfachte Skizze einer Flüssigwasserstoff-Tankstelle.

Alle anderen Teile (z. B. Zapfsäule, Füllschlauch u. a.) der Tankstelle sind ähnlich wie bei einer klassischen Gastankstelle (siehe Vergleich in [Abbildung 39](#)).

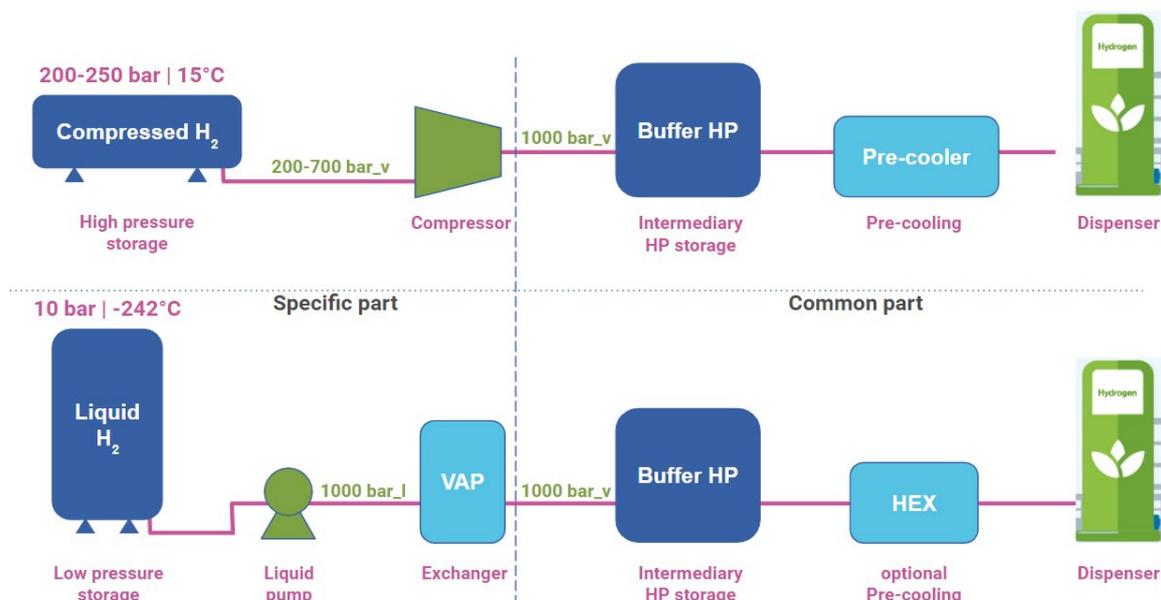


Abbildung 8. Vereinfachter Vergleich zwischen Tankstellen für gasförmigen und flüssigen Wasserstoff. Oben: gasförmiges HRS, unten flüssiges HRS.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Der LH₂-Tank wird von einem LH₂-LKW geliefert. Dieser LH₂-Tankwagen besteht aus einem 40 m³ großen, liegenden Tank, der zwischen 1 und 12 bar arbeitet (Bestand: 4 t H₂). Die Verbindung zwischen dem Speicher und dem LKW erfolgt über eine flexible Transferleitung. Der Transfer wird ohne Pumpe durchgeführt. Auf dem Anhänger befindet sich ein kleiner Verdampfer, um einen Druckaufbau im Tank des Lastwagens zu erzeugen und den Transfer des flüssigen Wasserstoffs in den stationären Vertikalspeicher zu ermöglichen.

Konkreter unter der Linde Flüssigwasserstoff-Tankstelle in Oakland (USA) (siehe [Abbildung 9](#)).

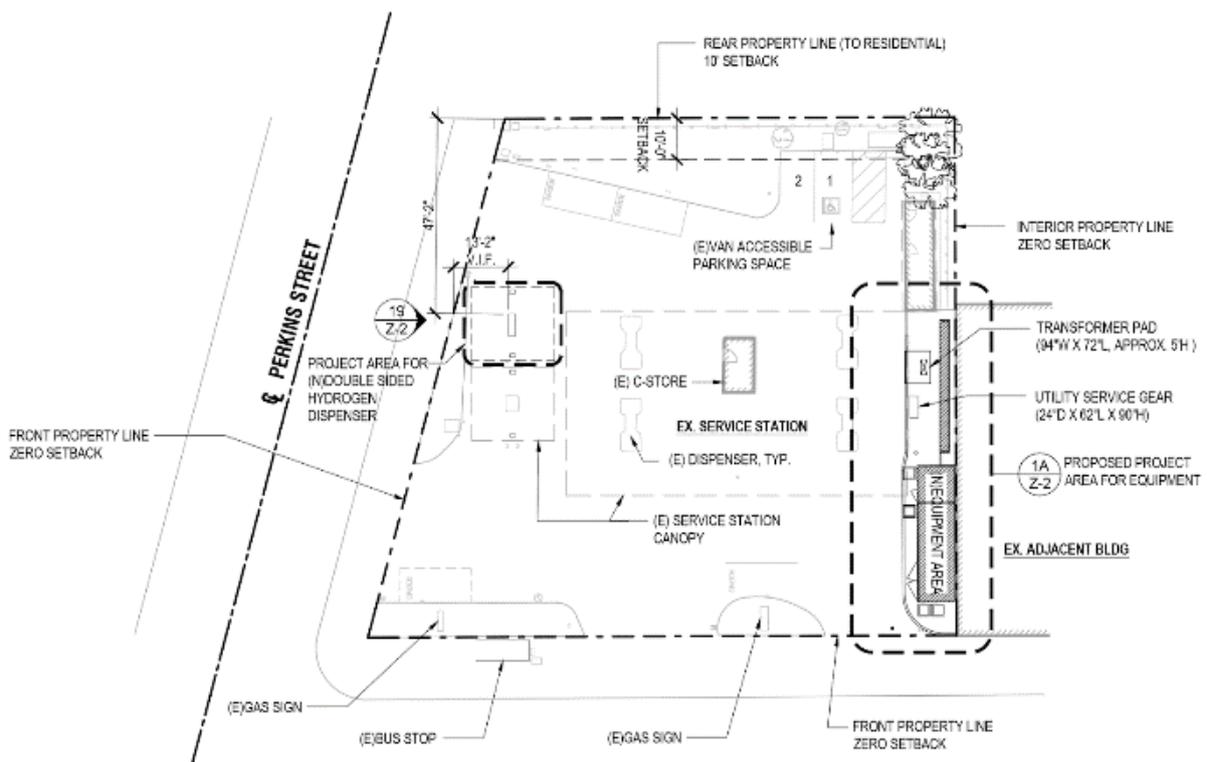
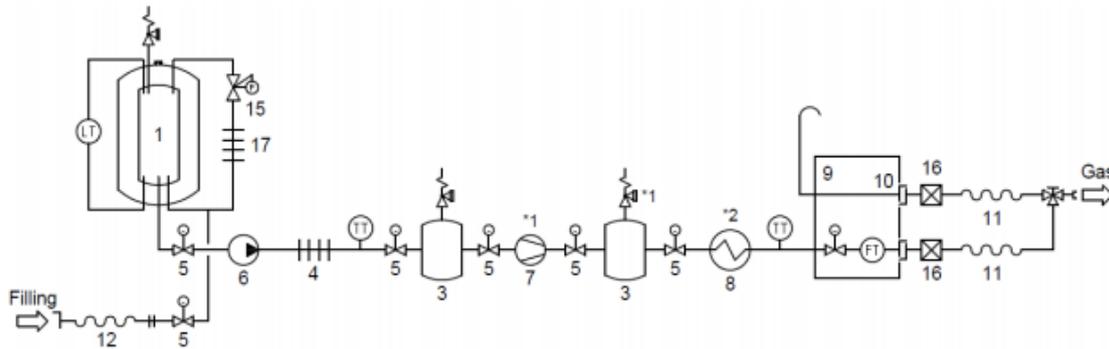


Abbildung 9. Linde LHRS und Anlage in Oakland. (Quellen: Linde)

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



1. liquid hydrogen storage unit	8. chiller	15. pressure regulator
2. gaseous hydrogen storage unit	9. dispenser	16. breakaway coupling
3. intermediate gas storage	10. safety valve	17. pressure build-up evaporator
4. evaporator	11. delivery hose	LT level sensor
5. emergency shutdown system	12. off-loading hose	FT flow sensor
6. pump	13. fill	TT temperature sensor
7. compressor	14. purifier	

Abbildung 10. $2LH$ -basierten Tankstelle.

In Frankreich ist ein Sicherheitsabstand von 20 m zwischen dem öffentlichen Bereich und der Flüssigwasserstoffquelle vorgeschrieben. Die Sicherheitsvorkehrungen an Flüssigwasserstofftankstellen sind nahezu identisch mit denen einer Gastankstelle (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Sicherheitsmerkmale für gasförmiges/flüssiges HRS.

Was	Wo	Für was
Qualifizierte und validierte Schläuche und Armaturen	Prozess und Spender	Vermeiden Sie versehentliches Auslaufen
Regelmäßiger Austausch des Schlauches	Spender	Vermeiden Sie versehentliches Auslaufen
$2H$ -Erkennung	Innerhalb des Prozesscontainers Im Inneren des Spenders	Aktivieren Sie bei Bedarf Warn- und Absperrventile für den Fall einer unbeabsichtigten Leckage.
Flammenmelder (UV/IR)	Im Prozessbehälter Draußen, in der Nähe des Automaten	Aktivieren Sie bei Bedarf Warn- und Absperrventile im Falle einer unbeabsichtigten entzündeten Freisetzung.
Automatisches Absperrventil	Mehrere zwischen H-Lager und Dispenser ₂	Begrenzung des H ₂ -Bestands im Falle einer unbeabsichtigten Freisetzung

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Überwachung des Prozessdrucks	Allgemein	Erkennen von abnormalem Druckabfall aufgrund von Leckagen oder Rohrleitungsbrüchen
Natürlich belüftete geschlossene Räume	Prozessbehälter/Spender	Das Erreichen der Entflammbarkeitsgrenzen des H ₂ -Luft-Gemisches bei unbeabsichtigter Freisetzung ist zu vermeiden.
Zwangswise Belüftung	Prozessbehälter für einige Modelle	Vermeiden Sie das Erreichen der Entflammbarkeitsgrenzen des H ₂ -Luft-Gemischs im Falle einer unbeabsichtigten Freisetzung, wenn eine natürliche Belüftung nicht möglich oder nicht wirksam genug ist.
ATEX-zertifizierte Ausrüstung	In engen Räumen, in denen Lecks auftreten können (z. B. Kufen und Spender)	Vermeiden Sie Zündquellen
Schlauch geerdet	Spender	Verhinderung von Funkenbildung durch statische Elektrizität beim Tanken
Automatische Dichtheitsprüfung vor dem Befüllen	Allgemein	Vermeiden Sie versehentliches Auslaufen
Durchflussbegrenzer	Allgemein	Begrenzung des Durchflusses im Falle einer Freisetzung oder eines Rohrbruchs
Automatische Schließzeit	Allgemein	Schließen Sie die H ₂ -Zufuhrventile bei Schlauchbruch oder Leckage
Schlauch-Abreißvorrichtung	Spender	Vermeiden Sie ein größeres Leck, indem Sie die Einspeisung flexibel verschließen, falls sie reißen sollte, weil Sie vergessen haben, das Fahrzeug abzukoppeln.
Schockschutz (Poller)	Spender	Schützen Sie den Dispenser vor größeren mechanischen Angriffen durch Fahrzeuge, die versehentlich eindringen, und vermeiden Sie katastrophale Lecks.
Notausschlag	Wenige Meter von der Zapfsäule entfernt	Im Notfall H ₂ -Zufuhrventile schließen
Leitfähige (geerdete) Betonplatte	Spender	Verhinderung von Funkenbildung durch statische Elektrizität beim Tanken

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

6.4 Flüssigwasserstoffsysteme für die Mobilität

6.4.1 Autos

Ein Flüssigwasserstoff-Versorgungssystem hat den Vorteil, dass der Wasserstoff entweder als Flüssigkeit oder als Hochdruckgas abgegeben werden kann, wodurch eine platzraubende GH₂-Speicherung vermieden wird. Es wird nur ein unterirdischer LH₂-Speicher mit einer Kapazität von mehreren zehn Tonnen verwendet, um beide Betriebsarten zu bedienen. Die Vorteile liegen darin, dass getrennte Lager für gasförmiges und flüssiges H₂ sowie eine getrennte Anlieferung per LKW für beide Betriebsarten vermieden werden können. Ein weiteres Ziel ist die Verkürzung der Befüllungszeit. Das Hochdruckgas (70 MPa) wird mit Hilfe neu entwickelter Kryopumpen gewonnen, die die Flüssigkeit in einen Wärmetauscher drücken, wo sie sich auf Umgebungstemperatur erwärmt. Diese Schlüsselkomponente ist kompakter, geräuschärmer und wartungsärmer als ein Kompressor, der im Falle der Gasförderung erforderlich wäre.

6.4.2 Busse

Die meisten Busse führen den Wasserstoff als komprimiertes Gas mit. Es gibt jedoch auch einige wenige Beispiele, bei denen der Wasserstoff in flüssiger Form gespeichert wurde.

7. Gefahren durch flüssigen Wasserstoff und damit verbundene Risiken für die Einsatzkräfte

Die mit der Freisetzung von flüssigem Wasserstoff verbundenen Gesundheitsgefahren werden im Folgenden beschrieben.

- Der Kontakt mit flüssigem Wasserstoff oder seine Spritzer auf der Haut oder in den Augen können schwere Kälteverbrennungen durch *Erfrierungen oder Unterkühlung* verursachen.
- Verbrennungen *durch Kälte* können auch durch den Kontakt ungeschützter Körperteile mit kalten Flüssigkeiten oder kalten Oberflächen entstehen.
- Das Einatmen kalter Wasserstoffdämpfe kann *Atembeschwerden* verursachen und zum *Erstickungstod* führen.
- Direkter physischer Kontakt mit LH₂, kalten Dämpfen oder kalten Geräten kann zu schweren *Gewebeschäden* führen. *Bei* kurzzeitigem Kontakt mit einer kleinen Menge der Flüssigkeit ist die Gefahr einer Verbrennung nicht so groß, da sich ein Schutzfilm aus verdampfendem gasförmigem Wasserstoff bilden kann. Die Gefahr des Erfrierens besteht, wenn große Mengen verschüttet werden und die Exposition groß ist¹.

¹ Wirkung von flüssigem Stickstoff: <https://www.youtube.com/watch?v=F9dhZJQk80A&feature=youtu.be&t=291>

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

- Das Personal darf keine kalten Metallteile berühren und muss *Schutzkleidung* tragen. Außerdem müssen sie die betroffene Stelle mit einer losen Abdeckung schützen.
- Wenn die Körpertemperatur auf 27 °C oder weniger sinkt, ist mit *Herzfehlfunktionen* zu rechnen, und wenn die Körpertemperatur unter 15 °C sinkt, kann es zum Tod kommen.
- Eine *Erstickung* ist auch möglich, wenn flüssiger Wasserstoff freigesetzt wird und in Innenräumen verdampft.

Hinsichtlich der Sicherheitseigenschaften von flüssigem Wasserstoff und des Verhaltens nach der Freisetzung zeigt sich, dass es für ein gutes Risikomanagement bei den bestehenden und potenziellen künftigen Anwendungen notwendig ist, auch die für gasförmigen Wasserstoff entwickelten Erkenntnisse zu berücksichtigen. Was die Aktivitäten und Anwendungen im Bereich der Wasserstoffenergie betrifft, so wird flüssiger Wasserstoff derzeit hauptsächlich für die Speicherung größerer Wasserstoffmengen verwendet. Die wichtigsten Flüssigwasserstoffsysteme sind daher Flüssigtrailer für die Wasserstoffversorgung und Flüssigwasserstoffspeicher. Systeme mit Flüssigwasserstoff an Bord werden noch nicht in großem Umfang eingesetzt, aber mehrere laufende Projekte befassen sich mit zukünftigen Brennstoffzellen-Transportmitteln auf der Basis von Flüssigwasserstoff wie Schiffen, Zügen und Flugzeugen.

8. Sicherheitsmaßnahmen und technische Lösungen

Die Beförderung und Verteilung von Wasserstoff wirft besondere Sicherheitsfragen auf. Die Probleme hängen stark mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff zusammen: Seine Fähigkeit, Materialien zu versprühen, sein leichtes Entweichen aus dem Behälter, seine große Entflammbarkeit und die begrenzte Energiemenge, die zur Zündung benötigt wird, stellen allesamt Hindernisse für eine sichere Verwendung dar. Gleichzeitig ist seine extrem niedrige Dichte eine Garantie dafür, dass das Gas wahrscheinlich aufsteigt und nicht wie andere gefährliche Gase dichte gefährliche Wolken bildet.

Ein großes Problem bei der Herstellung und Handhabung von Flüssigwasserstoff ist die mögliche Verunreinigung des Wasserstoffs mit Luft oder anderen Verunreinigungen, die - mit Ausnahme von Helium - gefrieren und dann Rohre, Filter oder Armaturen verstopfen können.

Referenzen

1. Rossini FD. Ein Bericht über die internationale praktische Temperaturskala von 1968. Kommission I.2: Thermodynamik und Thermochemie. Internationale Union für reine und angewandte Chemie. S.557-P.570.
2. Cengel, Yunus A. und Turner, Robert H. (2004). Fundamentals of thermal-fluid sciences, McGraw-Hill, S.78.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

3. Klier J., et al, A new cryogenic high-pressure H₂test area: First results. Proc 12thIIR Int Conf, Dresden (2012).
4. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. Naturwissenschaften 17, 182 (1929).
5. Karlsson E., Catalytic ortho- to parahydrogen conversion in liquid hydrogen. (2017). Verfügbar unter <https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1> [Zugriff am 04.04.2021]
6. Proust C., INERIS-Forschung im Rahmen von PRESLHY. Vortrag auf dem 13.th Int Symp Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Braunschweig (2020).
7. NASA. Bericht der Präsidentenkommission über den Unfall des Space Shuttle Challenger (1986). (1997). Verfügbar unter <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/51-l/docs/rogers-commission/table-of-contents.html> [Zugriff am 04.04.2021]
8. Cirrone DMC, Makarov D, Molkov V. Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire. International Journal of Hydrogen Energy, 44(17), 2019, S. 8886-8892.
9. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs. Verkehrsplanung und Technologie 2 (1973) 121-128.
10. Zabetakis M.G. , Burgess D.S. , Forschung über die Gefahren im Zusammenhang mit der Herstellung und Handhabung von flüssigem Wasserstoff. Bericht Nr. WADD TR 60-141, Wright Air Development Division, OH (1960).
11. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Hydrogen tank rupture in fire in the open atmosphere: Hazard distance defined by fireball. Hydrogen 2(1) (2020) 134-146.
12. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis. Chemical Engineering Transactions 82 (2020) 211-216.
13. 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.
14. Royle, M. und Willoughby, D. (2012). Freisetzungen von nicht gezündetem flüssigem Wasserstoff. HSL Report XS/11/70. Erhältlich bei HSL: Buxton.