



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 5

Sicherheit von flüssigem Wasserstoff

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 und III verfügbar.

Diese Lektion ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann/frau, 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 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. 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 flüssiger 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 LH₂ auswirkt.

Die Gefahren, die mit dem Vorhandensein und dem Betrieb von LH₂-haltigen Systemen verbunden sind, sind Gegenstand von Sicherheits- und Risikobewertungen. Wesentlicher Bestandteil solcher Unfallablaufanalysen ist die Simulation der physikalischen Phänomene, die im Zusammenhang mit der unbeabsichtigten Freisetzung von LH₂ in die Umwelt auftreten, durch Rechenmodelle. Das Verhalten der Ausbreitung und Verdampfung des kryogenen Pools auf flüssigem oder festem Untergrund sowie die mögliche Verbrennung des Pools sind im Wesentlichen gut verstanden. Außerdem wurden modernste Computermodelle entwickelt und anhand entsprechender experimenteller Daten validiert. Es gibt jedoch noch offene Fragen, die weitere Anstrengungen erfordern, um die noch dürftige experimentelle Datenbasis zu erweitern.

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 LH₂-Produktion als auch für die Methoden der mobilen oder stationären LH₂-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	6
1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in	6
1.2 Kompetenzniveau: Experte/in	6
1.3 Vorbildung: Experte/in.....	6
2. Einleitung und Ziele	6
3. Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff	7
3.1 Physikalische Eigenschaften	7
3.2 Chemische Eigenschaften	12
4. Gefährdung durch flüssigen Wasserstoff	14
4.1 Auswirkungen von kryogenem Wasserstoff auf Materialien.....	15
4.2 Physiologische Probleme mit kryogenem Wasserstoff.....	17
4.3 Sofortige Zündung der unter Druck stehenden LH ₂ -Freisetzung.....	18
4.4 Verspätete Zündung der LH ₂ -Druckabgabe.....	19
4.5 Verdampfung eines kryogenen Wasserstoffpools.....	19
4.6 Unbegrenzte Dampfwellenexplosion (UVCE)	20
4.7 BLEVE-Phänomen.....	20
4.8 RPT-Phänomen	21
4.9 Rein kryogene Gefährdungen.....	23
5. Kryogenische Freisetzung	24
5.1 Einphasige Freisetzungen.....	24
5.2 Mehrphasige Veröffentlichungen.....	25
6. Verbrennung	26
6.1 Brände durch kryogene Strahlen.....	26
6.1.1 Thermische Belastungen.....	26
6.1.2 Druckbelastungen durch verzögerte Zündung.....	27
6.1.3 Druckspitzenphänomen.....	28
6.2 Brennen von Flüssigkeitspools.....	28
6.2.1 Phänomenologie.....	28
6.2.2 Experimentelle Arbeit.....	29
6.3 Deflagration eines kalten Wasserstoff-Luft-Gemisches	34
7. Technologie für flüssigen Wasserstoff.....	37

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

7.1	Verfahren und Infrastrukturen zur Herstellung von flüssigem Wasserstoff.....	37
7.2	Speicherung und Transport von flüssigem Wasserstoff.....	40
7.2.1	Speicherung von Flüssigwasserstoff.....	40
7.2.2	Kryostat für stationäre Anwendungen	44
7.2.3	Kryostat für mobile Anwendungen.....	46
7.2.4	Transport von flüssigem Wasserstoff	47
7.3	Tankstelle für flüssigen Wasserstoff.....	55
7.4	Flüssigwasserstoffsysteme für die Mobilität.....	60
7.4.1	PKW.....	60
7.4.2	Busse	62
7.4.3	Lastkraftwagen.....	63
7.4.4	Schiffe	64
7.4.5	Flugzeuge.....	66
8.	Gefahren durch flüssigen Wasserstoff und damit verbundene Risiken für die Einsatzkräfte	69
9.	Sicherheitsmaßnahmen und technische Lösungen.....	71
	Referenzen.....	73

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

Die Verwendung von flüssigem 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 kryogenen Brennstoffe 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:

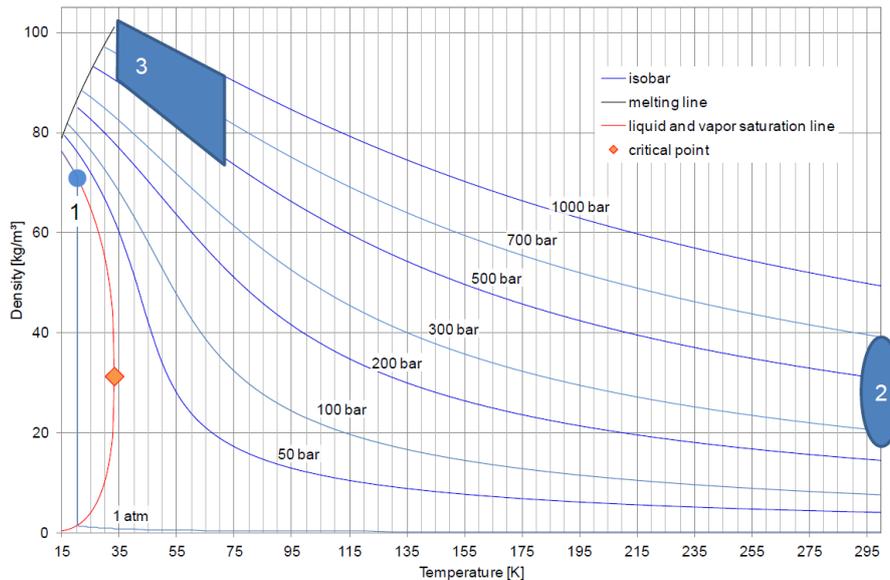
- die physikalischen und chemischen Eigenschaften von LH₂ zu verstehen;
- die Gefahren von kryogenem Wasserstoff zu kennen;
- die Freisetzung und Verbrennung von kryogenem Wasserstoff sowie der thermischen und druckbedingten Gefahren zu erkennen;
- mit den Technologien zur Erzeugung, Speicherung und zum Transport von LH₂ vertraut zu 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 druckbeaufschlagten 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].

Beim Umgang mit LH₂ in geschlossenen Räumen besteht eine Gefahr darin, dass sich aufgrund der Volumenzunahme um den Faktor 845 beim Aufheizen von LH₂ von seinem Siedepunkt (20.369 K) auf Umgebungsbedingungen die Zusammensetzung der örtlichen Atmosphäre drastisch ändern kann. In einem geschlossenen Raum, der vollständig mit LH₂ gefüllt ist, kann der Enddruck nach der Erwärmung auf 300 K auf theoretisch geschätzte 172 MPa ansteigen, was mit Sicherheit zu einem Überdruck bis hin zum Bersten von Systemen führt [4].

Ein weiteres Absinken der Temperatur unter den Siedepunkt führt schließlich zur Bildung von festem Wasserstoff. Gemische aus flüssigem und festem Wasserstoff oder pastigem Wasserstoff (slush liquid hydrogen, SLH₂) bieten die Vorteile einer um bis zu 16 % höheren Dichte, einer um bis zu 18 % höheren Wärmekapazität und einer verlängerten Speicherzeit des Kryogens, da der Feststoff schmilzt und Wärme absorbiert. Daher ist es von besonderem Interesse, pastigen Wasserstoff als Raketentreibstoff für Weltraummissionen zu verwenden. Da der Wasserstoffdampfdruck mit abnehmender Temperatur stark abnimmt, von 98 kPa (was etwa dem Atmosphärendruck entspricht) bei 20 K auf 13 kPa bei 13 K, müssen SLH₂-Systeme für einen sicheren Betrieb unterhalb des Atmosphärendrucks ausgelegt sein. Bei einem Druck unterhalb des Umgebungsdrucks muss das Speichersystem gegen das Eindringen von Luft geschützt werden, was eine Gefahr darstellt.

Am Tripelpunkt von Wasserstoff mit einer Temperatur von 13,8 K und einem Druck von 7,2 kPa können alle drei Phasen im Gleichgewicht existieren (Abbildung 2). Der Siedepunkt steigt mit dem Druck bis zum kritischen Punkt an, der durch $T_c = 33,15 \text{ K}$, $p_c = 1,296 \text{ MPa}$ mit einer kritischen Dichte von $\gamma_c = 31,4 \text{ kg/m}^3$ gegeben ist. Eine Druckerhöhung über den kritischen Punkt hinaus hat keinen weiteren Einfluss.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

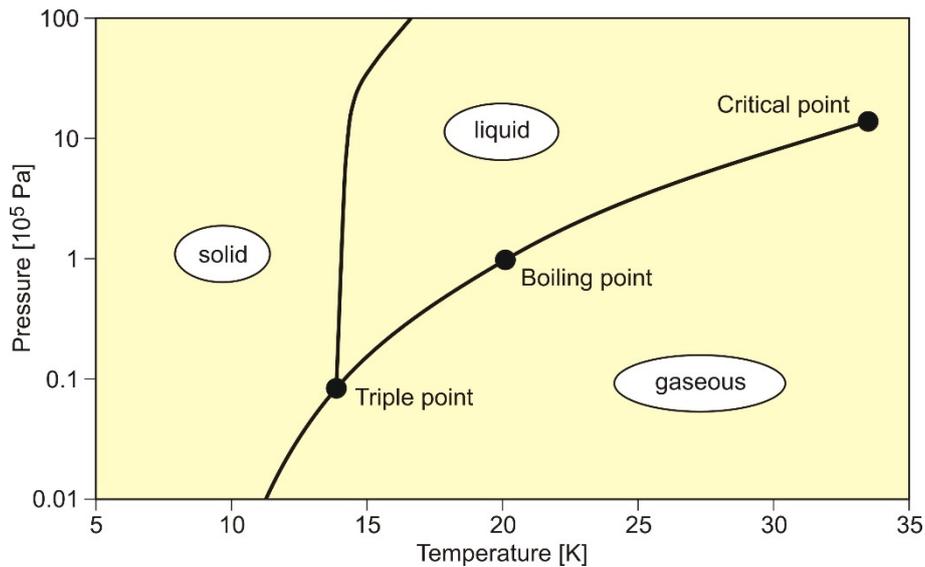


Abbildung 2. Phasendiagramm von Wasserstoff.

Es gibt keine flüssige Phase von Wasserstoff oberhalb seiner kritischen Temperatur. Wenn eine Flüssigkeit erhitzt und über seiner kritischen Temperatur gehalten wird, ist es unmöglich, es mit Druck zu verflüssigen. Wenn Druck angewendet wird, bildet sich eine einphasige „überkritische Flüssigkeit“, die durch T_c und p_c gekennzeichnet ist. Der Begriff "überkritisch" bezieht sich im Allgemeinen auf Bedingungen oberhalb der kritischen Temperatur und in der Nähe des kritischen Drucks. Es weist gas- und flüssigkeitsähnliche Eigenschaften auf, ohne seine chemische Struktur zu verändern. Es ist gasähnlich, da es komprimierbar ist und leicht durch Materialien diffundiert; es ist flüssigkeitsähnlich, da es eine vergleichbare Dichte hat und Materialien auflösen kann. Dazwischen gibt es einige Übergangszustände, die durch starke strukturelle Fluktuationen gekennzeichnet sind und das ungewöhnliche Verhalten von Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes auf allen Skalen von mikroskopisch bis makroskopisch verursachen.

Aufgrund der starken Abhängigkeit von Temperatur und Druck im überkritischen Zustand variieren die thermophysikalischen Eigenschaften von kryogenem Wasserstoff insbesondere im nahkritischen Bereich stark. Durch eine geeignete Steuerung von Druck und Temperatur kann man auf einen erheblichen Bereich physikalisch-chemischer Eigenschaften zugreifen, z. B. Dichte, Viskosität, Diffusionsvermögen, ohne eine Phasengrenze zu überschreiten. Die spezifische Wärmekapazität hat ein Maximum bei der so genannten pseudokritischen Temperatur. Auch die isotherme Kompressibilität ist knapp oberhalb der kritischen Temperatur besonders groß; am kritischen Punkt tendiert sie gegen unendlich. Bei einem stark kompressiblen Fluid bedeutet ein kleines Temperaturgefälle ein großes Dichtegefälle. Es weist im Vergleich zu Flüssigkeiten höhere Fließgeschwindigkeiten auf. Ein wichtiger Faktor kann sein, dass das Fluid aufgrund der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur einen turbulenten bis laminaren Übergang durchläuft. Die Wärmeübergangskoeffizienten sind im Übergangsbereich unvorhersehbar und im laminaren Bereich viel geringer.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Wasserstoff koexistiert in zwei isomeren Formen, ortho- und para-Wasserstoff. Ein geringer energetischer Unterschied ist gegeben, wenn die Spins der beiden Protonen eines Wasserstoffmoleküls entweder parallel (ortho) oder antiparallel (para) ausgerichtet sind. Die Existenz der beiden Formen wurde 1929 von Bonhoeffer und Harteck [5] experimentell nachgewiesen, wobei Holzkohle als Katalysator für die Trennung verwendet wurde. Die Trennung ist von der Temperatur abhängig (Abbildung 3). Normaler Wasserstoff ist bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 75 % ortho und 25 % para Wasserstoff. Im unteren Temperaturbereich < 80 K ist der para-Wasserstoff die stabilere Form. Bei 20 K, im thermischen Gleichgewicht, betragen die Konzentrationen 99,825% para und 0,175% ortho. Die Umwandlungsrate zwischen ortho- und para-Zuständen ist in der Gasphase mit $0,0114 \text{ h}^{-1}$ langsam. Der nicht katalysierte Übergang vollzieht sich über einen längeren Zeitraum (etwa 3-4 Tage), bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Magnetische Materialien und geringe Sauerstoffkonzentrationen können jedoch die ortho-para-Umwandlung beschleunigen, indem sie die Geschwindigkeit um mehrere Größenordnungen auf die Größenordnung von Stunden erhöhen. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird in vielen technischen Anwendungen als ein sehr guter Katalysator für die Umwandlung verwendet.

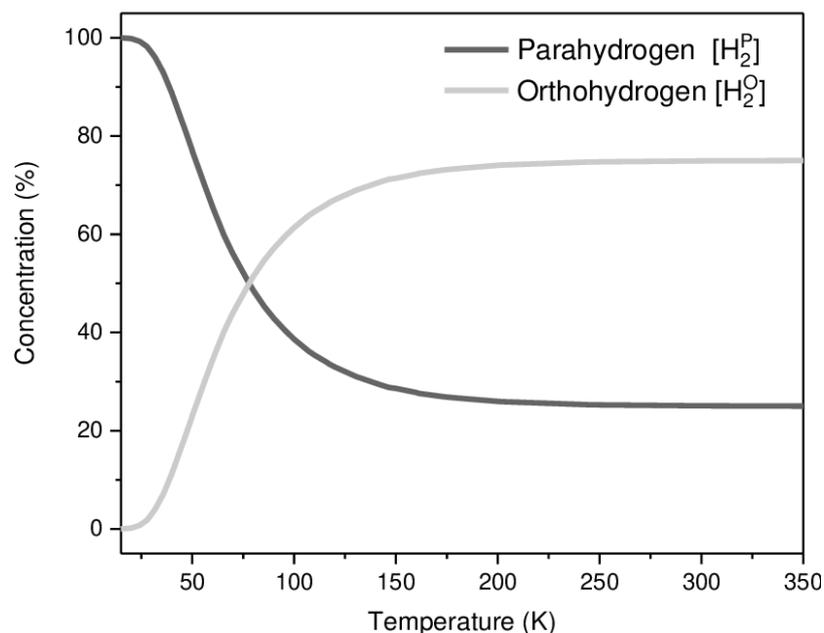


Abbildung 3. Gleichgewichtskonzentration von ortho- und para-Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur [6].

Die Umwandlung von ortho- in para-Wasserstoff ist eine exotherme Reaktion mit einer Umwandlungsenergie von 270 kJ/kg bei Raumtemperatur, die mit abnehmender Temperatur zunimmt. Bei Temperaturen unter 77 K ist sie mit 523 kJ/kg nahezu konstant. Die bei der ortho-para-Umwandlung freigesetzte Wärme ist größer als die latente Verdampfungs-/Kondensationswärme (446 kJ/kg bei derselben Temperatur), was bedeutet, dass normaler flüssiger Wasserstoff selbst in einem perfekt isolierten Behälter vollständig verdampfen kann.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

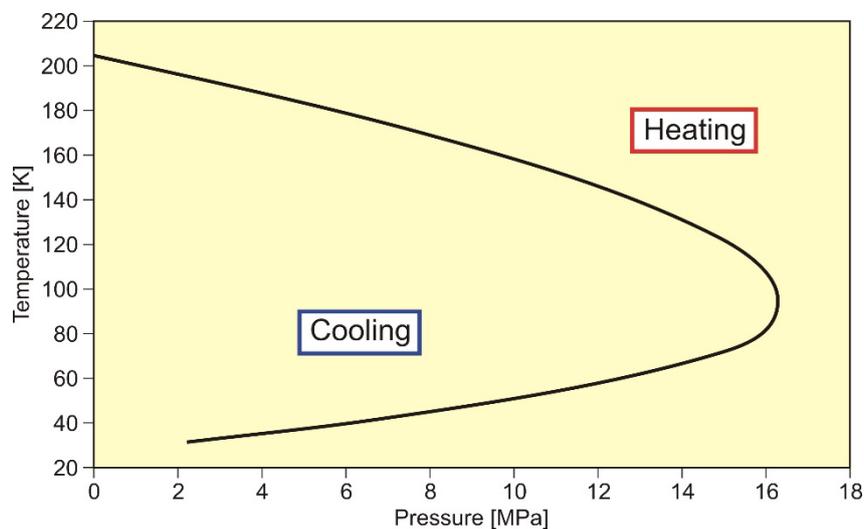
Dies stellt daher ein Sicherheitsproblem dar, das eine Auslegung der LH₂-haltigen Systeme erfordert, um die Wärme der ortho-Para-Umwandlung auf sichere Weise abführen zu können.

Für die innere Kühlung von Gasen kann der adiabatische ideale Drosselungsprozess angewendet werden. Dieser -so genannte Joule-Thomson-Effekt ergibt sich aus den Kräften zwischen den Gasmolekülen. Es handelt sich um „innere Arbeit“ gegen oder in Richtung der zwischen den Molekülen wirkenden van der Waals-Kräfte. Das bedeutet, dass die Temperatur eines realen Gases bei der Expansion (Druckentlastung) bei konstanter Enthalpie -unter die Inversionstemperatur ($T < T_i$)- sinkt oder über diese Temperatur ($T > T_i$) steigt.

Der Joule-Thomson-Effekt wird mit dem Joule-Thomson-Koeffizienten quantifiziert, der die Temperaturänderung bei Druckänderung und konstanter Enthalpie beschreibt:

$$\mu_{TJ} = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H \quad (1)$$

Er ist negativ, wenn die Temperatur sinkt, und positiv bei steigender Temperatur. Bei einem idealen Gas oder bei der Inversionstemperatur ist sie gleich Null. Somit bilden alle Stellen, an denen keine Temperaturänderung auftritt, die sogenannte Inversionskurve, die für Wasserstoff als reales Gas dargestellt ist (siehe Abbildung 4). Im Gegensatz zu den meisten anderen Gasen liegt die Inversionstemperatur von Wasserstoff bei Atmosphärendruck bei 193 K und damit weit unter der Umgebungstemperatur. Ein Sicherheitsrisiko besteht darin, dass die plötzliche Druckentlastung eines GH₂-Speicherbehälters aufgrund des negativen Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasserstoff bei Standardtemperatur zu einer Entzündung führen kann. Der tatsächliche Temperaturanstieg beträgt jedoch nur 6 K, wenn ein plötzlicher Druckabfall von 20 MPa auf Umgebungsdruck erfolgt. Die Chance einer spontanen Zündung allein durch diesen Effekt ist gering. Wahrscheinlicher ist eine Zündung durch elektrostatische Aufladung von Staubpartikeln während des Druckabfalls oder durch Selbstzündung, Stoßdiffusionszündung oder andere Mechanismen wie Funkenentladungen von isolierten Leitern, Büschelentladungen, Koronaentladungen [7].



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 ein größeres Gebiet vom Freisetzungspunkt abdecken kann. Der Einfluss der Temperatur wird in der modifizierten Burgess-Wheeler-Gleichung für die LFL ausgedrückt, die für Wasserstoff (bei Umgebungsdruck) gilt [8]:

$$c_{LFL} = c_{LFL}(300\text{K}) - \frac{3.14}{\Delta H_c} (T - 300) = 4.0 - 0.013 (T - 300) \quad (\text{vol}\%) \quad (2)$$

wobei ΔH_c - Nettowärme der Verbrennung, = 242 kJ/mol; T - Temperatur, K.

Für nur verdampften Wasserstoff am Siedepunkt beträgt die LFL 7,7 %. Die entsprechende Gleichung für die obere Entflammbarkeitsgrenze (UFL) lautet [9]:

$$c_{UFL} = 74.0 + 0.026 (T - 300) \quad (\text{vol}\%) \quad (3)$$

gültig für den Temperaturbereich $150 \leq T \leq 300$, mit T in K.

Eine neuere experimentelle Studie [10] kommt zu einer leicht modifizierten linearen Beziehung zwischen Entflammbarkeitsgrenzen und Temperatur und empfiehlt die folgenden Gleichungen:

$$c_{LFL} = 4.64 - 0.0067 T \quad (\text{vol}\%) \quad (4)$$

im Temperaturbereich $-150^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$, und

$$c_{UFL} = 73.8 + 0.033 T \quad (\text{vol}\%) \quad (5)$$

im Temperaturbereich $-60^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$.

Alle oben genannten Korrelationen zwischen LFL und UFL sind in Abbildung 5 dargestellt.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

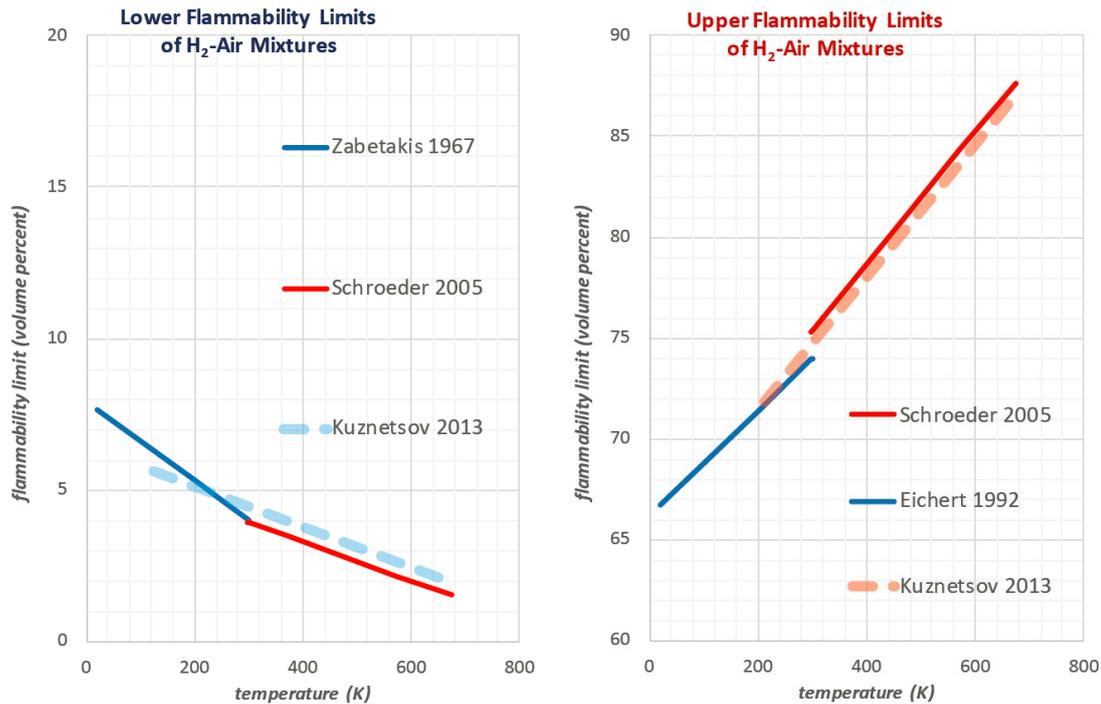


Abbildung 5. Entflammbarkeitsgrenzen in Wasserstoff-Luft-Gemischen, LFL (links) und UFL (rechts) [8-10].

Die Selbstentzündungstemperatur von 858 K ist relativ hoch, kann aber durch katalytische Oberflächen gesenkt werden. Die Mindestzündenergie bei stöchiometrischem Gemisch liegt bei 17 μJ (Umgebungstemperatur, Druck und Zündung von Wasserstoff in normaler Luftzusammensetzung), also viel niedriger als bei Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen. 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 [11].

Bei offenen LH₂ Pools ist zu berücksichtigen, dass kaltes Wasserstoffgas im Vergleich zu Umgebungsgas weniger flüchtig ist und daher eher zur Bildung eines entflammbaren Gemischs mit Luft neigt. Außerdem verunreinigt sich LH₂ in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft schnell durch Kondensation und Verfestigung von Luftbestandteilen. Feste Partikel können zur Verstopfung von Überdruckventilen, Entlüftungen oder Filtern führen. Außerdem kondensiert aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte von Stickstoff (77,3 K) und Sauerstoff (90,2 K) der Sauerstoff beim Abkühlen zuerst bzw. verdampft beim Erwärmen zuletzt, wobei in beiden Fällen immer ein sauerstoffangereichertes Kondensat entsteht, das schockexplosive Gemische bildet. Darüber hinaus kann flüssiger oder fester Sauerstoff in Verbindung mit einem anderen brennbaren Stoff, auch wenn dieser fest und somit nicht "brennbar" ist, hochexplosive Gemische mit drastisch verringerter Zündenergie bilden. Beispiele hierfür sind LH₂ plus feste

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Luft mit einem O₂-Anteil von > 40 % oder flüssiger Sauerstoff, der auf Asphalt verschüttet wird [8].

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 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 wie andere Formen von Wasserstoff und ist kalt genug, um atmosphärischen Sauerstoff zu verflüssigen oder sogar zu verfestigen, was eine Explosionsgefahr darstellen kann.

Aufgrund der Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff und der Anforderungen von Wasserstoff-Energieanwendungen fällt die Verwendung von LH₂ in einer geschlossenen Konfiguration nicht in den Anwendungsbereich des HyResponder-Projekts. Im Rahmen des PRESLHY-Projekts (D2.2 "Analyse des Stands der Technik", 2018) wurde eine Überprüfung der vorhandenen Literatur zu physikalischen Phänomenen im Zusammenhang mit LH₂ durchgeführt. Auf dieser Grundlage werden zur Definition der verschiedenen Gefahrenszenarien und der damit verbundenen Folgen nur die LH₂-Lagerung betrachtet. Tabelle 1 fasst diese Ereignisse mit ihren anfänglichen Ursachen und möglichen endgültigen Folgen zusammen.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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 H_2 -Flüssigkeitspool, Verdampfung unter Bildung einer brennbaren Wolke	Flüssigwasserstoffstrahl und möglicher Rainout, der einen LH_2 -Pool am Boden bildet, sowie Überdruckeffekte aufgrund der Entzündung eines brennbaren Gemischs
5 - Leck in der Leitung zwischen Pumpe und Verdampfer	1000 bar, flüssig diphaseische 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.

Das Verhalten bei der Freisetzung von flüssigem Wasserstoff und die damit verbundenen Folgen hängen vom Ausgangsdruck ab. Aus diesem Grund werden in Tabelle 1 für jedes befürchtete Ereignis Angaben zum Druck und zum Zustand des Wasserstoffs gemacht.

4.1 Auswirkungen von kryogenem Wasserstoff auf Materialien

Die Beanspruchung, die ein Baumaterial aushalten kann, wird durch seine Duktilität bestimmt (Abbildung 6). Ein Material ist elastisch, wenn es nach einer Dehnung unter Spannung in seine ursprüngliche Form und sein ursprüngliches Volumen zurückkehrt, sobald die Spannung aufgehoben wird. Ab einer bestimmten Dehnung weicht es von der Linearität ab, d. h. das Material behält eine bleibende Dehnung bei, die dem plastischen Verformungsverhalten zuzuschreiben ist. Die aufgebrachte Spannung ist die so genannte "Fließspannung". Mit einer weiteren Erhöhung der Dehnung wird schließlich die "Bruch- oder Zugspannung" erreicht, über die hinaus die Spannung bis zum Bruch stetig abnimmt. Im Gegensatz dazu weist ein

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

spröder Werkstoff keine dauerhafte plastische Dehnungsphase auf, sondern bricht abrupt und ohne Vorwarnung, sobald er seiner Zugspannung ausgesetzt wird [5].

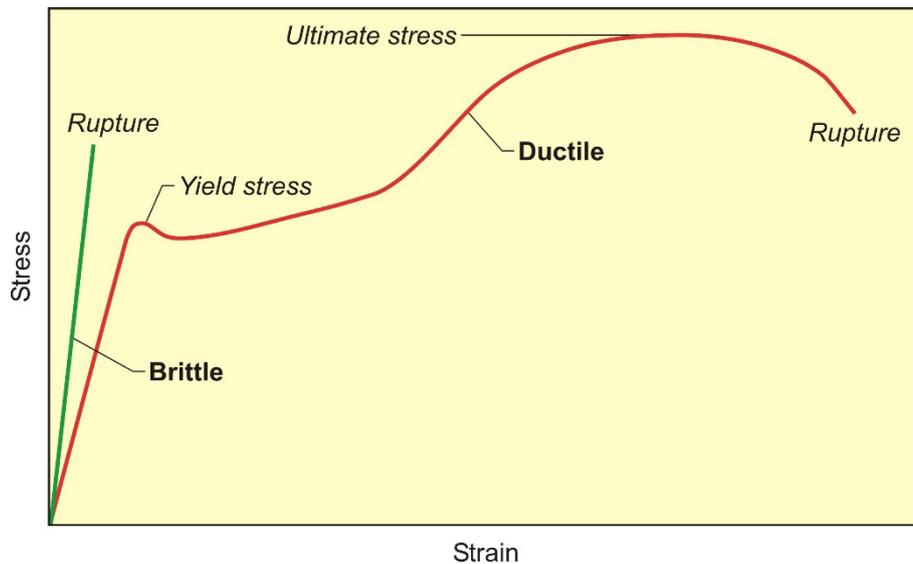


Abbildung 6. Duktiles und sprödes Verhalten von Werkstoffen [5].

Es ist seit langem bekannt, dass Wasserstoff eine schädliche Wirkung auf einige Metalle hat, indem er deren physikalische Eigenschaften verändert. Dies ist im Wesentlichen auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen zurückzuführen, die im Metallgitter gelöst sind und sich in gestörten Gitterbereichen ansammeln. Abgesehen von diesem Effekt der Wasserstoffversprödung gibt es einen weiteren Einfluss auf Strukturmaterialien bei kryogenen Temperaturen, der für die meisten Betriebsausfälle von spröden Materialien verantwortlich ist. Mit abnehmender Temperatur nehmen bei den meisten Metallen die Streckspannung und die Bruchspannung zu, was im Allgemeinen mit einem entsprechenden Rückgang der Bruchzähigkeit verbunden ist, die ein Maß für die Fähigkeit von Werkstoffen ist, der Rissausbreitung zu widerstehen. Je geringer die Zähigkeit, desto kleiner ist die tolerierbare Risslänge.

Ein Werkstoff kann von duktilem zu sprödem Verhalten übergehen, sobald die Temperatur unter seine so genannte "Null-Duktilitätstemperatur" fällt. Diese Temperatur ist kein fester Wert, sondern kann je nach vorheriger Wärme- oder mechanischer Behandlung und je nach Legierungszusammensetzung bzw. Verunreinigungen variieren. Sie ist im Prinzip die Mindesttemperatur, bei der ein Konstruktionswerkstoff als brauchbar angesehen wird, und kann manchmal deutlich höher sein als die Temperatur des Kryogens. Bei einigen Werkstoffen reicht bei kryogener Temperatur schon eine geringe Belastung aus, um sie zu brechen, und dies kann sehr schnell geschehen, was zu einem fast sofortigen Versagen führt. Dieser Effekt ist ein besonderes Problem bei kryogenen Ausrüstungen, die periodischen Veränderungen ausgesetzt sind, und wurde bei mehreren Unfällen als Ursache für das Versagen eines kryogenen Lagerbehälters festgestellt, z. B. beim Bruch eines 4250 m³ LNG-Tanks in Cleveland, USA,

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

im Jahr 1944 [8], als das Materialverhalten bei kryogenen Temperaturen noch nicht umfassend verstanden wurde.

Die Komponenten eines kryogenen Systems unterliegen in der Regel einem thermischen Gradienten, einige nur während der Abkühl- oder Aufwärmphase, andere sogar im stationären Betrieb. Starke Gradienten, insbesondere wenn sie nichtlinear sind, führen zu Spannungen, die zu einem Bruch führen können. Thermische Gradienten sind in Systemen mit geschichteten Zweiphasenströmungen von Kryogenen von Bedeutung.

Niedrige Temperaturen können sich auch durch thermische Kontraktion auf die Materialien auswirken und große thermische Spannungen verursachen, wenn das System die unterschiedliche thermische Kontraktion der Materialien nicht auffangen kann. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist eine Funktion der Temperatur. Bei vielen Werkstoffen, die auf kryogene Temperaturen abgekühlt werden, hat bis 77 K bereits mehr als 90 % der gesamten Kontraktion stattgefunden. Der Koeffizient beträgt etwa 0,3 % bei Eisenbasislegierungen, 0,4 % bei Aluminium und mehr als 1 % bei vielen Kunststoffen [5, 12]. Kryo-Behälter oder -Rohrleitungen müssen diese Kontraktion berücksichtigen, um große thermische Spannungen zu vermeiden.

Werkstoffe mit ausreichend hoher Festigkeit und hoher Duktilität, die sich bei niedrigen Temperaturen gut verarbeiten lassen, einschließlich Aluminium und die meisten seiner Legierungen, Kupfer und seine Legierungen, Nickel und einige seiner Legierungen sowie austenitische nichtrostende Stähle, sollten in kryogenhaltigen Systemen verwendet werden.

Bei vielen Materialien ist die spezifische Wärme unterhalb von 200 K stark temperaturabhängig, was zeigt, dass bei kryogenen Temperaturen viel weniger Wärme erforderlich ist, um die Temperatur eines Körpers zu erhöhen, als bei Umgebungstemperatur. Ein Beispiel: Die Wärmekapazität von Aluminium sinkt von etwa 950 J/(kg·K) bei Umgebungstemperatur auf weniger als 10 J/(kg·K) bei 20 K.

4.2 Physiologische Probleme mit kryogenem Wasserstoff

Wasserstoff wird als ungiftig, nicht sauer und nicht krebserregend eingestuft und ist ein einfaches Erstickungsmittel, für das kein Grenzwert (TLV) oder LD50-Wert (lethal dose 50%) festgelegt wurde [12].

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 Sauerstoff₂ 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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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 Körpertemperatur, was zu Unterkühlung, Organfunktionsstörungen und Atemdepression führt [5].

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

4.3 Sofortige Zündung der unter Druck stehenden LH₂-Freisetzung

Die unmittelbare Zündung eines LH₂-Hochdruckstrahls scheint einem Hochdruckstrahl aus gasförmigem Wasserstoff ähnlich zu sein, mit Überdruckeffekten aufgrund der Zündung. Die Arbeit hat gezeigt, dass das Ähnlichkeitsgesetz für kryogene, nicht gezündete Freisetzungen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

angewendet werden kann, und die für gasförmige Freisetzungen entwickelten Strahlflammenkorrelationen sind ebenfalls anwendbar [13].

4.4 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 7. LH₂-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 7). Daher sind die Folgen einer Entzündung dieser brennbaren Wolke in Bezug auf die Intensität und die Entfernung der Auswirkungen möglicherweise größer. 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 welche Folgen die Kombination dieser beiden physikalischen Phänomene haben wird.

4.5 Verdampfung eines kryogenen Wasserstoffpools

Wenn flüssiger Wasserstoff verschüttet wird, kann sich eine Lache bilden. Flüssiger Wasserstoff verdampft und bildet eine entflammbare 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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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.

4.6 Unbegrenzte Dampfwellenexplosion (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, Rohrgestell, Vegetation) interagieren, was zu einer Flammenbeschleunigung und im schlimmsten Fall sogar zu einem Übergang von einer Verpuffung zu einer Detonation führen könnte.

4.7 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 LH₂ relevant, das zwar kryogen gelagert wird, aber ebenfalls unter geringem Druck steht. Obwohl LH₂-Behälter so konstruiert sind, dass sie sich bei Verlust des Isoliervakuums 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.

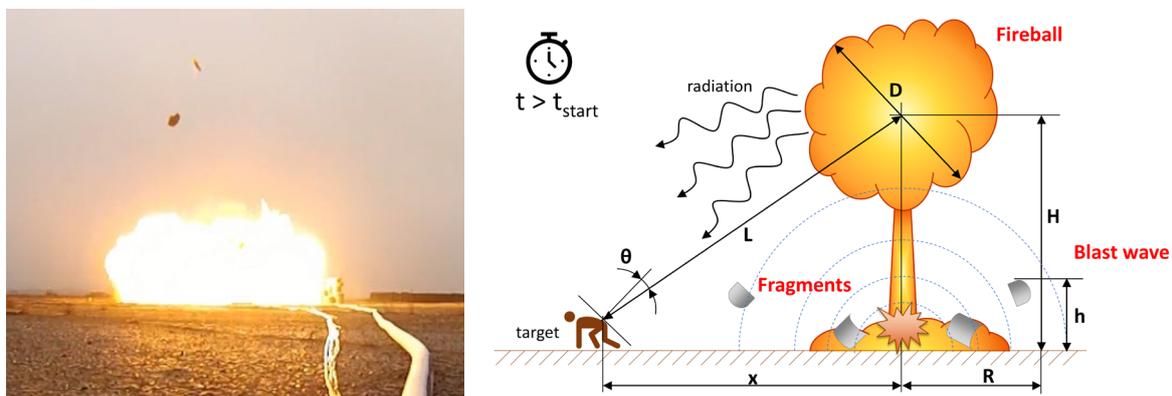


Abbildung 8. BLEVE Hauptfolgen (Foto: BLEVE auf LNG-Tank) [17].

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Es gibt zahlreiche experimentelle und analytische Studien zu BLEVEs für Stoffe wie Butan, Propan, LNG usw., z. B. [14]. Weniger Studien wurden über die Möglichkeit und die Folgen eines LH₂ BLEVE durchgeführt. In einer Studie [15] wurde versucht, eine Korrelation zur Bewertung des Flammenvolumens zu definieren, das durch die Entzündung des Wasserstoff-Luft-Gemischs entsteht, das durch das Austreten von flüssigem Wasserstoff im Bereich von 2,8 -89 L entsteht. Es wurde festgestellt, dass das Flammenvolumen proportional zum Volumen des flüssigen Wasserstoffs (L) mit einem Koeffizienten von 750 ist. Die Autoren veröffentlichten eine Korrelation zur Bestimmung der Höhe und Breite eines Feuerballs in Abhängigkeit von der Masse m_{LH_2} des flüssigen Wasserstoffs:

$$H_{max} = W_{max} = 8.056 \sqrt{m_{LH_2}} \quad (6)$$

Es wurde eine aktualisierte Korrelation für die Größe des Feuerballs vorgeschlagen, die auf Arbeiten von [15] basiert, um Experimente bestmöglich anzupassen und Gefahrenabstände für das Szenario des Bruchs eines Flüssigwasserstoffspeichertanks bei einem Brand in der offenen Atmosphäre zu berechnen [16]. In [17, 18] wurden analytische und theoretische Modelle vorgeschlagen, um die Folgen von BLEVE in Bezug auf Druck und thermische Gefahren zu bewerten.

1996 wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die potenziellen Gefahren eines Bruchs von LH₂-Tanks zu untersuchen [19]. Bei den Versuchen wurde ein einwandiger Tank mit einem Volumen von 120 L verwendet. Es wurden insgesamt zehn Versuche durchgeführt. Die Wasserstoffmasse lag im Bereich von 1,8-5,4 kg. Der maximale Druck im Behälter betrug 1,13 MPa. Die Tanks wurden mit einer Schneidladung entlang des Tankumfangs gesprengt. Die Dauer der Sprengladung betrug etwa 2 ms und wurde als nicht wesentlich zur Explosion beitragend angesehen. Die Muster der Druckdynamik der Druckwelle variierten von Versuch zu Versuch, je nachdem, wie die folgenden verschiedenen Beiträge in rascher Folge oder in ihrer Gesamtheit verifiziert wurden:

- Explosion der Schneidladung;
- Spontane Verdampfung der flüssigen Fraktion nach einem Tankbruch und plötzliche Ausdehnung des gasförmigen Wasserstoffs im Tank;
- Beschleunigung der Flammen und Ausdehnung der Verbrennungsprodukte aus den brennenden Wasserstoff-Luft-Gemischen.

Ein maximaler Überdruck von etwa 50 kPa wurde in 3 m Entfernung vom Tank gemessen. Der maximale Durchmesser des Feuerballs lag je nach Tankdruck zwischen 6 und 15 m. Die maximale Höhe des Feuerballs schwankte zwischen 16 und 20 m über dem Boden, bevor er nach etwa 4 s erlosch.

4.8 RPT-Phänomen

Eine unbeabsichtigte Freisetzung von flüssigem Wasserstoff auf Wasser kann zu einer plötzlichen und heftigen Verdampfung des flüssigen Wasserstoffs führen, die als schneller

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Phasenübergang (Rapid Phase Transition, RPT) bezeichnet wird. Im Rahmen des PRESLHY-Projekts untersuchte die Health and Safety Executive, ob schnelle Phasenübergänge und damit verbundene Druckeffekte zu erwarten sind, wenn Wasser aus Sprinklern oder Schlauchdüsen auf flüssigen Wasserstoff in einer Schale mit den Abmessungen 800 mm x 800 mm x 100 mm aufgebracht wird. Die Versuchsausrüstung (Abbildung 9) umfasste Druckwandler, um den entstehenden Überdruck zu erfassen und die Verifizierung von RPT zu bewerten.



Abbildung 9. Versuchsanlage zur Untersuchung des schnellen Phasenübergangs. Links: voll entwickelter Wasserstrahl aus Sprinklern. Rechts: Wasserstrahl in der Mitte der Schale (rechts).

Die mit den Sprinklersystemen durchgeführten Versuche zeigten, dass der größte Teil der Dampferzeugung innerhalb von etwa 30 Sekunden abgeschlossen war (Abbildung 10).



Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Abbildung 10. Dampferzeugung nach 5, 10, 20 und 30 Sekunden Wasserbeaufschlagung.

Sowohl bei den Tests mit Sprinkler- als auch mit Wasserstrahlssystemen wurde kein signifikanter Überdruck und kein Anzeichen eines schnellen Phasenübergangs während der Versuche festgestellt. Bei dem Versuch mit Sprinklern kam es zu einer erheblichen Eisbildung und -ablagerung in der Beckenwanne. Die Temperaturaufzeichnungen deuten auf eine Ansammlung kondensierter Luft am Boden der Wanne hin. Im Gegensatz dazu gab es am Ende des Tests mit dem Wasserstrahl keine Anzeichen von Eis in der Beckenwanne. Vermutlich hat das Wasser den flüssigen Wasserstoff so schnell verdrängt, dass keine Zeit zum Gefrieren blieb. Die Tests zeigten eine Erhöhung der Verdampfungsrate von LH₂, was im Falle einer Entzündung zu schwerwiegenden Folgen führen könnte.

4.9 Rein kryogene Gefährdungen

- **Materialversprödung**

Kryogene Temperaturen können bei Werkstoffen die Festigkeit von Strukturen bis hin zu irreversiblen Schäden verringern.

- **Verfestigung von Luftbestandteilen**

Bei Freisetzungen von LH₂ oder kaltem H₂ ist es möglich, dass sich feste Partikel (Gefrieren von Wasser und CO₂) und/oder LH₂-Tröpfchen und Luftkondensatrtöpfchen (Reibung und Zerfall) entzünden.

- **Extreme Kältegefahr**

Kryogene Flüssigkeiten und die damit verbundenen kalten Dämpfe und Gase können ähnliche Auswirkungen auf die Haut haben wie eine thermische Verbrennung. Kurze Expositionen, die die Haut im Gesicht oder an den Händen nicht beeinträchtigen würden, können empfindliche Gewebe wie die Augen schädigen. Längere Exposition der Haut oder Kontakt mit kalten Oberflächen können zu Erfrierungen führen. Die Haut erscheint wachsgelb. Anfangs treten keine Schmerzen auf, doch wenn das gefrorene Gewebe auftaut, kommt es zu starken Schmerzen.

Ungeschützte Haut kann an Metall haften, das durch kryogene Flüssigkeiten gekühlt wird. Die Haut kann dann reißen, wenn sie weggezogen wird. Auch nichtmetallische Werkstoffe sind bei niedrigen Temperaturen gefährlich zu berühren. Längeres Einatmen von extrem kalter Luft kann die Lunge schädigen.

- **Erstickungsgefahr**

Wenn kryogene Flüssigkeiten ein Gas bilden, ist dieses Gas sehr kalt und normalerweise schwerer als Luft. Dieses kalte, schwere Gas verteilt sich nicht sehr gut und kann sich in Bodennähe ansammeln. Auch wenn das Gas ungiftig ist, verdrängt es die Luft. Wenn nicht genügend Luft oder Sauerstoff vorhanden ist, kann es zu Erstickung und Tod kommen. Sauerstoffmangel ist eine ernste Gefahr in geschlossenen oder beengten Räumen.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Kleine Flüssigkeitsmengen können zu sehr großen Gasmengen verdampfen. So verdampft beispielsweise ein Liter flüssiger Wasserstoff zu 848 Litern Wasserstoffgas, wenn er auf Raumtemperatur erwärmt wird.

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 Dampf Wolke, die Höhe, die sie erreichen kann, die Zeit, bis sie ausreichend unter die Entflammbarkeitsgrenzen verdünnt ist, und die Gesamtmenge des Brennstoffs in der Wolke.

5.1 Einphasige Freisetzungen

Es wurden Experimente zur Freisetzung von kryokomprimiertem Wasserstoff bei Temperaturen von 50, 200 und 300 K und Drücken bis zu 90 MPa durchgeführt [20]. Der Durchmesser der Freisetzung lag im Bereich von 0,2-1 mm. Die Ergebnisse zeigten, dass mit abnehmender Vorlauftemperatur die Leckageflussrate und die Wasserstoffkonzentration zunehmen. Die Ergebnisse der Wasserstoffverteilung wurden verwendet, um eine empirische Beziehung zur Bestimmung des 1%igen Konzentrationsabstands auf der Grundlage des Wasserstoffmassenstroms zu erstellen.

Die Universität Ulster analysierte die Anwendbarkeit der fiktiven Düsentheorie [21] in CFD-Simulationen zur Vorhersage des Konzentrationsabfalls in kryogenen unterexpandierten Strahlen (PRESLHY D3.2, 2021). Das CFD-Modell verwendet einen RANS-Ansatz mit einem realisierbaren- $\kappa\epsilon$ -Modell für die Turbulenz. Die Simulationsergebnisse stimmten gut mit den Ergebnissen der Experimente von [22] überein, bei denen ein Auslösedruck von bis zu 0,5 MPa und eine Temperatur im Bereich von 50-61 K gemessen wurde (Abbildung 11). Die CFD-Ergebnisse zeigten, dass für das gegebene Szenario das Vorhandensein eines Luftstroms zum Strahl keine Auswirkungen auf den axialen Wasserstoffabbau hat. Es wurde festgestellt, dass die Absauggeschwindigkeit an der Haube die Ergebnisse nicht beeinflusst, wenn sie im Versuchsbereich von 2-8 m/s variiert wird.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

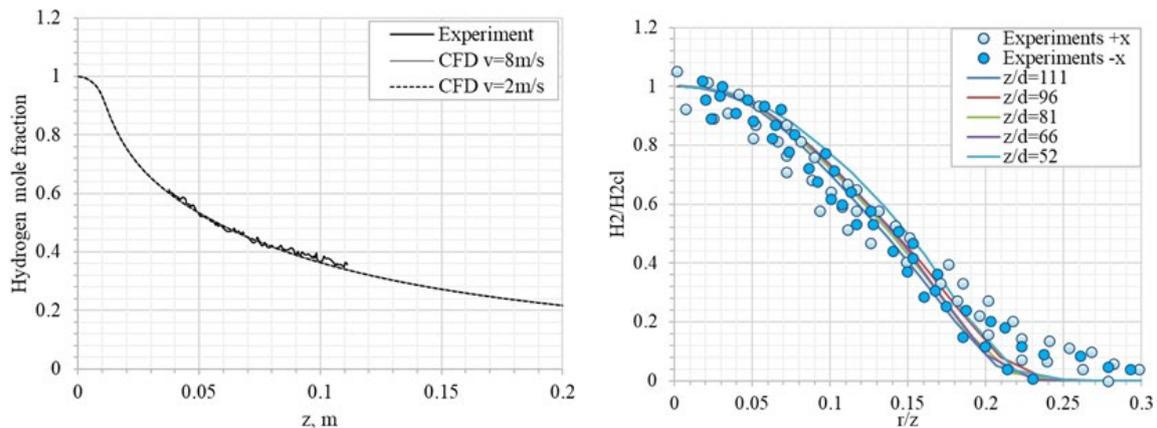


Abbildung 12. Wasserstoffkonzentration entlang der Strahlachse (links) und normalisierter radialer Abstand (rechts): Simulationsergebnisse im Vergleich zu Experimenten für einen Test mit $T = 61$ K, $P = 0,2$ MPa und $d = 1,25$ mm.

Die Eigenschaften der kryogenen Strömung an der Düse können durch die Wärmeübertragung durch die Wand eines nicht isolierten Rohrs, das das Speichersystem mit der Düse verbindet, erheblich beeinflusst werden. Dies wurde von der Universität Ulster numerisch untersucht (PRESLHY D3.2, 2021), und die Ergebnisse zeigten, dass selbst in einem nur 60 mm kurzen Abgaberohr, das der Umgebungsluft ausgesetzt ist, der Wärmeübertragungseffekt zu einem Rückgang des Wasserstoffmassenstroms um 9 % und zu erheblichen Schwankungen der Strömungstemperatur und der Eigenschaften an der Düse führen kann.

5.2 Mehrphasige Veröffentlichungen

Die Experimente wurden mit kryogenem Wasserstoff durchgeführt, der durch eine elliptische, konvergierend-divergierende Düse mit einem Halsdurchmesser von 2,934 mm freigesetzt wird [23]. Die untersuchten Wasserstoff-Stagnationsbedingungen lagen im Bereich der unterkühlten Flüssigkeit. Die Drücke lagen im Bereich von 1,29-5,89 MPa und die Temperaturen im Bereich von 27,2-32,3 K. Die NASA-Experimente wurden in mehreren Modellierungsstudien verwendet, um die Fähigkeit von Mehrphasen-Freisetzungsmodellen zur Vorhersage des Wasserstoffmassenstroms und der Eigenschaften an der Düse zu bewerten.

Es wurde ein homogenes Nicht-Gleichgewichts-Blitzmodell (homogeneous non-equilibrium flash model, HNEM) verwendet [24, 25], das die Überhitzung von Flüssigkeiten durch einen konstanten, vorgeschriebenen "Nicht-Gleichgewichts"-Parameter berücksichtigt. Der Ansatz implementiert die NIST EoS [26]. Die Berechnungen ergaben durchweg größere Massenflüsse als die experimentell gemessenen, jedoch mit einer Schwankungsbreite von 10 %. Das Homogeneous Equilibrium Model (HEM) wurde zur Modellierung der NASA-Freisetzungen verwendet [27, 28]. In diesem Fall wurde ebenfalls die NIST EoS verwendet, und die Massenflussrate wurde mit einer Genauigkeit von 10 % vorhergesagt.

6. Verbrennung

6.1 Brände durch kryogene Strahlen

6.1.1 Thermische Belastungen

Es wurden mehrere experimentelle Studien zu den thermischen Gefahren von Bränden kryogener Wasserstoffstrahlen durchgeführt. In der Arbeit von Friedrich et al. [29] wurden gezündete Wasserstofffreisetzungen mit Absolutdrücken bis zu 3,5 MPa und Temperaturen im Bereich von 34-65 K analysiert. In einem Abstand von 0,75 m vom Strahlfeuer wurden Strahlungswerte bis zu 10 kW/m² gemessen. Nach den veröffentlichten Schadenskriterien [30] würde eine in dieser Entfernung stehende Person Verbrennungen zweiten Grades erleiden, wenn sie 20 s lang dem Strahlfeuer ausgesetzt wäre. Die Sandia National Laboratories (SNL) haben den Strahlungswärmefluss von kryogenen Düsenbränden mit Auslösetemperaturen bis zu 37 K und Drücken bis zu 0,6 MPa gemessen [31]. Die Experimente zeigten, dass bei gleichem Massendurchsatz die Abnahme der Austrittstemperatur zu einem Anstieg des Strahlungswärmestroms führte. Es wurde festgestellt, dass die Flammenlänge gut mit der Quadratwurzel der Reynoldszahl korreliert.

Saffers et al. [32] schlugen eine dimensionslose Korrelation zur Bestimmung der Flammenlänge von expandierten und unterexpandierten Wasserstoffstrahlbränden vor. Die Korrelation wurde an Strahlbränden mit Drücken im Bereich von 1-90 MPa und Temperaturen im Bereich von 187-300 K validiert. Der Validierungsbereich der Korrelation wurde in [33] weiter ausgedehnt, um Temperatur und Druck im Bereich von 46-295 K bzw. 0,2-0,6 MPa abs. freizugeben.

Eine Auswahl von Experimenten der SNL [31] diente zur Validierung eines CFD-Modells (Computational Fluid Dynamics; rechnerische Flüssigkeitsdynamik) zur Simulation der Flammenlänge und des Strahlungswärmestroms bei kryogenen Wasserstoffstrahlbränden mit einem Druck von bis zu 0,5 MPa, abs. und einer Temperatur im Bereich von 48-82 K [34]. Die thermische Dosis für solche Strahlbrände wurde in Ref. [34]. Für alle Tests wurde festgestellt, dass Personen in einem Abstand von 0,5 m von der Flammenachse weniger als 30 s stehen sollten, um keine Verbrennungen ersten Grades zu erleiden. Im Rahmen des PRESLHY-Projekts (PRESLHY D5.2, 2021) erweiterte die Universität Ulster die CFD-Modellvalidierung auf horizontale kryogene Wasserstoffstrahlbrände mit Drücken bis zu 2 MPa durch Vergleich mit den von Breitung et al. durchgeführten Experimenten [35]. Die numerischen Ergebnisse lieferten Einblicke in die thermischen Gefahren von horizontalen Strahlbränden und die damit verbundenen Abstände zum "Nicht-Schaden"-Niveau für Menschen. Es wurde festgestellt, dass der Auftrieb der Verbrennungsprodukte einen positiven Effekt auf die Verringerung des durch die Temperatur definierten Unbedenklichkeitsabstands entlang der Freisetzungsrichtung hat. Dieser verringerte sich von $x = 3,5 \times L_f$ bei Bränden mit vertikalem Strahl auf $x = 2,2 \times L_f$ bei Bränden mit horizontalem Strahl (L_f ist die Flammenlänge). Die Wärmestrahlung führte zu längeren "schadlosen" Abständen in Strahlrichtung ($x = (3,0-3,2) \times L_f$) im Vergleich zu einem

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

durch die Temperatur definierten Gefahrenabstand. Die Universität Ulster entwickelte ein reduziertes Instrument zur Bewertung des Strahlungswärmeflusses in der Umgebung von Wasserstoffstrahlbränden durch vertikale und horizontale Freisetzungen von Wasserstoff bei Umgebungs- und kryogener Temperatur (PRESLHY D6.5, 2021). Das reduzierte Tool basiert auf dem gewichteten Mehrquellen-Flammenstrahlungsmodell, das von [36] entwickelt und von [37] für die Anwendung auf großflächige Flammen erweitert wurde. Die Vorhersage des Strahlungswärmestroms hängt von der Bewertung des Strahlungsanteils X_{ab} , der das Verhältnis zwischen der von der Flamme effektiv als Strahlung emittierten Energie und der mit dem Brennstoffstrom verbundenen chemischen Energie ist, basierend auf der folgenden Korrelation [38]:

$$X = 0.08916 \log_{10}(t_f \cdot \alpha_f \cdot T_{ad}^4) - 1.2172 \quad (7)$$

Die Universität Ulster passte das Modell an, um die Bewertung der Flammenlänge und -breite durch die dimensionslose Korrelation einzubeziehen, die bei kryogenen Freisetzungen in Ref. [33] und erweiterte den Validierungsbereich auf Wasserstoffstrahlbrände mit einem Druck im Bereich von 0,2 bis 90 MPa und Temperaturen im Bereich von 48 bis 315 K.

6.1.2 Druckbelastungen durch verzögerte Zündung

Bei einer Verzögerung zwischen dem Beginn der Freisetzung und der Zündung des brennbaren Gemischs im hochturbulenten Wasserstoffstrahl kann es zu erheblichen Verpuffungsdrücken kommen. Experimente zur verzögerten Zündung von Freisetzungen bei Umgebungstemperatur und 40 MPa Ausstoßdruck erzeugten einen Überdruck von bis zu 20 kPa in 4 m Entfernung [39]. Mehrere experimentelle Studien zu Wasserstofffreisetzungen bei Umgebungstemperatur zeigten die Abhängigkeit des Überdrucks der Druckwelle von den Freisetzungsbedingungen, d. h. Druck und Öffnungsdurchmesser, und den Zündparametern, d. h. Verzögerungszeit und Ort [40, 41].

In der Studie von Friedrich et al. [42] werden Versuche zur verzögerten Zündung von Wasserstofffreisetzungen mit einem Druck von bis zu 3,5 MPa, Freisetzungstemperaturen im Bereich von 34-65 K und Düsendurchmessern von 0,5-1,0 mm vorgestellt. Die Ergebnisse zeigten, dass die maximale Zünddistanz für eine Position gefunden wurde, die 7 Vol.-% Wasserstoff in Luft entspricht. Die maximale Flammenrückschlagsdistanz wurde für H₂= 9 Vol.-% ermittelt, was geringfügig niedriger ist als die Distanz für Freisetzungen bei Umgebungstemperatur, die 11 % entsprechen. Während der Tests wurden Schallpegel von unter 120 dB(A) gemessen.

Im Rahmen des PRESLHY-Projekts wurde vom Partner UU eine technische Korrelation entwickelt, um den maximalen Überdruck vorherzusagen, der von einem Wasserstoffstrahl bei einem bestimmten Speicherdruck und Auslösedurchmesser erzeugt werden könnte (PRESLHY D6.5, 2021). Die Ähnlichkeitsanalyse wurde angewandt, um eine Korrelation zu erstellen. Der dimensionslose Überdruck, der durch die verzögerte Zündung von Wasserstoffstrahlen an einem beliebigen Ort erzeugt wird, $\Delta P_{\text{exp}}/P_0$, wird mit dem dimensionslosen Parameter

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

korreliert, der sich aus dem Produkt des Verhältnisses des dimensionslosen Speicherdrucks, P_s/P_o , und dem Quadrat des Verhältnisses des Auslösedurchmessers zum Abstand zwischen dem Zentrum des schnell brennenden Gemischs im Strahl (25-35 Vol.-%) und dem Zielort, $(d/R_w)^2$, zusammensetzt.

6.1.3 Druckspitzenphänomen

Das Druckspitzenphänomen (pressure peaking phenomenon, PPP) kann durch Wasserstofffreisetzungen in geschlossenen Räumen mit begrenzter Belüftung entstehen. Es ist gekennzeichnet durch eine vorübergehende Druckdynamik mit einer ausgeprägten Druckspitze, die den stationären Druck übersteigt. Das Ausmaß des Spitzendrucks hängt hauptsächlich von der Wasserstofffreisetzungsrate, der Belüftungsrate und dem Raumvolumen ab. Zahlreiche experimentelle, analytische und numerische Arbeiten wurden zu PPP durchgeführt, die durch Freisetzung von Wasserstoff bei Umgebungstemperatur entstehen [43-49]. Im Rahmen des PRESLHY-Projekts wurde das PPP für Freisetzungen von kryogenem Wasserstoff in einem garagenähnlichen Szenario vom Partner Ulster University durch numerische Modellierung untersucht (PRESLHY D5.2, 2021).

Bei einem konstanten Speicherdruck (11,78 MPa) und einer festen Abgabedüse (4 mm) steigt der freigesetzte Wasserstoff bei einer Verringerung der Speichertemperatur von 227 auf 100 K von 11,37 auf 23,16 g/s. Infolgedessen steigt die Druckspitze von 20,86 auf 42,82 kPa (fast eine Verdoppelung).

6.2 Brennen von Flüssigkeitspools

6.2.1 Phänomenologie

Bei offenen brennenden Becken mit brennbaren Flüssigkeiten sind die wesentlichen Parameter die Brenngeschwindigkeit und die Temperatur- oder Wärmestromverteilung. Bei einer brennenden Gaswolke über einem Bodenbecken oder -tank erfolgt der Wärmetransport von der brennenden Wolke zum Becken durch Konduktion, Konvektion und Strahlung, die die Verdampfungsrate bzw. die Regressionsrate des Beckens erhöhen. Das Feuer einer brennenden Dampfvolke kann sich auch bis zum Überlaufpunkt zurückbewegen und als Beckenbrand weiterbrennen. Die mit Lachenbränden verbundenen Gefahren hängen stark von der Größe und Form der Lache, der Brenngeschwindigkeit, der Flammgeometrie und der Wärmestrahlung ab.

In Abhängigkeit von der Beckengröße wurden zwei Bereiche für die Regressionsrate ermittelt [8]. Bei kleinen Durchmessern ($D < 0,2$ m) dominiert der Wärmetransport durch Leitung, und die Regressionsrate nimmt mit zunehmendem Radius ab (Abbildung 12).

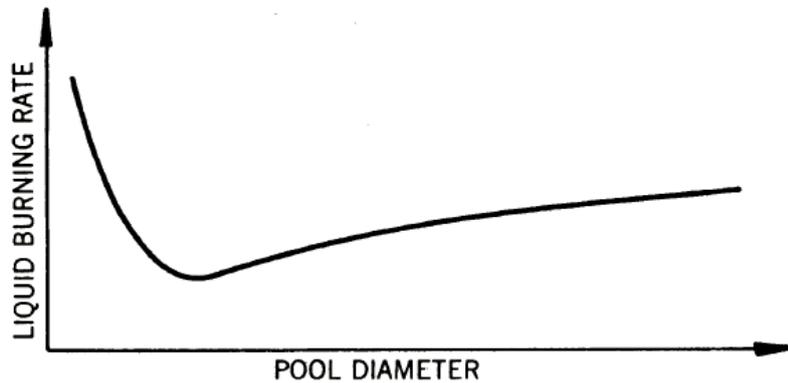


Abbildung 12. Qualitative Abhängigkeit der Flüssigkeitsabbrandrate vom Beckendurchmesser [8].

Bei Flüssigwasserstoff-Poolbränden wurde beobachtet, dass sie dynamisch und inhomogen sind und die Flamme eine stark pulsierende Struktur aufweist. Diese zyklische Änderung der Flammenhöhe ist vor allem auf die turbulente Vermischung der Luft und die anschließende Verbrennung zurückzuführen und hat einen Einfluss auf die Flammentemperatur. Die Flammenhöhe ist ein Indikator für die vom Feuer ausgehende Strahlungsgefahr, da sie in direktem Zusammenhang mit dem Wärmeübergang von der Flamme in die Umgebung steht. In der Regel wird die Flammenhöhe als die Höhe definiert, in der die Flamme mindestens 50 % der Zeit vorhanden ist.

Die Auswirkungen des Windes auf die Flammenlänge sind komplex. Bei kleineren Becken kann eine verbesserte Belüftung den Lufteintrag verbessern und somit eine effizientere Verbrennung ermöglichen. Der Wind neigt die Flamme, vergrößert die Flammengrundfläche und verändert die Verteilung des Wärmestrahlungsflusses. Dieser Einfluss kann sogar die Regressionsrate erhöhen. Bei größeren Pools zeigen die Messungen eine verbesserte Verbrennungsrate. Bei sehr großen Becken ($D > 5-10$ m) ist jedoch ein leichter Rückgang zu verzeichnen, der dadurch erklärt werden könnte, dass es sich um mehrere getrennte Brennzellen und nicht um ein einziges großes Beckenfeuer handelt [50, 51].

Eine weitere Beobachtung bei LNG-Poolbränden ist, dass die Brenngeschwindigkeit und Flammenhöhe von Pools auf Wasser um den Faktor 2 höher ist als bei Pools auf festem Boden [52]. Dies erklärt sich durch die höhere Wärmeübertragung vom Wasser in das Schwimmbecken aufgrund der schnellen Wechselwirkung mit dem Wasser und der Fragmentierung des Schwimmbeckens, wodurch die Wärmeübertragungsfläche vergrößert wird. Dieser Effekt führt tendenziell zu kleineren Beckendurchmessern, aber zu höheren Flammen. Die Gesamtstrahlungsfläche ist geringer, da ein größerer Teil des erzeugten Dampfes unverbrannt aus der Wolke entweichen kann.

6.2.2 Experimentelle Arbeit

Von Januar 1958 bis Dezember 1959 hat das Bureau of Mines, U.S. DOI, die Verbrennungsraten von LH_2 -Pools experimentell gemessen und mit anderen flüssigen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Brennstoffen verglichen [8]. Abbildung 13 zeigt einen Vergleich der Verbrennungsraten im stationären Zustand zwischen LH₂ und flüssigem Erdgas, die in einem Dewar mit 150 mm Durchmesser gemessen wurden¹.

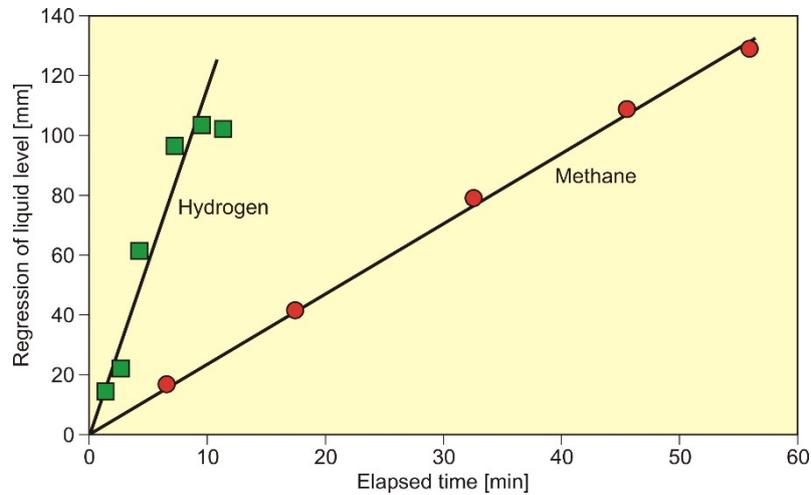


Abbildung 13. Vergleich der Verbrennungsrate im stationären Zustand zwischen LH₂ und LCH₄ [8].

Bei den LH₂-Überlauf- und Zündversuchen, bei denen Mengen von 54-90 L auf eine Stahlplatte oder losen Kies gegeben wurden, wurden die Überdrücke in einer Entfernung von ~50 m gemessen (siehe Abbildung 14). Wie Abbildung 15 zeigt, hängen die erzeugten Druckstöße von der Zeitverzögerung für die Zündung ab [8]. Der Explosionsdruck steigt zunächst mit der Verzögerungszeit an, bis zu 5-6 s Verzögerung, und nimmt dann ab, wenn die H₂-Konzentration in den aufsteigenden und diffundierenden Dampfwolken kleiner wird.

¹ ein doppelwandiger Kolben aus Metall oder versilbertem Glas mit einem Vakuum zwischen den Wänden, der zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten bei Temperaturen weit unter der Umgebungstemperatur verwendet wird.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 14. LH₂ Dampf Wolke bei schwachen Windverhältnissen (keine sekundäre Explosion).

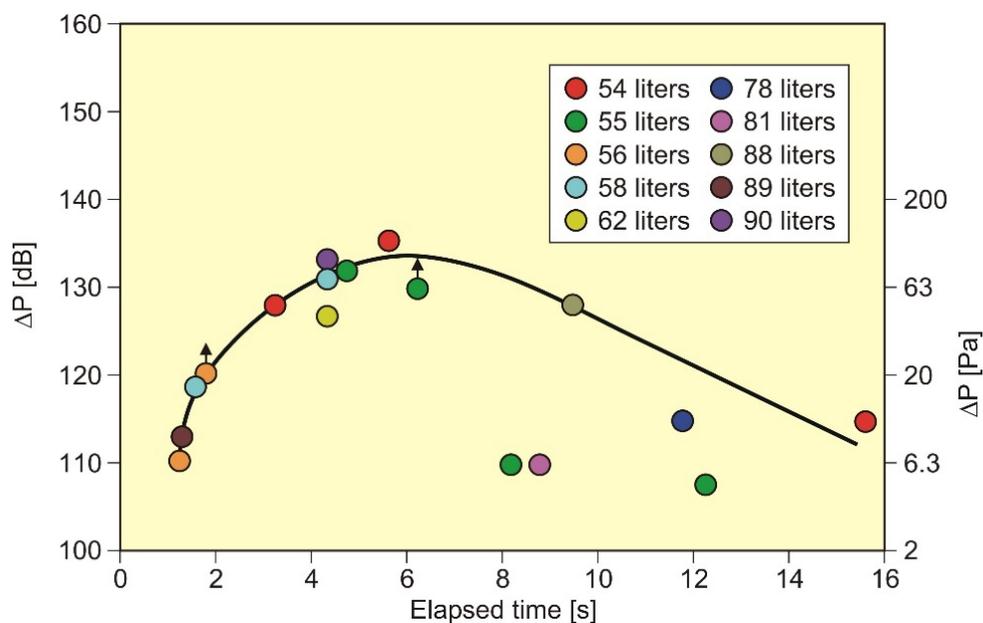


Abbildung 15. In 49 m Entfernung nach der Zündung der Dampf Wolke über den LH₂-Pools gemessene Überdrücke im Vergleich zum Zeitpunkt der Zündung nach dem Auslaufen [8].

Eine längere Zündverzögerung ermöglicht die Bildung einer größeren brennbaren Wolke und reproduziert die Flüssigkeits-/Feststoff-Pooling-Phänomene bei der zündungslosen Freisetzung von LH₂ [53]. Die Ausdehnung der brennbaren Wolke schien mit der Ausdehnung der sichtbaren Wasserdampf Wolke übereinzustimmen, die durch die sehr kalte Wasserstoff Wolke entsteht. Die Flammgeschwindigkeiten lagen zwischen 25 und 50 m/s mit zunehmender Freisetzungsdauer.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

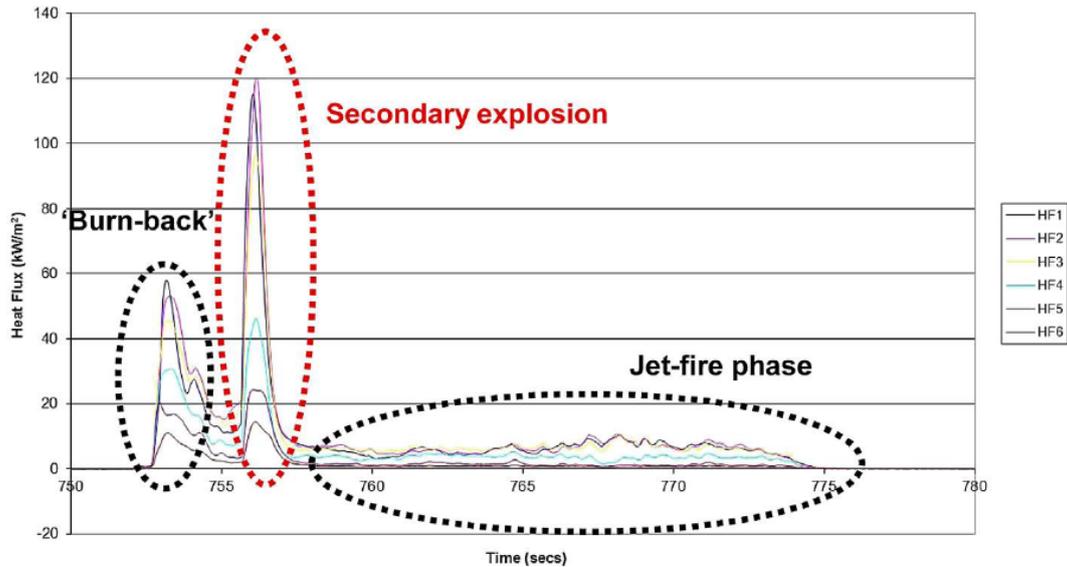


Abbildung 16. Radiometermesswerte einer gezündeten Freisetzung, die eine sekundäre Explosion aufweist.

In einem Fall brannte die entflammbare Wolke bis zur Quelle zurück und verursachte einen Stichflammenbrand, der in einer zweiten Explosion an der Stelle des Flüssigkeits-/Feststoffpools mündete. Die einzelnen Phasen der brennenden Wolke sind in der Radiometergrafik des Versuchs in Abbildung 16 hervorgehoben. Der erste Peak auf dem Diagramm stellt die anfängliche Deflagration der Wolke zurück zum Freisetzungspunkt oder "Rückbrand" dar; der zweite, größere Peak steht für die sekundäre Explosion und die längere Strahlungsphase danach für das resultierende Düsenfeuer.

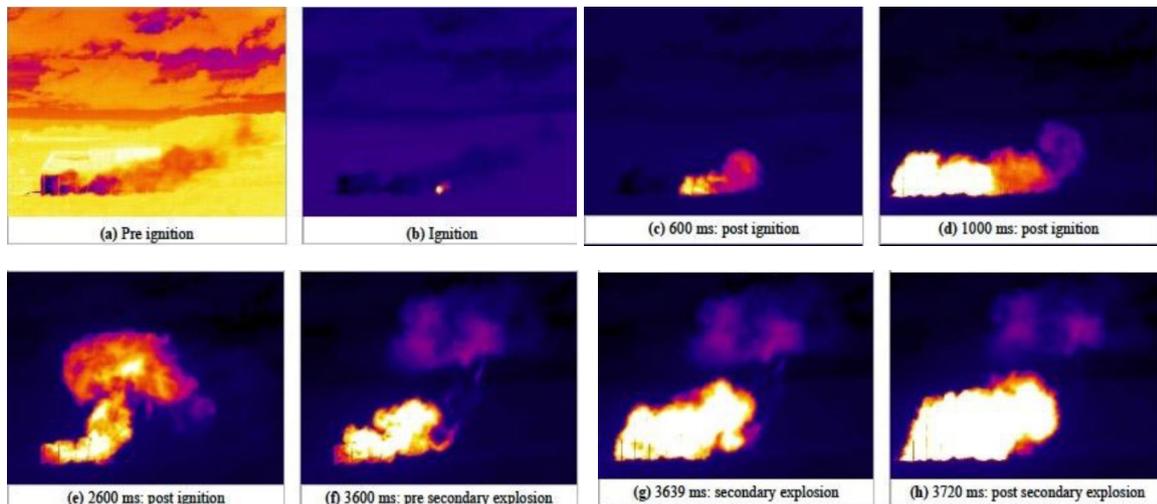


Abbildung 17. IR-Videostandbilder von Test 6 mit sekundärer Explosion.

In Test 6 erfolgte die Zündung vom Zünder Nr. 3 und breitete sich durch die horizontale Wolke zurück zum Auslösepunkt aus. Die Flammenfront beschleunigte auf Geschwindigkeiten von bis zu 50 m/s und begann sich nach oben zu bewegen, sobald der Schwung verloren ging. Nachdem die Dampf Wolke wie im vorherigen Versuch verbrannt war, brannte ein

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Flammenstrahl vom Auslösepunkt aus weiter. Etwa 3,6 Sekunden nach der anfänglichen Wolkenzündung kam es jedoch zu einer sekundären Explosion, die von der Stelle des Flüssigkeits-/Feststoffpools ausging (Abbildung 17, Bilder f-h). Diese sekundäre Explosion erzeugte einen halbkugelförmigen Feuerball mit einem Durchmesser von 8 m um die Stelle des Feststoff/Flüssigkeitspools und verursachte einen Geräuschpegel, der aus über einer Meile Entfernung hörbar war. Nach der in Test 6 beobachteten sekundären Explosion wurden weitere Tests durchgeführt, um zu versuchen, dieses Phänomen zu wiederholen. Die meteorologischen Bedingungen während der anderen Tests unterschieden sich jedoch von Test 6, und es konnte keine sekundäre Explosion nachgestellt werden.

Die experimentellen Erkenntnisse der letzten 50 Jahre [15, 54-59] zeigen, dass selbst sehr große LH₂-Bäder keine dauerhaften Gefahrensituationen schaffen, wie sie für Kohlenwasserstoff-Bäder typisch sind. Die bei einem LH₂-Brand entstehende Wärmebelastung ist etwa 3 bis 3,5 Mal geringer als die von gleich großen Kohlenwasserstoff-Lachen.

Auch in der offenen Umgebung besteht keine Detonationsneigung. Das gefährlichste Phänomen entsteht, wenn sich verfestigte Luft mit Sauerstoff anreichert und dann mit einer brennenden (ansonsten relativ schwachen) Wasserstofffahne oder einem Wasserstoffstrahl in Kontakt kommt. Unter diesem Gesichtspunkt scheint eine Sekundärexplosion, die durch feste, mit Sauerstoff angereicherte Luft ausgelöst wird (wie sie von HSL in ihrem Test 6 registriert wurde), ein gefährlicheres Ereignis zu sein als ein BLEVE (wenn man bedenkt, dass ein LH₂-Austritt und ein BLEVE auf einem Tankschiff gleicher Größe auftreten).

Ein BLEVE, der zum Versagen des Tanks und zum sofortigen Auslaufen des gesamten LH₂-Bestands führen würde, würde natürlich die Umgebungsluft gefrieren lassen. Da aber die LH₂-Menge dominant sein wird (im Gegensatz zu einem sich allmählich entwickelnden Austritt), wird diese feste Luft keine Zeit haben, sich mit Sauerstoff anzureichern, und da sie schwerer ist als LH₂, wird sie von der verdampfenden Flüssigkeit bedeckt werden. Aus den Experimenten der NASA und des ADL wissen wir, dass es keinen Einfluss auf die Verdampfung des LH₂-Pools oder dessen Rückbildungsrate hat, ob die Flüssigkeit gezündet wird oder nicht. Wie von Urano [58] gezeigt wurde, ist der einzige wirkliche Beschleuniger der Kontakt mit fester, mit Sauerstoff angereicherter Luft. Da sie aber unter BLEVE-Bedingungen vom flüssigen Wasserstoff bedeckt ist, ist sie erst dann an der Verbrennung beteiligt, wenn der größte Teil der Flüssigkeit verdampft und in die Atmosphäre aufgestiegen ist. Daher würde die verfestigte Luft nur eine relativ kleine Menge Wasserstoff beeinflussen, und da sie nicht mit Sauerstoff angereichert ist, ist eine "Explosion" (die eine schnelle Verpuffung wäre) unwahrscheinlich, wie die HSL-Experimente gezeigt haben.

Der in 86 cm Höhe über dem Boden durchgeführte HSL-Test ohne Zündung hat gezeigt, dass es nicht zu einer Verfestigung der Luft kommt. Es ist möglich, dass der Strahl eine Art "Regen" oder Tröpfchen in der Luft enthält. Aufgrund des Feuchtigkeitsgehalts in der Luft, der zusammen mit der Luft in der kalten Wasserstofffahne kondensiert, wird das Potenzial für sauerstoffangereicherte Luft jedoch erheblich reduziert, wenn nicht sogar vollständig

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

ausgeschaltet. In diesem Fall wäre eine Sekundärexplosion nicht möglich. Da sich die Wasserstofffahne jedoch hoch genug über dem Boden befindet und somit frei von Reibung ist, kann sie sich weiter ausbreiten als die Verdampfungswolke aus dem LH₂-Pool. Daher stellt dieses Szenario eine neue Bedingung dar, die gesondert analysiert werden sollte.

Schließlich hat die jüngste Analyse von Experimenten ohne Zündung durch HSL gezeigt, dass der aus der Austrittsöffnung austretende Gas-Flüssigkeits-Slurry ein Zweiphasenfluid ist, noch bevor er die Öffnung erreicht. Berechnungen ergaben, dass die gasförmige Komponente am Austritt 96 % des Volumens bzw. 31 % der Masse ausmacht. Dies zeigt, dass die Analyse von (kalten) Wasserstoffgaslecks ebenso wichtig ist wie die Analyse von Flüssigkeitslecks.

6.3 Deflagration eines kalten Wasserstoff-Luft-Gemisches

Innerhalb der Entflammbarkeitsgrenzen lassen sich für Gasgemische drei Flammenausbreitungsregime unterscheiden:

- langsame Unterschalldeflagrationen ($v < c_r$ - die Flammengeschwindigkeit v ist kleiner als die Schallgeschwindigkeit der Reaktanten c_r);
- schnelle Überschallflamme ($c_r < v < c_p$ - Flammengeschwindigkeit ist kleiner als die Schallgeschwindigkeit der Produkte c_p , aber größer als die Schallgeschwindigkeit der Reaktanden);
- Detonation ($v = D_{CJ}$).

Abbildung 18 zeigt die möglichen Regime für Wasserstoff-Luft-Gemische bei einem Anfangsdruck von 0,1 MPa. Gemische mit einer Expansionsrate σ , die kleiner als die kritische Expansionsrate σ^* ist, können nicht effektiv beschleunigen, und es kann nur eine Verbrennung im Unterschallbereich stattfinden. In diesem Fall liegen die charakteristischen Druckbelastungen im Bereich von 0,1-0,2 MPa für einen Anfangsdruck von 0,1 MPa. Gemische mit $\sigma > \sigma^*$ können effektiv beschleunigen und detonieren, wenn die Bedingung $L > 7 \lambda$ erfüllt ist, wobei L die charakteristische Größe des brennbaren Bereichs und λ die Größe der Detonationszelle ist. In diesen Fällen können die charakteristischen Druckbelastungen zwischen 0,6-0,8 MPa für Schallflammen und 2-4 MPa für Detonationen variieren-.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

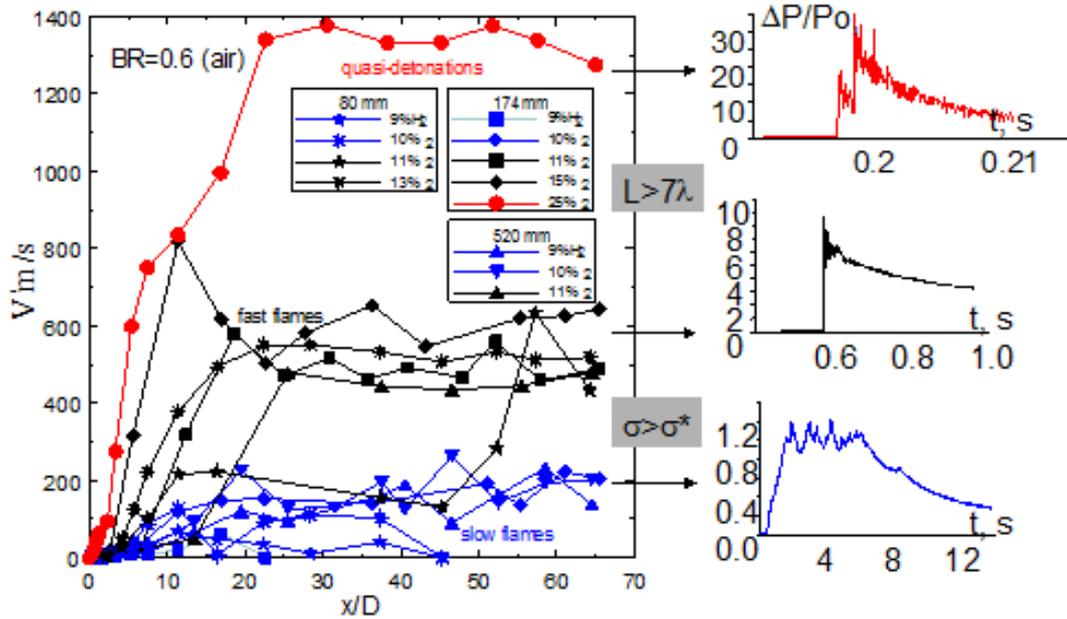


Abbildung 18. Verbrennungsregime für verschiedene Wasserstoff-Luft-Gemische ($P = 0,1 \text{ MPa}$, $T = 293 \text{ K}$): die rechten Bilder entsprechen den Drucksignalen für verschiedene Regime [60, 61].

Das kritische Ausdehnungsverhältnis σ^* nimmt mit steigender Anfangstemperatur T_u und sinkender Gesamtenergieaktivierung E_a ab (E_a/T_u nimmt ab) (Abbildung 19).

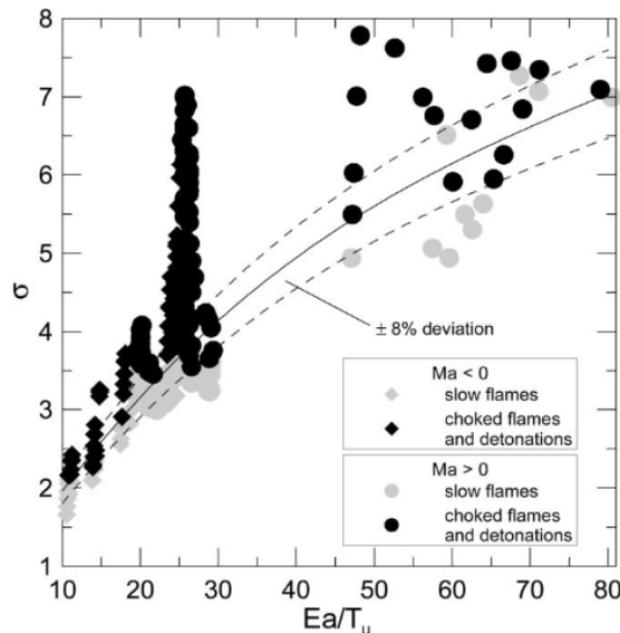


Abbildung 19. Das sich ergebende Verbrennungsregime als Funktion des Expansionsverhältnisses σ und der dimensionslosen effektiven Aktivierungsenergie E_a/RT_u für Gemische aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffbrennstoffen [60].

Abbildung 20 (links) zeigt die Extrapolation des kritischen Ausdehnungsverhältnisses σ^* auf kryogene Gemische. Abbildung 20 (rechts) zeigt den Schwellenwert der H_2 -Konzentration pro

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Mol, um eine Flammenbeschleunigung auf eine Flammgeschwindigkeit über der Schallgeschwindigkeit zu erreichen. Es ist zu beobachten, dass dieser Grenzwert von 11 auf 9 % sinkt, wenn die Temperatur von 300 K auf 78 K abnimmt.

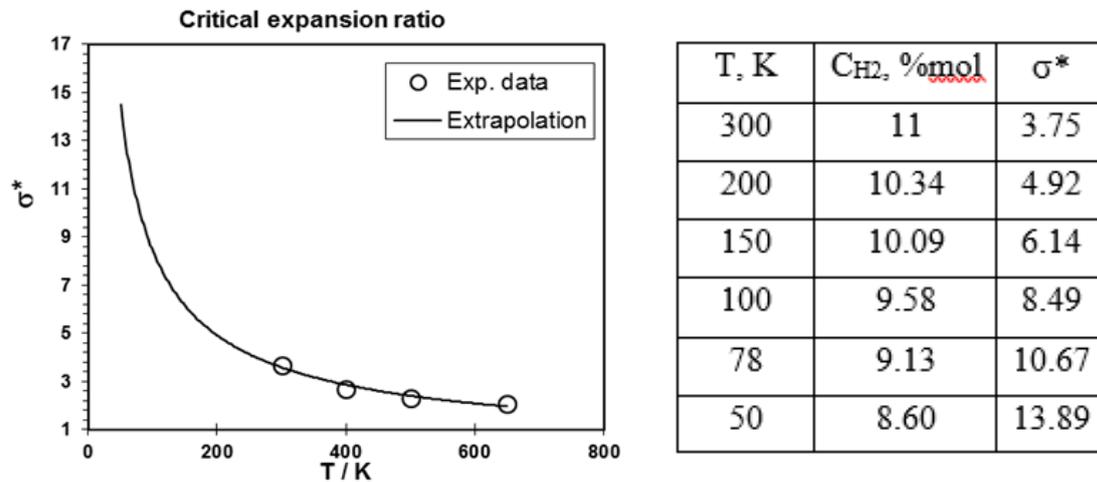


Abbildung 20. Kritische Mischungsausdehnungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Anfangstemperatur: Extrapolation auf kryogene Temperaturen (durchgezogene Linie) [60].

Im Rahmen des PRESLHY-Projekts führte HSE eine umfangreiche Versuchskampagne durch, um die Auswirkungen von Stau oder Einschluss auf eine gezündete Wasserstoffwolke zu bewerten, die aus einer Freisetzung von LH₂ resultiert und möglicherweise zu einem Übergang von Verpuffung zu Detonation (deflagration to detonation transition, DDT) führt. Zu den experimentellen Messungen gehörten Überdruck, Wärmestrom und Geräuschpegel. Insgesamt wurden 23 Zündversuche mit LH₂-Freisetzungen aus einem Tanker mit einem Druck von 1 oder 5 bar und Düsendurchmessern von 6 mm, 12 mm und 25,4 mm durchgeführt.

Der Stau und der Einschluss wurden durch eine konfigurierbare Stahlkonstruktion erzeugt, die direkt im Pfad der Freisetzung platziert wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass die Zunahme der volumetrischen Stauung die gemessenen Überdrücke bei Freisetzungen mit denselben Ausgangsbedingungen erhöht. Im Falle eines dicht überfüllten Bereichs mit einem Volumenblockierungsverhältnis und einem Volumen von mehr als 4 % bzw. 15 m³ kann davon ausgegangen werden, dass eine hochgradige Explosion oder eine DDT auftreten kann. Die Ergebnisse zeigten auch, dass eine Erhöhung des Wasserstoffinventars, entweder durch einen erhöhten Freisetzungsdruck oder eine größere Düse, zu einem größeren Ereignis bei der Zündung führen kann. Es wurde festgestellt, dass die Umgebungsbedingungen, insbesondere die Windgeschwindigkeit und -richtung, ein wesentlicher Faktor für den Ausgang jeder Zündung waren (Abbildung 21).

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 21. Bilder, die plötzliche Böen unmittelbar vor der Zündung für den Test mit Auslösung zeigen: $p = 1$ bar, $d = 12$ mm und Windgeschwindigkeit = 2m/s.

7. Technologie für flüssigen Wasserstoff

7.1 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.

Die Verflüssigung von Wasserstoff ist ein sehr energieintensiver Prozess. Die Mindestarbeit, die für die Verflüssigung von Wasserstoff (im ortho-para-Gleichgewicht) erforderlich ist,

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

beträgt 3,92 kWh Strom/kg H₂ oder 0,12 kWh/kWh H₂. Typische Werte für den gesamten Prozess liegen jedoch im Bereich von 8-14 kWh/kg für relativ große Verflüssigungsanlagen. Die Verringerung des Energieverbrauchs von Verflüssigern ist ein aktives Entwicklungsthema für die LH₂-Industrie (siehe z. B. das IDEALHy FCH JU-Projekt).

Großanlagen werden in der Regel mit einem Claude-Prozess mit LN₂-Vorkühlung realisiert, 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 mehrere Ortho-Para-Konverter sind integriert. Alle kalten Teile sind in einer Cold Box untergebracht, die z. B. mit Perlite thermisch isoliert ist.

Weltweit sind fast 30 Großverflüssiger mit Produktionskapazitäten von 1 bis ~35 t/d LH₂ in einer Anlage in Betrieb (siehe z. B. Abbildung 22). Die meisten und mit den größten Kapazitäten sind in den USA installiert. In der Europäischen Union und in Asien, insbesondere in Japan, gibt es bereits Verflüssigungskapazitäten für Wasserstoff, Tendenz steigend. Außerdem sind mehrere Verflüssigungsanlagen im Labormaßstab mit einer Kapazität von einigen kg/Tag in Betrieb [62]. Eine Liste der derzeit betriebenen Verflüssigungsanlagen in der Welt ist in Tabelle 3 enthalten. Tabelle 4 enthält darüber hinaus eine Liste von Verflüssigungsanlagen, die sich im Bau befinden oder in naher Zukunft in Betrieb genommen werden sollen.



Abbildung 22. LH₂-Tankstellen (links: Little Town, USA; rechts: Becancour, Kanada).

Tabelle 3. In Betrieb befindliche kommerzielle Wasserstoffverflüssigungsanlagen in der Welt.

Ort	Betreiber	Kapazität (t/d)	Betrieb seit
<i>Europa</i>			
Rozenburg, Niederlande	Luftprodukte	5.0	1987
Wazier/Lille, Frankreich	Air Liquide	10.5	1987
Kourou, Französisch-Guayana	Air Liquide	2.5	1990
Ingolstadt, Deutschland	Linde	4.5	1992

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Leuna, Deutschland	Linde	5.3	2007
Europa insgesamt		27.8	
<i>Amerika</i>			
Ontario, CA	Linde-Praxair	20	1962
New Orleans, LA	Luftprodukte	34 + 34	1977
Niagarafälle, NY	Praxair	38	1981/1989
Sarnia, ON	Luftprodukte	29	1982
Bécancour, QU	Air Liquide	11	1986
Montreal, QU	Air Liquide	10	1986
Sacramento, CA	Luftprodukte	5	1986
Magog, QU	Linde	15	1990
Pace, FL	Luftprodukte	29	1994
McIntosh, AL	Praxair	24	1995
East Chicago, IN	Praxair	30	1999
Amerika insgesamt		279	
<i>Asien</i>			
Peking, China	CALT	0.6	1995
Mahendragiri, Indien	ISRO	0.3	1992
Indien	Asiatischer Sauerstoff	1.2	
Indien	Andhra-Zucker	1.2	
Ooita, Japan	Pacific Hydrogen Co.	1.9	1986
Kimitsu, Japan	Nippon Steel Corp.	0.2	2004
Sakai (Osaka), Japan	Hydro Edge Co. Ltd.	5.1 + 5.1	2006
Ichihara (Chiba), Japan	Iwatani Industrial Gases Corp.	5.1	2009
Shunan (Yamaguchi), Japan	Yamaguchi Liquid Hydrogen Corp	5.1	2013
Harima (Akashi), Japan	Kawasaki Heavy Ind.	4.2	2015
Baikonur, Kasachstan	Kryogenmaische	4 – 17	~1960
Plesetsk, Russland			
Asien insgesamt		~47	
Welt insgesamt		~355	

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Tabelle 4. Im Bau/Planung befindliche kommerzielle Wasserstoffverflüssigungsanlagen in der Welt.

Ort	Betreiber	Kapazität (t/d)	Einschaltbar ab
Leuna, 2 nd Pflanzen	Linde	5	2021
Carson, CA	Luftprodukte	10	2021
La Porte, TX	Luftprodukte	~28	2021
Las Vegas, NV	Air Liquide	30	2022
USA	Tabelle Industrien	14 + 14	2022
Haiyan/China	Luftprodukte	30	2022
Weinan, China		8.5	
Chubu Pref, Japan	Ituchu-Air Liquide	30	~2025
Ulsan, ROK	Hyosung/Linde	35.6	
Changwon, ROK	Doosan Heavy Ind. /Air Liquide	5	2023
Insgesamt		~210	

Beachten Sie, dass die Tabellen 3 und 4 im Deliverable 6.1 - Handbuch der Wasserstoffsicherheit enthalten sind: Kapitel über LH₂-Sicherheit. Pränormative Forschung für die sichere Verwendung von Flüssigwasserstoff (PRESLHY). Der spezifische Energieverbrauch A heutiger Wasserstoffverflüssiger liegt in der Größenordnung von 12-15 kWh/kg LH₂ und ist damit drei- bis viermal höher als die minimal erforderliche Energie (3,9 kWh/kg). Dies entspricht einem Exergie-Wirkungsgrad (A_{\min}/A) in der Größenordnung von 25-33 %. Der Zielwert für ein optimiertes Verflüssigerdesign liegt bei 6,2 kWh/kg [63]. Mit der Entwicklung neuer Materialien und neuer Kompressions-/Expansionstechniken wird eine Verbesserung des Wirkungsgrads erwartet. Die kürzlich errichtete Anlage in Leuna, Deutschland, weist beispielsweise einen spezifischen Energieverbrauch von 10,3 kWh/kg auf (ohne Futtermittelkompression) [64].

7.2 Speicherung und Transport von flüssigem Wasserstoff

7.2.1 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-Speicher₂: Die volumetrische Kapazität von LH₂-Tanks₂ beträgt 0,070 kg/L im Gegensatz zu 0,030 kg/L bei GH₂-Tanks₂ 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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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 LH₂-Lagertanks geeignet sind Volumen 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 LH₂ 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 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 Eisenbahnwaggons in einen Niederdruckbehälter umgefüllt wird.

Die Hauptkomponenten des LH-Bordtanks₂ sind in [Abbildung 23](#) 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

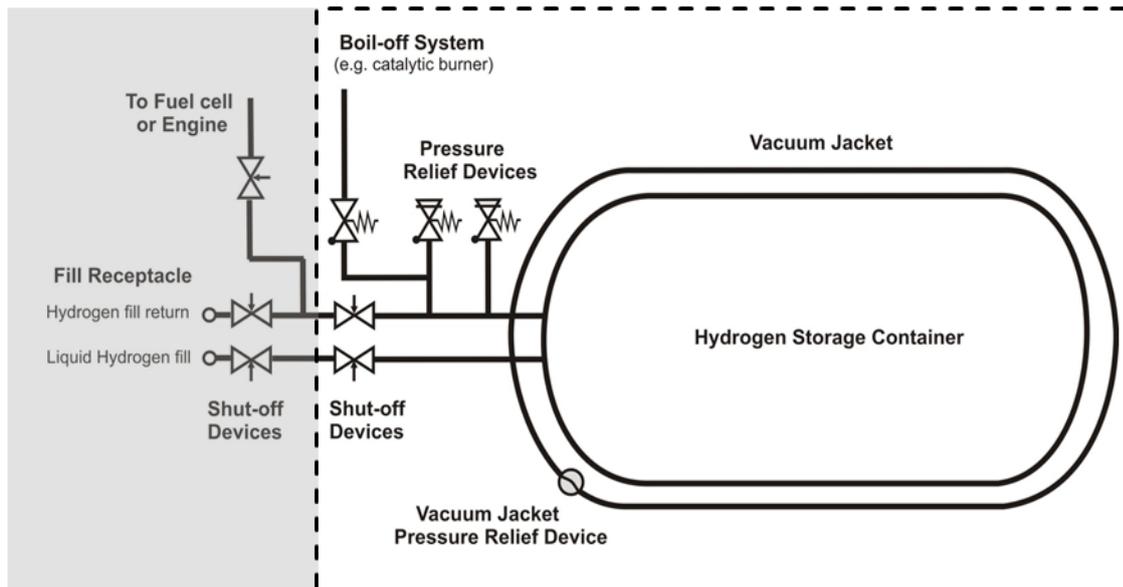


Abbildung 23. Eine schematische Darstellung des LH-Speichersystems aus Ref. 2 [65]

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 [66].
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.

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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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 LH₂- und GH₂-Speicheroptionen;
- mögliche Verbesserung von Gewicht, Volumen und Gesamtkosten von Tanks;
- eine deutlich geringere theoretische Energie des kryogenen Wasserstoffs in Verbindung mit dem Bersten des Tanks;
- geringere Verdampfungsverluste als flüssiger Wasserstoff und die Tanks sind viel leichter als Metallhydride.

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.



Abbildung 24. Horizontale und vertikale Flüssigwasserstoffspeicher. (Quelle: Air Liquide).

Um die Lagerung bei -253 °C zu bewältigen, werden für große Lager ($> 100\text{ m}^3$ Wasservolumen) doppelwandige vakuumisolierte Druckbehälter verwendet. Solche Behälter bestehen aus einem inneren Druckbehälter, einem äußeren Schutzmantel und komprimiertem Perlit unter Vakuum in dem Raum zwischen dem inneren Behälter und dem äußeren Mantel. Perlit ist ein anorganisches amorphes vulkanisches Glas, das einen guten Kompromiss zwischen Kosten und Isoliereigenschaften darstellt. Bei kleineren Lagern ($< 100\text{ m}^3$) wird ein einwandiger Druckbehälter mit mehrschichtiger Isolierbeschichtung verwendet.

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 25](#) dargestellt und definiert.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 25. Die beiden wichtigsten möglichen Konzepte für unterirdische LH₂-Speicher.

Die "erdverlegte" Bauweise hat einen Sicherheitsvorteil, erfordert aber eine LH₂-Tauchpumpe (Nieder- oder Hochdruck), eine Technologie, die nicht sehr gut gemeistert ist. Bei der "Gewölbe"-Bauweise wird das Erdreich/die Aufschüttung durch eine Wand vom direkten Kontakt mit dem System ferngehalten. Sie weist keine technischen Hindernisse auf, hat aber Einschränkungen in Bezug auf die Sicherheit (Lecks, Anoxie) und möglicherweise höhere Baukosten.

Tabelle 5. Liste der bekannten unterirdischen Flüssigwasserstoffspeicher.

Jahr	Standort	Gestaltung	Stationsbetreiber
2004	Washington DC	Vertikal, in einer Hülse	Shell
2005	London	Tresor	BP
2007	München	Tresor	Insgesamt
2010	Berlin	Tresor	NA

7.2.2 Kryostat für stationäre Anwendungen

Kryobehälter werden seit mehr als 70 Jahren für die Speicherung und den Transport von flüssigem Wasserstoff verwendet. Ähnlich wie bei der Druckspeicherung gibt es zwei Hauptklassen von LH₂-Speicherbehältern. Es gibt Kryostate für stationäre und für mobile Anwendungen. Der in Abbildung 26 gezeigte Behälter ist der größte LH₂-Tank der Welt, der sich im Kennedy Space Center (KSC) der NASA in Florida befindet. Bei dem Tank handelt es sich um einen 3.800 m³ (3.218 m³ LH₂) großen, doppelwandigen, vakuumisolierten, kugelförmigen (in/ex Durchmesser = 18,75 / 21,34 m) Perlittank (1,3 m dick). Der Tank wird mit einem Druck von 0,62 MPa betrieben und hat eine Boil-off-Rate von 0,025%/d.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 26. LH₂-Lagerbehälter mit 3800 m³ Fassungsvermögen am KSC in Florida (Quelle: NASA).

Um die Lagerung bei -253 °C zu bewältigen, werden für große Lager ($> 100\text{ m}^3$ Wasservolumen) doppelwandige vakuumisolierte Druckbehälter verwendet. Solche Behälter bestehen aus einem inneren Druckbehälter und einem äußeren Schutzmantel. Das Volumen zwischen Innenbehälter und Mantel ist mit komprimiertem Perlit unter Vakuum gefüllt. Perlit ist ein anorganisches amorphes vulkanisches Glas, das einen guten Kompromiss zwischen Kosten und Isoliereigenschaften darstellt.

Obwohl viele Großtanks eine kugelförmige Form haben, um den Wärmeverlust nach außen zu minimieren, sind die LH-Tanks an den Produktionsstandorten in der Regel horizontal angeordnet. Am Ariane-Startplatz Kourou in Französisch-Guayana betreibt Air Liquide fünf semimobile Tanks von je 320 m^3 (0,39 MPa) und einen Tank von 110 m^3 (1,1 MPa). Das Gesamtfassungsvermögen beträgt 22 t. Ein weiteres Beispiel, das in Abbildung 27 gezeigt wird, sind die LH₂-Lagertanks in der Verflüssigungsanlage in Waziers/Frankreich (Verflüssigungseinheit = 10 t/d), AL betreibt vier horizontale Tanks von je 250 m^3 (in/ex Durchmesser = 4,02 / 5,1 m - Perlitdicke = 500 mm).



Abbildung 27. LH₂-Lager in der Verflüssigungsanlage von Waziers.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Moderne Tanks für die Herstellung von Flüssigwasserstoff reduzieren Boil-off-Verluste auf ein Minimum [67]. Dennoch wird davon ausgegangen, dass während der Wasserstoffspeicherung an der Tankstelle pro Tag etwa 1 % des flüssigen Wasserstoffs durch Boil-Off verloren geht [68]. Es wird von einer durchschnittlichen Speicherdauer von etwa drei Tagen ausgegangen.

Für kleinere Speicher ($< 100 \text{ m}^3$) werden auch einwandige Drucktanks mit mehrschichtiger Isolierbeschichtung verwendet (sogenannte MLI). Diese Technologie wird in Abschnitt 6.2.4 - Transport von flüssigem Wasserstoff - ausführlicher beschrieben.

7.2.3 Kryostat für mobile Anwendungen

Die Wärmeaufnahme für den in Abbildung 28 gezeigten kleinen Kfz-Kryostaten mit einem Innenvolumen von etwa 100 l reduziert sich so auf etwa 1 W. Dieser Wärmeeintrag führt zur Verdampfung und über ein Druckbegrenzungsventil zum Boil-off. Der Boil-Off entspricht bei kleinen Kryostaten einem Verlust von 1,5 % der gespeicherten Energie pro Tag. Damit geht die typische Speichermasse von etwa 7 kg in zwei Monaten verloren, wenn das Auto in dieser Phase nicht genutzt wird.

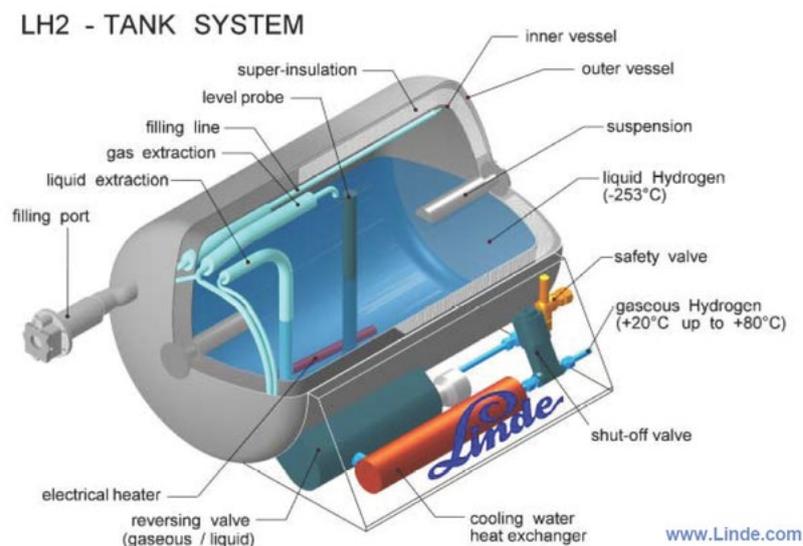


Abbildung 28. LH₂-Tanks für die Automobilanwendung (BMW 750h), hergestellt von Magna Steyr (Quelle: Linde).

Das Boil-Off-Management kann diese Verluste oder zumindest das mit dem freigesetzten Wasserstoff verbundene Risiko verringern, indem:

- kalte Verbrennung mit Luft in katalytischen Rekombinatoren
- Speicherung der Boil-off-Gase in Metallhydridspeichern
- Wiederverwertung in einer Wiederverflüssigung
- direkte energetische Nutzung, z. B. in einer Brennstoffzelle.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Zweifelsohne stellen die damit verbundenen Temperaturen nicht nur hohe Anforderungen an die Konstruktion des eigentlichen Speichers, sondern auch an die Kompatibilität aller damit verbundenen Technologien, wie Messtechnik, Armaturen, Ventile und Rohrleitungen.

7.2.4 Transport von flüssigem Wasserstoff

Je nach Größenordnung und Verwendungszweck basiert der Wasserstofftransport entweder auf komprimiertem oder flüssigem Wasserstoff. Trotz der höheren Wirkungsgrade, die in der höheren Dichte von LH₂ begründet sind, wird in den meisten Fällen gasförmiger Wasserstoff unter hohem Druck dem flüssigen Wasserstoff vorgezogen. Der Grund dafür ist die geringe Zahl der weltweit verfügbaren Verflüssiger und der höhere Energiebedarf für die Verflüssigung. Für Langstreckentransporte ist daher in der Regel flüssiger Wasserstoff die bevorzugte Option.

7.2.4.1 Straßentransport

Für den Straßentransport von gasförmigem Wasserstoff werden derzeit Lastwagen mit Stahlflaschen von bis zu 90 L bei einem Druck von 20-30 MPa oder große nahtlose Zylinder, so genannte "Tubes", von bis zu 3000 L bei 20-25 MPa verwendet. Für den Transport in größerem Maßstab können Drücke von 50-60 MPa oder noch höher verwendet werden. Ein 40 Tonnen Lkw, der komprimierten Wasserstoff transportiert, kann wegen des Gewichts der 20 MPa Druckbehälter nur 400 kg transportieren.

Bei größeren Entfernungen ist der Straßentransport von flüssigem Wasserstoff attraktiver als der von gasförmigem Wasserstoff. Anhänger mit kryogenem Flüssigwasserstoff können bis zu 5000 kg Wasserstoff transportieren und bis zu 1,2 MPa arbeiten. Trotz der superisolierten Bauweise dieser Tankwagen kann während des Transports Wasserstoff verdampfen, möglicherweise in der Größenordnung von 0,5 % pro Tag. Auch beim Entladen des flüssigen Wasserstoffs bei der Anlieferung kommt es zu einer Wasserstoffverdampfung von bis zu etwa 5 %.

Die LH₂-Tanks auf den Anhängern sind mit einer Vakuum-Superisolierung isoliert. Diese Isolierung wird auch für die Transfer-Rohrleitungssysteme verwendet (vakuumisolierte MLI-Rohrleitungen). Die Vakuum-Superisolierung ist ein System der Wärmedämmung, das Folgendes umfasst:

- Einen doppelschaligen Isolierraum (Zwischenraum), in dem ein statisches oder dynamisches (bei großer Lagerung) Hochvakuum die Wärmeübertragung durch Leitung und Konvektion begrenzt.
- Eine Decke aus abwechselnden Schichten hochreflektierender Abschirmungen (z. B. Aluminium) und isolierenden Abstandshaltern (z. B. Lydall), um die Wärmeübertragung durch Strahlung und Leitung zwischen den Abschirmungen zu verhindern.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

- Ein Adsorptionsmittel (Molekularsieb), das in den Vakuumraum eingebracht wird, um durch Adsorption von Restgasen und Feuchtigkeit ein angemessenes Vakuumniveau bei niedriger Temperatur zu erreichen.

Zwei Beispiele für LH₂-Anhänger, die in Abbildung 29 dargestellt sind, sind durch die maximalen Abmessungen der Transportfahrzeuge ziemlich begrenzt. Sie kommen typischerweise mit einem Gewicht von ~25 Tonnen für den leeren Tank plus einer Ladung von 2-3 t LH₂.



MAX. GROSS WT.	31,282	LBS.
	14,189	KG.
TARE WT.	24,945	LBS.
	11,315	KG.
WATER CAPACITY	40,232	LBS.
	18,248	KG.

Abbildung 29. Beispiele für LH-Straßentransporte₂ [69].

7.2.4.2 Transport in Rohrleitungen

Ähnlich wie bei den weit verzweigten Erdgasnetzen ist auch der Transport von Wasserstoff unter hohem Druck durch Pipelinesysteme bereits in großem Umfang realisiert. Im Gegensatz dazu ist der Transport von flüssigem Wasserstoff in Pipelines nur in geringem Umfang vorhanden. Rohre für den Transport von kryogenem Flüssigwasserstoff müssen der extrem niedrigen Temperatur von LH₂ und den damit verbundenen Isolierungsanforderungen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

entsprechen. LH₂-Speichertanks sind die Rohrleitungen doppelwandig und vakuumummantelt. Ein prototypisches Transferrohr für LH₂ besteht daher aus mindestens zwei konzentrischen Rohren, die im Vakuumraum mit Superisolationsmaterial kombiniert sind. Für die innere Leitung wird in der Regel Edelstahl mit Abstandshaltern mit geringer Wärmeleitfähigkeit als Träger im Vakuummantel verwendet. Wegen der hohen Kosten, die linear mit der Entfernung ansteigen, sind LH₂-Rohrleitungen nur für kurze Entfernungen wirtschaftlich interessant. Die Übertragung erfolgt durch Druckunterschiede und nicht durch Pumpen. Es gibt starre und flexible Varianten. Die größten Probleme sind neben dem Wärmeverlust die mechanische Beanspruchung der Innenleitung durch Kontraktion/Expansion, Druckschwankungen beim Abkühlen oder Zweiphasenströmung. Daher müssen Kryorohre ausreichend flexibel sein, was durch eine geeignete Rohrführung und Kompensatoren erreicht werden kann.

Während der Abkühlphase einer LH₂-Leitung entwickelt sich eine zweiphasige Strömung, die bei horizontalen Strömungen geschichtet ist, wie in Abbildung 30 schematisch dargestellt, wobei eine Dampfschicht über der Flüssigkeit aufgrund von Verdampfung und ein dünner Film unter der Flüssigkeitsschicht zu sehen ist [70]. Dieses Phänomen tritt vor allem bei Betankungsanlagen auf, bei denen eine Abkühlung vor Beginn des eigentlichen Betankungsvorgangs erforderlich ist, um zu verhindern, dass die Gasphase in den Tank gelangt.

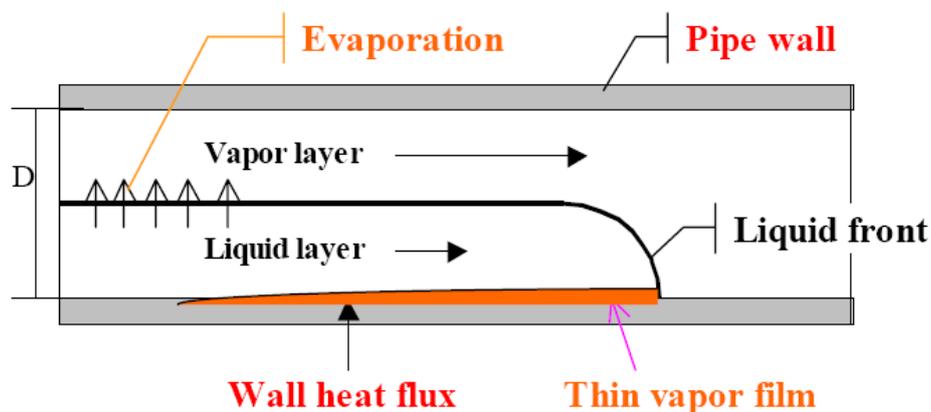


Abbildung 30. Zweiphasenströmung in einer horizontalen Linie [70].

Abbildung 31 zeigt Test- und Betriebsunterstützungs-Vertragsingenieure und -techniker im NASA Kennedy Space Center bei der Inspektion eines LH₂-Versorgungsschlauchs auf Startrampe 39B. Sie überprüfen die Verfahren zur Vorbereitung einer Passformprüfung des neuen LH-Transfer-Flexschlauchs vom Versorgungs-LKW zum LH-Tank auf Startrampe 39B, um zu bestätigen, dass der Schlauch richtig passt und funktioniert. 22

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 31. LH₂-Versorgungsschlauchs im Kennedy Space Centre der NASA (Bildnachweis: NASA/Frankie Martin).

Das Programm für die Entwicklung und den Betrieb von Bodensystemen des Raumfahrtzentrums beaufsichtigt die Aufrüstung und Modifizierung der Verarbeitungsanlagen auf Pad 39B, um sicherzustellen, dass alles für die Explorationsmission 1 bereit ist, den ersten Flug der Space Launch System-Rakete und des Orion-Raumschiffs, der derzeit für November 2021 geplant ist. Beide werden für die Reise der NASA zum Mars entwickelt.

Für den Transfer von LH₂ über Rohrleitungen von einem Lager zu einem anderen (z. B. von einem großen stationären Lager zu einem Lastwagen oder von einem Anhänger zu einem Lagertank am Standort des Nutzers) gibt es zwei Methoden:

- Druckaufbau (natürlicher Druckaufbau oder freiwillige Verdampfung von LH₂ über einen kleinen externen Wärmetauscher). Dadurch wird der Druck im "Mutterspeicher" höher als der Druck im "Tochterspeicher" und der LH₂-Transfer ist einfach. Die Hauptnachteile dieser Methode sind eine lange Betriebszeit und ein Anstieg des Drucks im "Mutterspeicher", der irgendwann eine Druckentlastung erforderlich macht;
- Pumpen im "Mutterspeicher" unter Verwendung einer geeigneten Transfer-Kryopumpe. Die Hauptnachteile dieser Methode sind die Kosten für die Pumpe und die Notwendigkeit einer häufigen Wartung der Pumpe, vor allem aufgrund von Kavitation (niedriger verfügbarer NPSH-Wert - Net Positive Suction Head: Differenz zwischen Flüssigkeitsdruck und Sättigungsdampfdruck der betreffenden Verbindung - aufgrund der geringen Dichte von LH₂).

An einer LH₂-basierten Wasserstofftankstelle wird der LH₂ in der Regel von einem LH₂-LKW geliefert. LH₂-LKW besteht aus einem 40 m³, horizontalen Tank, der zwischen 0,1 und 1,2 MPa arbeitet. Die Verbindung zwischen dem Speicher und dem Lkw wird durch eine flexible Transferleitung hergestellt (Abbildung 33). Der Transfer wird ohne Pumpe durchgeführt. Auf dem Anhänger befindet sich ein kleiner Verdampfer, um einen Druckaufbau

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

im Tank des Lastwagens zu erzeugen und den Transfer von flüssigem H_2 in den stationären Vertikalspeicher zu ermöglichen.

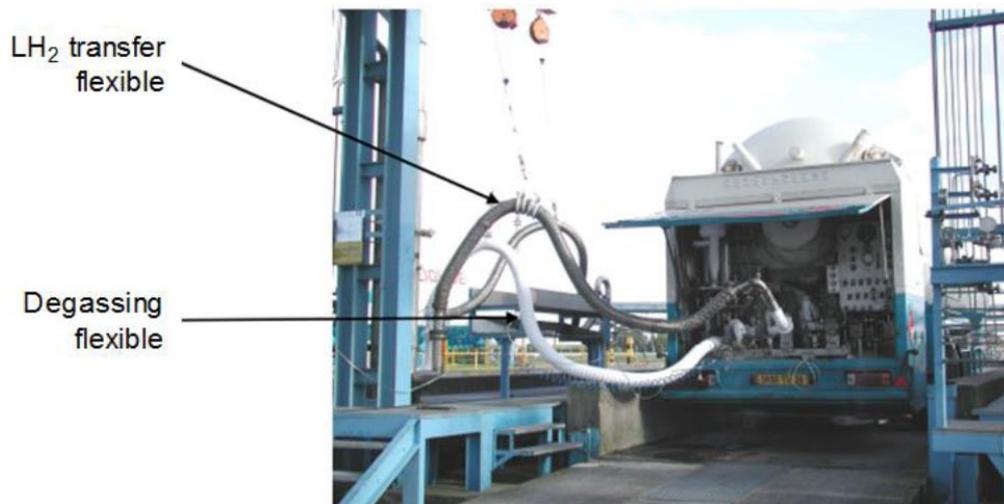


Abbildung 32. Übertragungsleitung vom links abgebildeten Anhänger.

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts „icefuel“ mit den federführenden Industriepartnern Evonik und LEONI wurde ein flexibles Kunststoffrohr für den kombinierten Transport von LH_2 und Strom über Hochtemperatursupraleiter getestet (Abbildung 33). Zur Isolierung wurden Superisoliermaterial und ein Flüssigstickstoffschild verwendet. Die flexible Rohrleitung mit einem Außendurchmesser von nur 40 mm könnte für die Versorgung von Wohngebieten mit chemischer und elektrischer Energie und Informationen verwendet werden. Die maximale Transportkapazität beträgt 100-200 kW (LHV) [71].



Abbildung 34: Eiskraftstoffkabel (mit freundlicher Genehmigung von LEONI, Nürnberg).

7.2.4.3 Schiffstransport

Lastkähne mit Flüssigwasserstoff wurden im Rahmen der amerikanischen und französischen Raumfahrtprogramme zur Treibstoffversorgung eingesetzt. Speicherbehälter mit einer

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Kapazität von 947 m³ LH₂ (Abbildung 34) werden seitdem Apollo-Projekt der NASA auf dem Weg von Louisiana nach Florida eingesetzt und dienen der Versorgung vom Space-Shuttle. Das europäische Ariane-Projekt wurde durch Seetransporte von New Orleans nach Kourou, Französisch-Guayana, in 20 m³ Lagerbehältern mit dampf- oder LN₂-gekühlter Mehrschichtisolierung mit LH₂ versorgt [72]. Diese Transporte wurden mit dem Betrieb der Verflüssigungsanlage vor Ort mit einer Kapazität von 5 t/d seit 1990 eingestellt.



Abbildung 34. Flotte der NASA-Flüssigwasserstoffkähne. (Quellen: NASA)

Als wichtiges Projekt zur Entwicklung einer „CO₂-freien Wasserstoffversorgungskette“ plant HySTRA, Kawasaki Heavy Industries (KHI), die Demonstration aller erforderlichen Technologien im Pilotmaßstab 2017 und die Untersuchung optimierter Standorte, Größenordnungen, Konfigurationen und Kosteneffizienzen der einzelnen Kettenkomponenten [73]. Dazu gehören:

- Wasserstofferzeugung in Australien sowohl durch Braunkohlevergasung als auch durch Elektrolyse mit einer Gesamtkapazität von 2660 t/Jahr;
- Wasserstoffverflüssigung mit einer Rate von 4,2 t/d;
- Flüssigwasserstoff-Transportschiff mit einer Ladekapazität von 2500 m³ für den Seetransport von 873 t/a von Australien nach Japan (entsprechend fünf Hin- und Rückfahrten pro Jahr);
- stationärer Flüssigwasserstoffspeicher für 3400 m³;
- Wasserstoff-Gasturbinen-Kraftwerk mit einem Brennstoffverbrauch von 4,2 t/d.

Ein wesentlicher Meilenstein des HySTRA-Projekts wurde kürzlich mit dem Bau und der Fertigstellung des weltweit ersten LH₂-Transportschiffs SUIISO FRONTIER erreicht, dass im Dezember 2019 in Kobe, Japan, vom Stapel lief (Abbildung 35). Das Schiff hat eine Gesamtlänge von 116 m, eine Breite von 19 m, eine Tonnage von 8000 t und ist mit einem

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

diesel-elektrischen Antriebssystem ausgestattet, das eine Geschwindigkeit von 13,0 kn (~24 km/h) erreicht [74]. Das Frachtschiff verfügt derzeit über einen einzigen LH₂-Tank mit einem Fassungsvermögen von 1250 m³, der eine doppelwandige Struktur mit dazwischenliegender Vakuumisolierung aufweist [75].



Abbildung 35. SUIISO FRONTIER, das erste LH₂-Transportschiff der Welt, das 2019 vom Stapel läuft, mit LH₂-Speichertank [75].

Ein weiterer wichtiger Meilenstein wurde mit der Fertigstellung eines LH₂-Empfangsterminals in Kobe (Abb. 2-13) erreicht, ebenfalls eine Weltneuheit, die für die Löschung einer 2500 m³-LH₂-Ladung ausgelegt. Das Terminal umfasst einen stationären kugelförmigen LH₂-Tank mit 2500 m³ Fassungsvermögen für die längerfristige Lagerung [76].

Das Terminal wurde für die CO₂-freie Hydrogen Energy Supply-chain Technology Research Association (HySTRA) gebaut. Die Hydrogen Energy Supply Chain (HESC) ist ein japanisch-australisches Gemeinschaftsunternehmen.



Abbildung 36. LH-Empfangsterminal in Kobe [76].

Für die kommerzielle Nutzung müssten viel größere Schiffe entwickelt werden, ähnlich den heutigen LNG-Transportschiffen mit einer Kapazität von 160.000 m³ und mehr. Im Rahmen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

des Euro-Quebec-Projekts wurden verschiedene Schiffskonzepte für den künftigen Seetransport (zwischen Kanada und Europa) entwickelt [77, 78]. Der in der ersten Phase betrachtete Barge Carrier wurde als Dockschiff mit einer Gesamtlänge von 180 m und einer Breite von 29 m konzipiert, das fünf Barge (siehe auch vorheriges Kapitel) mit insgesamt 15.000 m³ LH₂ aufnehmen kann. LH₂-Tankschiffe sind das Dockschiff und das sogenannte SWATH-Schiff (Small Waterplane Area Twin Hull), das von den deutschen Unternehmen Howaldtswerke Deutsche Werft, Noell-LGA Gastechnik und Germanischer Lloyd entwickelt wurde [78]. Beide wurden für eine Ladekapazität von 125.000 m³ ausgelegt, um 8.150 Tonnen LH₂ aufnehmen zu können. Bei einer Länge von mehr als 300 m transportiert das SWATH-Schiff 4 kugelförmige LH₂-Tanks. Das vorgeschlagene Wasserstoff-Antriebssystem, für das sowohl der LH₂ als auch die Boil-off-Verluste (~0,1 %/d) genutzt werden sollen, ist eine Gasturbine mit Dampfeinspritzung von 41 MW.

7.2.4.4 Schienenverkehr

Der Transport von Kryogenen in Eisenbahnkesselwagen begann Anfang der 1940er Jahre, als LOX zunehmend für die Stahlproduktion benötigt wurde. Flüssigwasserstofftransporte in Eisenbahnwaggons wurden in den 1960er Jahren von der Firma Linde mit einem 107-m³-Tank begonnen. Der Ringraum zwischen Innen- und Außentank ist vakuumgesaugt und mit einem Isoliersystem aus körnigem Perlit oder einer abwechselnden Umhüllung aus mehreren Lagen Aluminiumfolie und Papier ausgestattet. Die gemessene Boil-off-Rate betrug 0,2 %/d. Das US-Unternehmen Praxair betreibt eine Flotte von 16 Wasserstofftriebwagen. Sie werden mit einem Arbeitsüberdruck von 55 kPa betrieben und verfügen über ein Druckkontrollsystem, das das Sicherheitsventil bei einem Überdruck von 117 kPa öffnet. Die in den Waggons über große Entfernungen (> 1000 km) transportierten LH₂-Mengen liegen bei etwa 70 Tonnen [79].

In Baikonur gibt es ein umfangreiches Schienennetz, auf dem die kryogenen Stoffe mit Eisenbahnwaggons von den Lagertanks zur Startrampe transportiert werden.

Abbildung 37 zeigt die Konstruktion eines Eisenbahnwagens für den Transport von Flüssigwasserstoff (und anderen kryogenen Gütern), der von der chinesischen Firma CRRC Xi'an Co.,Ltd. hergestellt wurde, einem Traditionsunternehmen für Eisenbahntransportausrüstung. Der wärmeisolierte Tank mit einem Gesamtvolumen von 85 m³ für eine Nutzlast von 5 t kann zum direkten Be- und Entladen oder zur Umfüllung verwendet werden [80].



Abbildung 37. Kesselwagen für Flüssigwasserstoff des Typs T85 [80].

7.3 Tankstelle für flüssigen Wasserstoff

Wie in [Abbildung 38](#) dargestellt, besteht eine LH₂-basierte Tankstelle im 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).

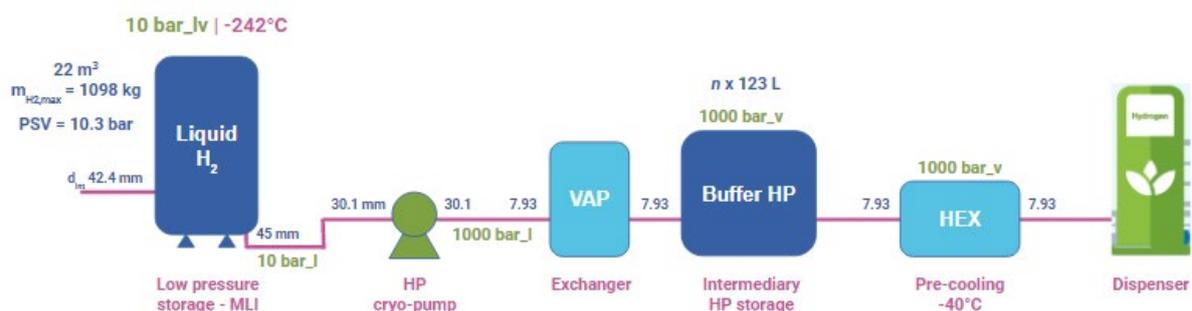


Abbildung 38. Vereinfachte Skizze einer Flüssigwasserstoff-Tankstelle.

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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

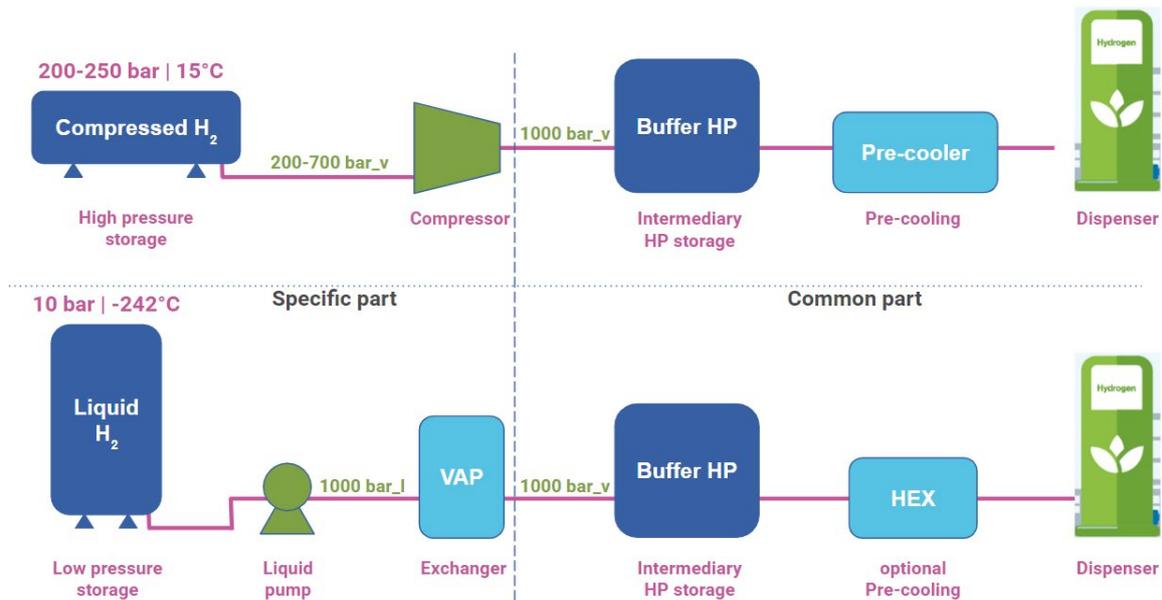


Abbildung 39. Vereinfachter Vergleich zwischen Tankstellen für gasförmigen und flüssigen Wasserstoff. Oben: gasförmiges HRS, unten flüssiges HRS.

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 40](#)).



Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

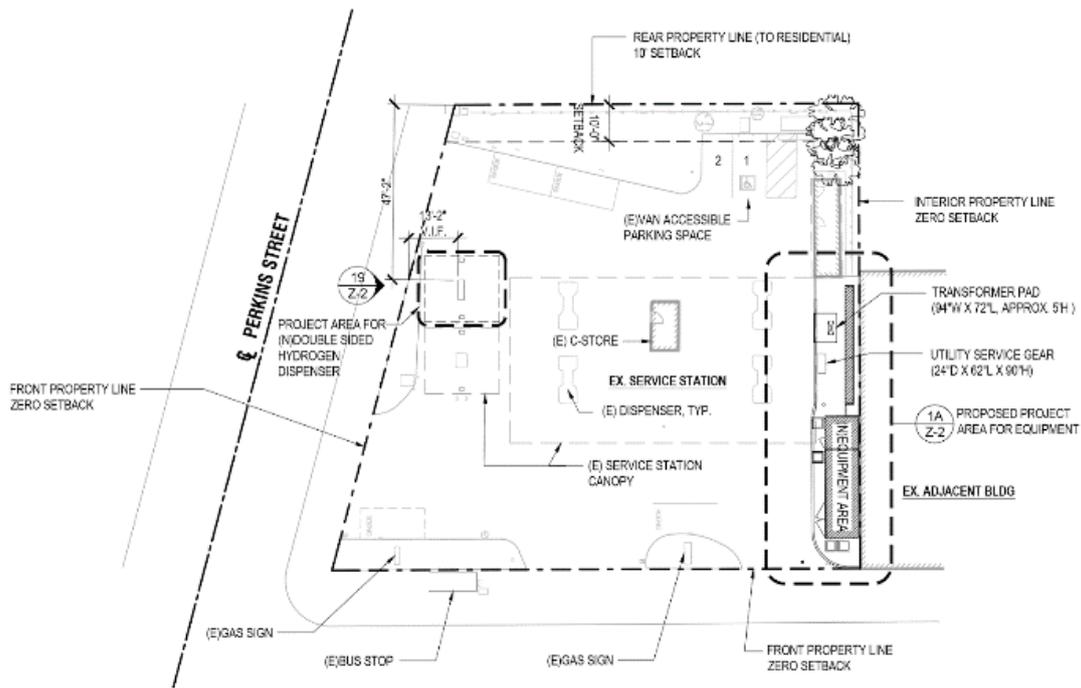
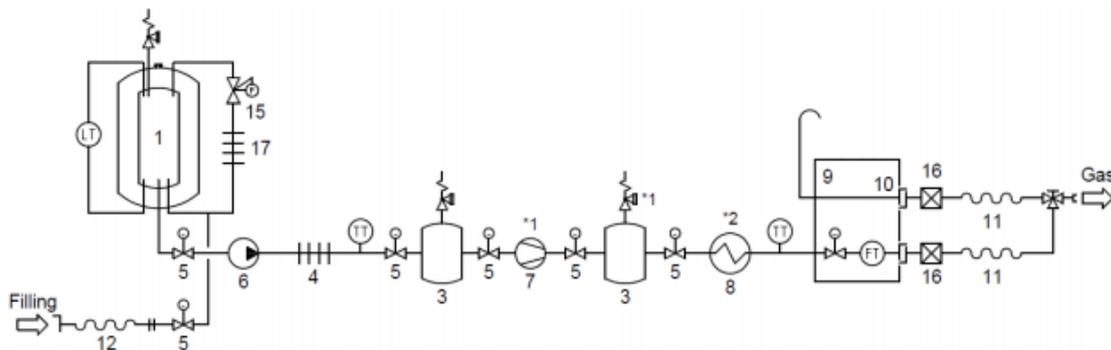


Abbildung 40. Linde LHRS und Anlage in Oakland. (Quellen: Linde)

Die allgemeinen Merkmale der Prozesssicherheit sind in Abbildung 41 unten dargestellt und zusammengefasst.



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	
5. emergency shutdown system	12. off-loading hose	LT level sensor
6. pump	13. fill	FT flow sensor
7. compressor	14. purifier	TT temperature sensor

Abbildung 41. H_2 -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 an Tankstellen für gasförmigen Wasserstoff (siehe Tabelle 6).

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Tabelle 6. 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
H_2 -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
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.
Zwangsweise 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

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

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 Leckagen.
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

Tabelle 7 gibt einen kurzen Überblick über die verfügbaren Informationen zur Regulierung von Flüssigwasserstoff-Tankstellen.

Tabelle 7. Übersicht über die Vorschriften für Flüssigwasserstoff-Tankstellen.

Land	Status	Abstand zu Grundstücksgrenzen
USA	Erlaubnis der Brandwache NFPA55 "empfohlen"	Grundstücksgrenzen ⇒ 15 m Gebäude ⇒ 23 m
Frankreich	Lagerung > 1 t (Europa 5 t) ⇒ Genehmigung der Präfektur	LH ₂ ⇒ 20 m Zapfsäule (60-120 g.s ⁻¹) ⇒ 10 m
Deutschland	Keine spezifische Regelung für LH ₂ , wenn < 5 t (Low Seveso)	LH ₂ ⇒ 5 m Zapfsäule ⇒ 2 m
Japan	Spezifische LH-Regulierung ₂	LH ₂ ⇒ 10 m Zapfsäule ⇒ 8 m
China	Strenge Beschränkung auf militärische Nutzung bis 2018	In Entwicklung

Betrachtet man die Vorschriften, so wird deutlich, dass es sowohl bei den Verfahren als auch bei den Maßnahmen an Harmonisierung zwischen den Ländern mangelt (z.B. Genehmigungspflicht, nur Empfehlungen oder keine Vorgaben; nicht die gleichen Sicherheitsabstände bei der Festlegung u.a.).

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

7.4 Flüssigwasserstoffsysteme für die Mobilität

7.4.1 PKW

Der deutsche Automobilhersteller BMW begann bereits 1978 mit einem Prototyp eines Verbrennungsmotors (internal combustion engine, ICE) mit der Erforschung wasserstoffbetriebener Autos. BMW hat Lösungen zur Speicherung von Flüssigwasserstoff demonstriert, einschließlich Sicherheitstests unter Unfallbedingungen. Die H₂-Fahrzeug-Generation ist der BMW Hydrogen 7 (Basis: BMW 760iL) von 2006, das erste H₂-Fahrzeug, für das ein Serienentwicklungsprozess durchgeführt wurde (Abbildung 42).

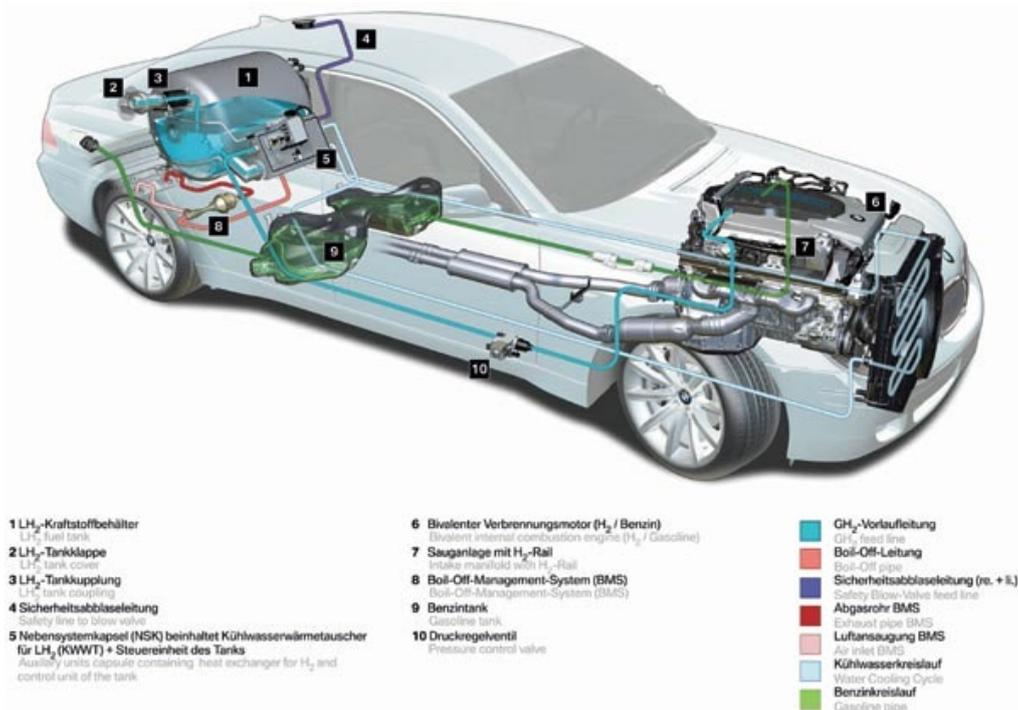


Abbildung 42. LH₂-Speicher und Dual-Fuel-Verbrennungsmotor (H₂ und Benzin) (mit freundlicher Genehmigung von BMW CleanEnergy).

Der BMW Hydrogen 7 ist mit einem 8 kg schweren LH-Tank ausgestattet, der eine Reichweite von etwa 200 km und einen durchschnittlichen H₂-Kraftstoffverbrauch von 3,6 kg pro 100 km ermöglicht. Obwohl der niedrige Druck und die hohe Dichte gewisse Vorteile bieten, stellt das Boil-off ein erhebliches Problem dar.

Die derzeitigen Kraftstoffspeicherkonzepte für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge umfassen sowohl die Speicherung von gasförmigem Hochdruck als auch von kryogenem Flüssiggas, was eine entsprechende Infrastruktur einschließlich Betankungsvorrichtungen für beide Arten erfordert. Im Jahr 2004 wurden GH₂- und LH₂-Zapfsäulen vollständig in eine konventionelle Tankstelle in Berlin integriert (Abbildung 43), die von 17 mit Wasserstoff betriebenen Fahrzeugen genutzt wird (Stand Mai 2007), aber eine Gesamtkapazität von 100 Fahrzeugen pro Tag hat. Während das gasförmige H₂ vor Ort durch Elektrolyse erzeugt wird, wird das flüssige H₂ per Tankwagen angeliefert. Diese H₂-Tankstelle wird von der CEP betrieben, einem

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

auf fünf Jahre angelegten Projekt öffentlicher und privater Partner zur Demonstration der Produktion, Lagerung und Verteilung von H₂ sowie des Betriebs, der Betankung und der Wartung von H₂-Fahrzeugen.



Abbildung 43. Tankstelle für GH₂ und LH₂ in Berlin (mit freundlicher Genehmigung der BMW Group).

Ein Flüssigwasserstoffversorgungssystem 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.

Die erste öffentliche Tankstelle, die flüssigen und gasförmigen Wasserstoff anbot, wurde 1999 am Flughafen München eröffnet und war bis 2006 in Betrieb (als das Projekt "ARGEMUC" beendet wurde). Der per LKW angelieferte LH₂ wurde in einen 12 m³ großen Speicherbehälter gefüllt. Die Betankung des Fahrzeugs erfolgte automatisch durch ein Robotersystem. In den ersten zwei Jahren wurden ~ 49 m³ LH₂ in mehr als 4000 Betankungsvorgängen in Fahrzeugtanks umgefüllt. 2007 wurde in München eine neue öffentliche Tankstelle für LH₂ eröffnet, deren Lagertank unterirdisch liegt. Diese Station ist eine der drei, die hauptsächlich für die BMW Hydrogen 7 Flotte bestimmt sind.

Das "schwächste Glied" in den Transferleitungen zwischen Fahrzeugtank und Zapfsäule, d. h. die Stelle mit dem größten H₂-Verlust, ist die Tieftemperaturkupplung. Wie der Tank muss

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

auch sie doppelwandig und vakuumisoliert sein. Spezielle Konstruktionen sind erforderlich, um den kryogenen Kraftstoff zu übertragen und sicherzustellen, dass das Eindringen von Luft vermieden wird. Die heutigen Kupplungen arbeiten mit einer Schleuse, die mit Helium gespült und gereinigt wird, um alle Luft zu entfernen, bevor sich die Ventile an beiden Enden gleichzeitig öffnen. Die Betankung erfolgt über ein isoliertes Rohr ("kalter Finger") im Inneren der Zapfsäule, das pneumatisch in die Füllleitung des Tanks geschoben wird. Das gasförmige H_2 wird aus dem Tank entnommen und könnte - wie in der Berliner Tankstelle - zur Stromerzeugung in eine Brennstoffzellenanlage geleitet werden.

Grundsätzlich könnte das Problem des Boil-Offs mit einem kryokomprimierten Speicher entschärft werden, der normalerweise bei 50 K und 35 MPa betrieben wird. Ein solches System kann mit kryokomprimiertem Wasserstoff, LH_2 , oder mit komprimiertem 35 MPa befüllt werden und stellt eine recht vielseitige Lösung dar.

Feste Speicherlösungen, insbesondere herkömmliche Metallhydride (Speichermaterial auf Fe- und Ti-Basis), gelten als zu schwer für leichte Nutzfahrzeuge und Pkw. Obwohl die Leichtmetallhydride nahe an die 7 % Gewichtsleistung (Massenwasserstoff / Massenspeichersystem) herankommen, erfordern sie ein komplexes thermodynamisches Management für die beim Nachfüllen erzeugte und für die Wasserstoffentnahme erforderliche Wärme.

7.4.2 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. Von den drei Stadtbussen, die im Rahmen des Euro-Quebec-Projekts im Zeitraum 1995-1997 getestet wurden, basierten zwei auf Verbrennungsmotoren mit LH_2 als Kraftstoff. Bei einem handelte es sich um einen MAN-Bus mit drei superisolierten elliptischen Kryotanks mit einem geometrischen Volumen von je 200 l, die insgesamt 570 L LH_2 in einer Unterfluranordnung enthielten und eine Reichweite von 250 km ermöglichten (Abbildung 44). Der Bus wurde ab 1996 zwei Jahre lang am Flughafen München und in Erlangen im Testbetrieb eingesetzt. Der andere Bus war vom Typ Van Hool und mit zwei 200 L LH_2 -Tanks auf dem Dach als Kraftstoffversorgungssystem ausgestattet. Im Rahmen des EU-Projekts EUREKA wurde seit 1995 ein Wasserstoffbus-Demonstrator betrieben, der mit einem 700 L LH_2 -Tank im Heck des Busses ein 78 kW Brennstoffzellensystem für eine Reichweite von 200 km betrieb.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 44. Wasserstoffbetriebener MAN-Brennstoffzellenbus von 1996 mit LH-Speichern₂

7.4.3 Lastkraftwagen

Das Musashi Institute of Technology als Teil der Tokyo City University hat bereits eine lange Geschichte (seit 1970) in der Entwicklung und Erprobung von mit Wasserstoff betriebenen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. In Abbildung 45 ist der Musashi-9 der 9th. Generation aus dem Jahr 1996 zu sehen, ein LH₂-Kühlfahrzeug, bei dem der kalte Wasserstoff auch zur Kühlung der Ladung verwendet wird [81].

Der weltweit erste wasserstoffbetriebene Lkw war Musashi-7, ein modifizierter mittelschwerer Lkw, der 1986 vorgestellt wurde. Der Lkw war mit einem wasserstoffbetriebenen Motor und einem 150 L LH₂-Tank ausgestattet. Eine LH₂-Hochdruckpumpe versorgte den Motor mit Kraftstoff. Die Pumpe lieferte 8 MPa Hochdruck-Wasserstoffgas an den Motor, und der Kraftstoff wurde in eine Heißflächenzündung in der DI-Brennkammer eingespritzt [82].



Abbildung 45. Musashi-9 LH-LKW₂ des Musashi Institute of Technology [81].

Für die Speicherung von bis zu 100 kg Wasserstoff werden derzeit komprimierter gasförmiger Wasserstoff bei 35 bis 70 MPa, kryokomprimierter Wasserstoff und flüssiger Wasserstoff

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

untersucht. Die Referenzlösung ist die gasförmige Form mit einem 35 MPa-Behälter des Typs 4, der typischerweise hinter der Fahrerkabine oder über der Hinterachse eingebaut wird. Die LH₂-Kryostate könnten an denselben Stellen positioniert werden, an denen auch der herkömmliche Kraftstoff Diesel gelagert wird. Es müssen zwei Kryostate mit jeweils etwa 500 L Leervolumen installiert werden. Für die Energieumwandlung könnten je nach Anwendung und weiteren Kriterien entweder PEM-Brennstoffzellen oder ein H₂ ICE gewählt werden. Im Prinzip können die Technologien leicht von der Busanwendung abgeleitet werden, wo mehr Erfahrung vorhanden ist.

Im Juni 2017 erhielt das Zürcher Ingenieurbüro ESORO die Strassenzulassung für das weltweit erste Brennstoffzellen-Schwerlastfahrzeug. Sie entwickelte und baute einen Brennstoffzellen-Lkw der 35-Tonnen-Kategorie. Die Speicherung von Hochdruck-Wasserstoffgas an Bord erfolgt mit sieben Tanks auf einem Gestell mit einer Kapazität von insgesamt 34,5 kg Wasserstoff [83].

Daimler Trucks kündigte für 2020 die Entwicklung eines Brennstoffzellen-Lkw, GenH2 (Abbildung 46), an, der Flüssigwasserstoff an Bord speichert. Der GenH2-Lkw ist für den Betrieb von zwei Brennstoffzellenstapeln mit jeweils 200 Zellen ausgelegt, die eine Gesamtleistung von 300 kW erbringen. Die Reichweite soll mit einer einzigen Tankfüllung in der Größenordnung von 1000 km liegen. In Zusammenarbeit mit Linde wird die nächste Generation der Betankungstechnologie auf Basis von unterkühltem Flüssigwasserstoff (subcooled liquid hydrogen, sLH₂) entwickelt. Die Daimler Truck AG plant, im Jahr 2023 mit der Kundenerprobung des GenH2-Trucks zu beginnen; die Serienproduktion könnte in der zweiten Hälfte des Jahrzehnts anlaufen.



Abbildung 46. Mercedes FC-Lkw GenH2-Konzept mit LH₂-Lagerung.

7.4.4 Schiffe

In Anlehnung an eine Idee aus dem Jahr 2014, die Umweltverschmutzung in der Bucht von San Francisco erheblich zu reduzieren, indem die dieselbetriebenen Fähren durch CO₂ - Emissionsfreie, wasserstoffbetriebene Schiffe ersetzt werden, führte das Sandia National Laboratory eine Studie über die Machbarkeit einer emissionsfreien Hochgeschwindigkeits-

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Passagierfähre mit Wasserstoff-Brennstoffzellen durch, die SF-BREEZE [84]. Das Schiff ist als Pendlerfähre für 150 Passagiere konzipiert, die vier 50 sm (~93 km) lange Hin- und Rückfahrten pro Tag mit einer Höchstgeschwindigkeit von 35 Knoten (~65 km/h) zurücklegen. Abbildung 47 zeigt eine schematische Darstellung der SF-BREEZE [84]. Als Treibstoffspeicher an Bord wurde flüssiger Wasserstoff gewählt, um das Gewicht zu minimieren und damit die Leistung des Schiffes zu verbessern. Insgesamt 1200 kg (oder 17 m³) LH₂ werden in einem einzigen, auf dem Dach installierten Tank gespeichert. Die Stromversorgung erfolgt über 41 PEMFC-Stacks, die jeweils aus vier 30 kW BZ-Stacks bestehen und insgesamt 4,92 MW leisten.

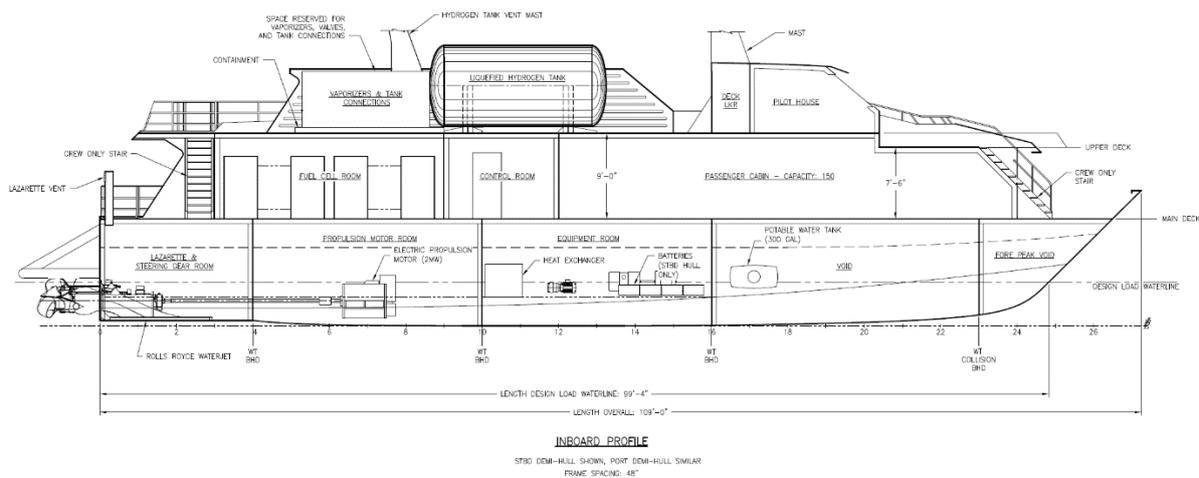


Abbildung 47. SF-BREEZE Wasserstoff-Brennstoffzellen-basierte Hochgeschwindigkeits-Passagierfähre [86].

Die norwegische Reederei Norled hat mit der Entwicklung von wasserstoffbetriebenen Autofähren begonnen und dabei zwei Optionen für die Speicherung des Wasserstoffs in flüssiger Form oder als Druckgas in Betracht gezogen (Abbildung 48). Für die Kryo-Variante wird Linde sowohl den flüssigen Wasserstoff als auch die entsprechende Infrastruktur liefern. Die Energieversorgung erfolgt über zwei 200-kW-Brennstoffzellenmodule. Der LH-Tank wird auf dem Dach installiert [285].



Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Abbildung 48. An-Deck Arrangement des LH₂-Speichers, der Brennstoffzelle und des Entlüftungsmastes auf dem Deck der NORLED-Fähre [85].

Das 2021 beginnende EU-Projekt HySHIP, an dem 14 Partner beteiligt sind und das von der norwegischen Reederei Wilhelmsen geleitet wird, zielt auf die Entwicklung eines emissionsfreien Schiffsprototyps mit Wasserstoffantrieb ab. Es basiert auf dem sogenannten "Topeka"-Konzept (Abbildung 49), das zwischen den Offshore-Versorgungsbasen an der norwegischen Westküste eingesetzt werden soll. Das Schiff wird mit einem 3 MW PEM-Brennstoffzellenstapel ausgestattet und von einem 1 MWh Batteriepaket unterstützt, um die Auslastung und Effizienz der Brennstoffzellen zu optimieren. Die -Wasserstoffspeicherung an Bord -erfolgt in einem einzelnen LH₂-Tank auf dem Dach.

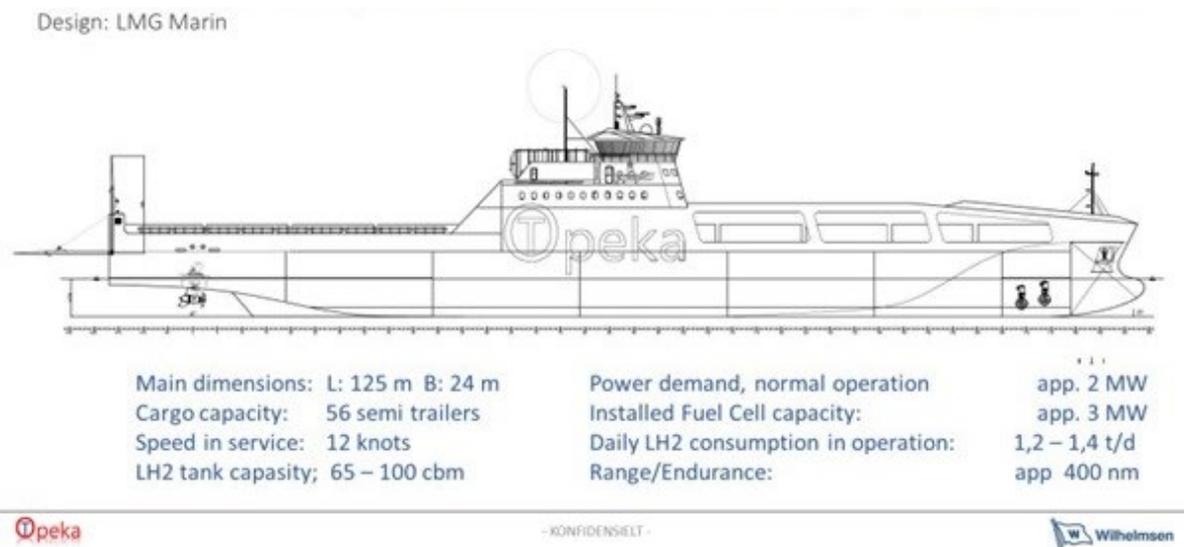


Abbildung 49. Entwurf des TOPEKA-Prototyps eines BZ-Schiffs mit bordeigenem -LH₂-Speicher [86].

7.4.5 Flugzeuge

Die Idee, LH₂ als Flugzeugtreibstoff zu verwenden, wurde seit Anfang des 20. Jahrhunderts erwogen, wobei betont wurde, dass LH₂ einen höheren Wärmeinhalt als jeder andere Treibstoff, eine höhere Flugeffizienz, ein geringeres Gewicht, weniger Lärm und eine geringere Verschmutzung aufweist. In Bezug auf die Sicherheit wird erwartet, dass LH₂ aufgrund der kleineren gefährdeten Bereiche und der kürzeren Branddauer sicherer ist als das herkömmliche Kerosin.

Der erste erfolgreiche Flugversuch mit einem wasserstoffbetriebenen Flugzeug wurde in den USA durchgeführt. In einem zweimotorigen Flugzeug des Typs B-57B wurde ein Turbotriebwerk so umgebaut, dass es sowohl mit JP-4 als auch mit Wasserstoff betrieben werden konnte (Abbildung 50). Der Edeltank für den LH₂ an der linken Flügelspitze war 6,2 m lang, hatte ein Volumen von 1,7 m³ und eine 50 mm dicke Kunststoffschäumisolierung. Das Flugzeug sollte mit dem herkömmlichen JP-4-Kraftstoff starten, in einer Höhe von ~ 16.400 m auf H₂-Kraftstoff umgestellt werden, bevor es wieder auf JP-4 umgestellt wurde und

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

unter normalen Betriebsbedingungen zum Boden zurückkehrte [87]. Aufgrund des LH₂-Treibstoff während des Chill-downs aller LH₂-Leitungen wurde es als sinnvoll erachtet, den Chill-down-Prozess vor dem Flug mit flüssigem Helium am Boden durchzuführen [88]. Am 13. Februar 1957 fand der erste von drei erfolgreichen Flügen statt. Das eine Triebwerk arbeitete mit H₂ etwa 20 Minuten lang mit einer Geschwindigkeit von Mach 0,72, bevor der Treibstofftank leer war [87].

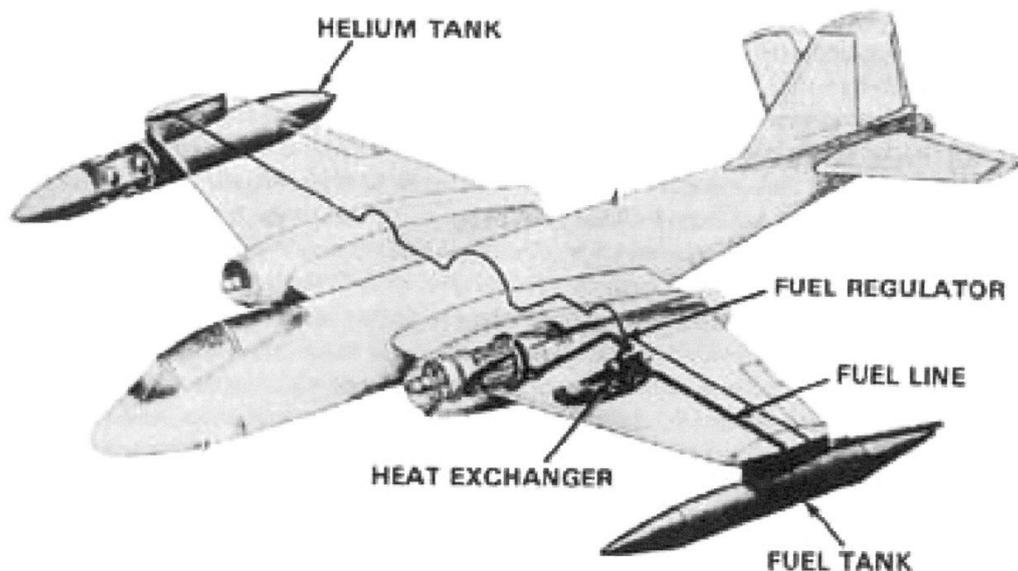


Abbildung 50. Das zweimotorige Flugzeug B-57B mit einem mit LH₂ betriebenen Triebwerk wurde erstmals 1956 erfolgreich eingesetzt [87].

1988 wurde eine viersitzige Grumman Cheetah mit einem LH₂-getriebenen Verbrennungsmotor das erste und bisher einzige Flugzeug, das nur mit Wasserstoffantrieb startete, flog und landete [89], allerdings nur 36 Sekunden lang.

Im selben Jahr hat das russische Unternehmen ANTK-Tupolev das "Fliegende Labor" Tu-155 (Abbildung 51) in Betrieb genommen, eine Hybridversion des Flugzeugs Tu-154 [90]. Eines der drei Triebwerke ("NK-88"), dasjenige in zentraler Position, konnte entweder mit Wasserstoff oder Erdgas betrieben werden, das in einem 17,5 m³ fassenden Tank gespeichert war. Der Jungfernflug am 15. April 1988 dauerte 21 Minuten; die gesamte Betriebserfahrung mit LH₂ summierte sich auf 10 Stunden [91].

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff



Abbildung 51. Tupolev 155 "Fliegendes Labor" von 1988 mit dem zentralen Triebwerk das mit LH_2 oder LNG betrieben wird [91].

Kürzlich stellte Airbus drei Konzepte für ein wasserstoffbetriebenes "ZEROe"-Flugzeug vor, das mit flüssigem Wasserstoff modifizierte Gasturbinentriebwerke antreibt. Abbildung 52 zeigt das Turboprop-Konzept für Kurzstreckenflüge und eine Reichweite von mehr als 1.000 nautischen Meilen (~1852 km).



Abbildung 52. Ein Entwurf des Zero Emission Airbus [92].

Am 21. September 2020 hat Airbus drei Konzepte (Turbofan-Konzept, Turboprop-Konzept und "Blended-Wing-Body"-Konzept) für das weltweit erste emissionsfreie Verkehrsflugzeug vorgestellt, das bis 2035 in Dienst gestellt werden könnte. Diese Konzepte stellen jeweils einen anderen Ansatz für einen emissionsfreien Flug dar und untersuchen verschiedene technologische Wege und aerodynamische Konfigurationen, um das Ziel des Unternehmens zu

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

unterstützen, bei der Dekarbonisierung der gesamten Luftfahrtindustrie eine Vorreiterrolle zu übernehmen. (siehe Abbildung 53).

Alle diese Konzepte setzen auf Wasserstoff als primäre Energiequelle. Bei den Turbofan- und Turboprop-Konfigurationen sorgen zwei Hybrid-Wasserstoff-Turbofan-Triebwerke für den Vortrieb. Das Speicher- und Verteilungssystem für flüssigen Wasserstoff befindet sich hinter dem hinteren Druckschott. Diese Option ist nach Ansicht von Airbus als sauberer Flugzeugtreibstoff äußerst vielversprechend und dürfte eine Lösung für die Luft- und Raumfahrt und viele andere Branchen sein, um ihre Klimaziele zu erreichen.



Abbildung 53 Airbus ZEROe-Konzeptflugzeuge. Turbofan-, Blended-Wing-Body- und Turboprop-Konzepte von oben nach unten.

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

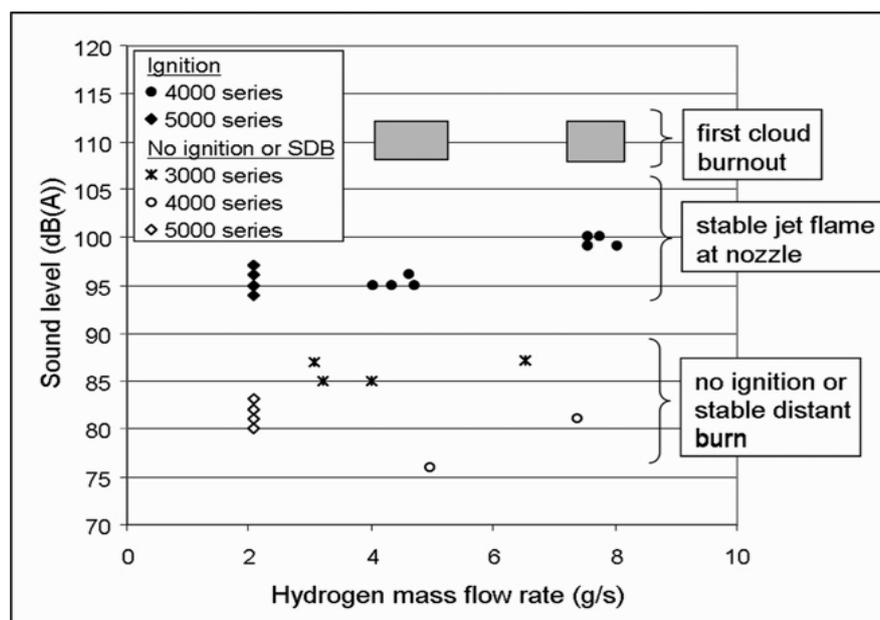
Die mit der Freisetzung von flüssigem Wasserstoff verbundenen Gesundheitsgefahren werden im Folgenden beschrieben.

- 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.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

- 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 ist².
- Das Personal darf keine kalten Metallteile berühren und muss *Schutzkleidung* tragen. Außerdem müssen sie den betroffenen Bereich 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.

Friedrich et al. [42] haben Schallpegel von nicht gezündeten und gezündeten kryogenen Strahlen gemessen (Düsendurchmesser 1 mm, Druck bis 30 bar, Wasserstoffmassenstrom bis 8 g/s, Temperatur 34 - 65 K). Bitte beachten Sie, dass der Schallpegel vom Ausstoßdruck und dem Massendurchsatz abhängt. Vier verschiedene Messgeräte zur Bewertung des Schallpegels wurden im Abstand von 1,23 m, 1,65 m, 2,91 m und 4,55 m zur Ausstoßdüse in einer Prüfwelle installiert [42]. Die stationären Pegel der Schallmessersignale sind in Abbildung 54 dargestellt. Die gezündeten Düsen erzeugten im Vergleich zu den nicht gezündeten Düsen etwa 10 dB (A) höhere Schallpegel. Es scheint eine schwache Zunahme des Schallpegels mit zunehmendem Wasserstoffmassendurchsatz zu geben. Der anfängliche Ausbrand des Wasserstoffinventars im nicht gezündeten Strahl verursacht die höchsten Schallemissionen" [42].



² Wirkung von flüssigem Stickstoff: <https://www.youtube.com/watch?v=F9dhZJQk80A&feature=youtu.be&t=291>

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Abbildung 54. Gemessene Schallpegel von gezündeten und nicht gezündeten stationären kryogenen Wasserstoffdüsen [42]

Die in dieser Studie gemessenen Schallpegel (≤ 112 dB(A)) werden nur bei dauerhafter oder lang anhaltender Exposition als gefährlich angesehen. Eine Gehörschädigung durch kurze Schallwellen ist ab 120 dB(A) möglich. „Die in dieser Studie gemessenen Schallpegel von nicht gezündeten und gezündeten kryogenen Wasserstoffdüsen stellen also selbst bei den untersuchten geringen Abständen (1,2 - 4,5 m) keine Gesundheitsgefährdung dar. Andererseits sind die gemessenen Schallpegel laut genug, um eine frühzeitige Identifizierung und Ortung eines freien Wasserstoffstrahls oder einer Stichflamme mit Schallmessgeräten zu ermöglichen“ [42].

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.

9. Sicherheitsmaßnahmen und technische Lösungen

Die Beförderung und Verteilung von Wasserstoff werfen besondere Sicherheitsfragen auf. Die Probleme hängen stark mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff zusammen: Seine Fähigkeit, Materialien zu verspröden, 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.

An der Außenseite von schlecht isolierten Behältern oder Rohrleitungen kann es durch die kryogenen Temperaturen zur Kondensation von Luft mit erheblicher Sauerstoffanreicherung kommen. Flüssiger oder gefrorener fester Sauerstoff fördert die Entzündung und oxidiert leicht Materialien, die normalerweise nicht brennbar sind.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Die extrem niedrigen Temperaturen erfordern eine sorgfältige Auswahl der Werkstoffe. Herkömmliche Kohlenstoffstähle leiden unter einem Übergang zu Null-Duktilität (NDTT). Aluminium oder nichtrostende Stähle sind in der Regel geeignete Konstruktionswerkstoffe für kryogenen Wasserstoff, und geschweißte Verbindungen sind Schraubverbindungen vorzuziehen. Wenn jedoch kryogener Wasserstoff ausläuft, kann dies auch zur Kondensation von Luft und zu einer gefährlichen Sauerstoffanreicherung führen. Der austretende kryogene Wasserstoff ist so schwer wie die Umgebungsluft. Dadurch werden Auftriebseffekte unterdrückt und die Ausbreitung von brennbaren Gemischen am Boden gefördert.

Gegenmaßnahmen sind eine sorgfältige Reinheitskontrolle des eingespeisten Wasserstoffs und das Spülen der Coldboxen mit Helium. Lecks können durch Temperaturabfall und visuell durch den Nebel, der sich durch Kondensation der Umgebungsfeuchtigkeit bildet, erkannt werden.

Sicherheitserwägungen beziehen sich auf die Trennung der LH₂-haltigen Anlagen von Straßen, Gebäuden oder Start- und Landebahnen, die Belüftung geschlossener Bereiche, den Ausschluss des Eindringens von Luft, automatische Systemabschaltungen, die Eindämmung und Kontrolle großer Leckagen oder die Verwendung funkenfreier elektrischer Geräte. Besonders zahlreiche LH₂-Betankungsvorgänge erhöhen die Möglichkeit einer potenziellen Ansammlung von Verunreinigungen, festem N₂ oder O₂, die das Risiko einer Beschädigung von Komponenten des Kraftstoffsystems und einer Explosion erhöhen. Ein herkömmliches Aufwärmen, um Verunreinigungen zu verdampfen, ist bei häufig verwendeten Tanks nicht praktikabel.

Beide Arten von Analysen gehen im Allgemeinen von der Definition eines Ereignisbaums aus, der die Auswahl und Konzentration auf repräsentativere und risikoreichere Kombinationen ermöglicht. Die möglichen auslösenden Ereignisse sind solche, die Erdgaspipelines betreffen könnten (z. B. externe Ereignisse, Stöße, mechanische oder Wartungsfehler usw.). Der gute Auftrieb von Wasserstoff wurde von den Analysten berücksichtigt, um das Verhalten eines Gasaustritts in der Atmosphäre genau vorhersagen zu können, und Windrichtung und -geschwindigkeit sind hier besonders einflussreich. Der sehr weite Entflammbarkeitsbereich wirkt sich nicht positiv auf die Sicherheit aus, aber der Auftrieb verringert die Möglichkeit der Wolkenbildung in geringer Höhe (wo die menschlichen Rezeptoren näher sind). Sollten sich große Wolken bilden, können diese in letzter Minute entzündet werden und Explosionen verursachen. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Stichflammen aufgrund von Leckagen in unter Druck stehenden Rohrleitungen mit einer nicht zu stark verzögerten Zündung. Der Sicherheitsabstand für Empfänger, sowohl Menschen als auch Gebäude, hängt von vielen Faktoren ab.

Wie in der üblichen Praxis der Risikoprävention können künstliche Barrieren eingesetzt werden, um die Sicherheitsabstände zwischen dem möglichen Freisetzungspunkt und dem Aufnehmer zu verringern. Im Falle von Wasserstoff wurden Barrieren untersucht und für die Anwendung vorgeschlagen, die sich in Größe, Höhe und Neigung unterscheiden. NFPA 55 [93] schlägt zum Beispiel eine um 60° geneigte Barriere zum Schutz vor Strahlbränden aus Lagern vor. In Royle und Willoughby [41] wurden diese Barrieren im Vergleich zu vertikalen

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

Barrieren getestet und zeigten ein gemischtes Ergebnis: Sie sind besser geeignet, um den Leckagebereich vor Überdruck und Wärmestrom zu schützen, aber weniger effizient, um den Bereich hinter der Barriere vor dem Wärmestrom zu schützen. Eine vertikale Barriere erwies sich als wirksamer für den Schutz der dahinter liegenden Rezeptoren.

Es wird darauf hingewiesen, dass der Inhalt dieses Vortrags aus dem Deliverable D6.1 "Handbook of hydrogen safety: Kapitel über LH-Sicherheit"² [94]. Im Rahmen des PRESLHY-Projekts wurde ein ganzes Dokument D6.2 "Guidelines for safe design and operation of LH₂ infrastructure" den Aspekten der LH₂-Sicherheit gewidmet.

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.
3. Klier J., et al, A new cryogenic high-pressure H₂test area: First results. Proc 12thIIR Int Conf, Dresden (2012).
4. Edeskuty F.J., Stewart W.F., Safety in the handling of cryogenic fluids. The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York (1996).
5. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. Naturwissenschaften 17, 182 (1929).
6. 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]
7. Astbury G.R., Hawksworth S.J., Spontane Entzündung von Wasserstofflecks: A review of postulated mechanisms. 1stInt Conf Hydrogen Safety (ICHS-1), Pisa (2005).
8. Zabetakis M.G., Safety with cryogenic fluids. Plenum Press, New York (1967).
9. Eichert H., et al. Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz. Studie für das Büro für Technikfolgenabschätzung des Deutschen Bundestages, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart (1992).
10. Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan T., Effect of temperature on laminar flame velocity for hydrogen-air mixtures at reduced pressures. Proc. 5thInt Conf Hydrogen Safety (ICHS-5), Brüssel (2013), Paper 231.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

11. 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).
12. 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]
13. 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.
14. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs. *Verkehrsplanung und Technologie* 2 (1973) 121-128.
15. 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).
16. 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.
17. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis. *Chemical Engineering Transactions* 82 (2020) 211-216.
18. Ustolin F., Paltrinieri N., Landucci G., An innovative and comprehensive approach for the consequence analysis of liquid hydrogen vessel explosions. *J Loss Prevention in the Process Industries* 68 (2020) 104323.
19. Pehr K., Aspekte der Sicherheit und Akzeptanz von LH-Tanksystemen in Personenkraftwagen. *Int J Hydrogen Energy* 21(5) (1996) 387-395.2
20. Kobayashi H., et al., Experiment of cryo-compressed (90-MPa) hydrogen leakage diffusion. *Int J Hydrogen Energy* 43(37) (2018) 17928-17937.
21. Molkov V., Makarov V., Bragin M.V., Physics and modelling of underexpanded jets and hydrogen dispersion in atmosphere. *Physik der extremen Zustände der Materie* (2009) 146-149.
22. Hecht E.S., Panda P.P., Mixing and warming of cryogenic hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8960-8970.
23. Simoneau R., Hendricks R., Two-phase choked flow of cryogenic fluids in converging-diverging nozzles. NASA Tech. Rep. Pap. 1484 (1979).
24. Travis J.R., Piccioni Koch D., Breitung W., A homogeneous non-equilibrium two-phase critical flow model. *Int J Hydrogen Energy* 37(22) (2012) 17373-17379.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

25. Venetsanos A.G., Homogenous non-equilibrium two-phase choked flow modeling. *Int J Hydrogen Energy* 43(50) (2018) 22715-22726.
26. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W., Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *J Physikalische und chemische Referenzdaten* 38 (2009) 721.
27. Venetsanos A.G., Bartzis J.G., CFD modeling of large-scale LH₂ spills in open environment. *Int J Hydrogen Energy* 32(13) (2007) 2171-2177.
28. Venetsanos A.G., Giannissi S.G., Release and dispersion modeling of cryogenic under-expanded hydrogen jets. *Int J Hydrogen Energy* 42(11) (2017) 7672-7682.
29. Friedrich A., et al. , Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets. *Int J Hydrogen Energy* 37(22) (2012) 17589-17598.
30. Lachance J., Tchouvelev A., Engebo A., Development of uniform harm criteria for use in quantitative risk analysis of the hydrogen infrastructure. *Int J Hydrogen Energy* 36(3) (2011) 2381-2388.
31. Panda P.P., Hecht E.S., Ignition and flame characteristics of cryogenic hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 42(1) (2017) 775-785.
32. Saffers J.B., Molkov V.V., Towards hydrogen safety engineering for reacting and non-reacting hydrogen releases. *J Loss Prevention in the Process Industries* 26(29) (2013) 344-350.
33. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Cryogenic hydrogen jets: Flammable envelope size and hazard distances for jet fire. *Proc. 8th Int Conf on Hydrogen Safety (ICHS2019)*, Adelaide, Australien (2019) paper 191.
34. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Thermal radiation from cryogenic hydrogen jet fires. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8874-8885.
35. Breitung W., et al., Experimental and theoretical investigations of sonic hydrogen discharge and jet flames from small breaks. *Abschlussbericht für das Projekt ICEFUEL*, Karlsruher Institut für Technologie (2009).
36. Hankinson G und Lowesmith B J (2012) A consideration of methods of determining the radiative characteristics of jet fires. *Combust Flame* 159:1165-1177.
37. Ekoto I.W., et al., Updated jet flame radiation modeling with buoyancy corrections. *Int J Hydrogen Energy* 39(35) (2014) 20570-20577.
38. Molina A., Schefer R.W., Houf W.G., Radiative fraction and optical thickness in large-scale hydrogen-jet fires. *Proc Combustion Institute* 31(2) (2007) 2565-2572.
39. Takeno K., et al., Dispersion and explosion field tests for 40 MPa pressureurized hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 2144-2153.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

40. Grune J., Sempert K., Kuznetsov M., Jordan T., Experimental study of ignited unsteady hydrogen releases from a high pressure reservoir. *Int J Hydrogen Energy* 39(11) (2013) 6176-6183.
41. Royle M., Willoughby D.B., Consequences of catastrophic releases of ignited and unignited hydrogen jet releases. *Int J Hydrogen Energy* 36(3) (2010) 2688-2692.
42. Friedrich, A. et al. (2012). Zündung und Wärmestrahlung von kryogenen Wasserstoffdüsen. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol.31, pp.17589-17598.
43. Brennan S., Molkov V., Safety assessment of unignited hydrogen discharge from onboard storage in garages with low levels of natural ventilation. *Int J Hydrogen Energy* 38(19) (2013) 8159-8166.
44. Brennan S., Molkov V., Pressure peaking phenomenon for indoor hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 43(39) (2018) 18530-18541.
45. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Pressure peaking phenomenon: Model validation against unignited release and jet fire experiments. *Int J Hydrogen Energy* 43(19) (2018) 9454-9469.
46. Lach A.W., Gaathaug A.V., Vaagsaether K., Pressure Peaking phenomena: Ungezündete Wasserstofffreisetzungen in begrenzten Räumen - Large-scale experiments. *Int J Hydrogen Energy* 45(56) (2020) 32702-32712.
47. Lach A.W., Gaathaug A.V., Large scale experiments and model validation of Pressure Peaking Phenomena-ignited hydrogen releases. *Int J Hydrogen Energy* 46(11) (2021) 8317- 8328.
48. Hussein H.G., Brennan S., Shentsov V., Makarov D., Molkov V., Numerical validation of pressure peaking from an ignited hydrogen release in a laboratory-scale enclosure and application to a garage scenario. *Int J Hydrogen Energy* 43(37) (2018) 17954-17968.
49. Brennan S., Hussein H.G., Makarov D., Shentsov V., Molkov V., Pressure effects of an ignited release from onboard storage in a garage with a single vent. *Int J Hydrogen Energy* 44(17) (2019) 8927-8934.
50. Babrauskas V., Estimating large pool fire burning rates. *Fire Technology*, 19 (1983) 251261-.
51. Rew P.J., Hulbert W.G., Development of pool fire thermal radiation model. HSE Contractor Report WSA/RSU8000/018, UK (1995).
52. Luketa-Hanlin A., A review of large-scale LNG spills: Experimente und Modellierung. *J Hazardous Materials* 132(2-3) (2006) 119-140.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

53. Hall J.E., Hooker P., Willoughby D. Ignited releases of liquid hydrogen: Safety considerations of thermal and overpressure effects. *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014) 20547-20553.
54. Cassut L.H., et al., A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen. *Advances in Cryogenic Engineering* 5 (1960) 55-61.
55. ADL. Abschlussbericht über eine Untersuchung der Gefahren im Zusammenhang mit der Lagerung und Handhabung von flüssigem Wasserstoff. Bericht C-61092, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA (1960).
56. Zabetakis M.G., et al., Explosionsgefahren von flüssigem Wasserstoff. *Advances in Cryogenic Engineering* 6 (1961) 185-194.
57. Witcofski R.D., Chirivella J.E., Experimental and analytical analyses of the mechanisms governing the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills. *Int J Hydrogen Energy* 9(5) (1984) 425-435.
58. Urano Y., et al. Hazards of burning liquefied hydrogen. Teil 1: Flamme der stabilen Verbrennung. Teil 2: Flamme der anormalen Verbrennung. *National Chemical Laboratory for Industry* 81 (1986) 143-157 (auf Japanisch).
59. Verfondern K., Dienhart B., Experimental and theoretical investigation of liquid hydrogen pool spreading and vaporization. *Int J Hydrogen Energy* 22(7) (1997) 649-660.
60. Dorofeev S.B., Kuznetsov M.S., Alekseev V.I., Efimenko A.A., Breitung W., Evaluation of limits for effective flame acceleration in hydrogen mixtures. *J Loss Prevention in the Process Industries* 14(6) (2001) 583-589.
61. Dorofeev S.B., Sidorov V.P., Kuznetsov M.S., Matsukov I.D., Alekseev V.I., Effect of scale on the onset of detonations. *Shock Waves* 10 (2000) 137-149.
62. Asadnia, Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. *Applied Energy* 212 (2018) 57-83.
63. Funke T., Development of large scale hydrogen liquefaction. Vortrag auf dem Hydrogen Liquefaction & Storage Symp, Perth (2019).
64. Decker L., Neuester globaler Trend in der Flüssigwasserstoffproduktion. Vortrag auf dem HYPER-Abschlussseminar, Brüssel (2019).
65. 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.
66. Royle, M. und Willoughby, D. (2012). Freisetzen von nicht gezündetem flüssigem Wasserstoff. HSL Report XS/11/70. Erhältlich bei HSL: Buxton.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

67. Decker L., Technologie zur Verteilung von flüssigem Wasserstoff. Vortrag auf dem HYPER-Abschlussseminar, Brüssel (2019).
68. Krieg D., Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. Schriftenreihe Energie&Umwelt Band 144, Forschungszentrum Jülich (2012).
69. Zittel W., Wurster R., Bölkow L., Wasserstoff im Energiesektor. TÜV SÜD Industrie Service GmbH (1996). Verfügbar unter <http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energie-w-eng.html> [\(BibTeX\)](#) [Zugriff 04.04.2021]
70. Mei R.W., Klausner J., Projekttitle: Abkühlungsprozesse von Wasserstofftransportpipelines. Bericht NASA/CR-2006-214091, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2006).
71. Markowz G., Dylla A., Elliger T., icefuel® - Ein Infrastruktursystem zur Speicherung, Verteilung und dezentralen Nutzung von kryogenem Wasserstoff. Proc 18thWorld Hydrogen Energy Conference (WHEC-18), Essen, Bericht Energie & Umwelt, Vol. 78-1, Forschungszentrum Jülich (2010).
72. Peschka W. Flüssiger Wasserstoff: Treibstoff der Zukunft. Springer-Verlag Wien New York (1992).
73. Oyama S., Kamiya S., Harada E., Inoue K., Nishimura M., CO₂-free hydrogen supply chain project and risk assessment for the safety design. Proc. 5thInt Conf on Hydrogen Safety (ICHS-5), Hamburg (2013) paper 171.
74. KHI, World's first liquefied hydrogen carrier SUIISO FRONTIER launches building an international hydrogen energy supply chain aimed at carbon-free society (2019). Verfügbar unter https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487 [Zugriff am 04.04.2021]
75. KHI, Kawasaki schließt die Installation eines Flüssigwasserstoffspeichers für Seetransportanwendungen auf dem weltweit ersten Flüssigwasserstofftransporter ab. (2020). Verfügbar unter https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20200309_3090 [Zugriff am 04.04.2021].
76. KHI, Kawasaki stellt das weltweit erste Flüssigwasserstoff-Empfangsterminal Kobe LH₂ terminal (Hytouch Kobe) fertig. (2020). Verfügbar unter https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20201203_2378 [Zugriff am 04.04.2021]
77. Giacomazzi G., Gretz G., Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Project (EQHHPP): Eine Herausforderung für die Kryotechnik. Kryogenik 33 (1993) 767-771.

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

78. Petersen U., et al., Design and safety considerations for large-scale sea-borne hydrogen transport. *Int J Hydrogen Energy* 19 (1994) 597-604.
79. Hudders R.S., Dorf C.J., Holcombe A.H., Railway tank car for transcontinental shipment of liquefied hydrogen. In: Timmerhaus K.D. (ed), *Advances in Cryogenic Engineering* 8 (1963) 461-466.
80. CRRCGC, Flüssigwasserstoff-Kesselwagen Typ T85. (2016). Verfügbar unter <https://www.crrcgc.cc/xaen/g11117/s21282/t271695.aspx> [Zugriff am 04.04.2021]
81. Yamane K., et al., Some performance of engine and cooling system of LH₂refrigerator van Musashi-9. *Int J Hydrogen Energy* 21(9) (1996) 807-811.
82. Takiguchi M., Furuhashi S., Suzuki T., Tsujita M., Combustion improvement of liquid hydrogen fueled engine for medium-duty trucks. *Proc. 4th Int Pacific Conf Automotive Engineering*, Melbourne (1987).
83. FCB, *Fuel Cells Bulletin* 2016(12) 14-15.
84. Pratt J.W., Klebanoff L.E., Feasibility of the SF-BREEZE: a Zero-Emission, Hydrogen Fuel Cell, High-Speed Passenger Ferry. Bericht SAND2016-9719, Sandia National Laboratory, Livermore CA (2016).
85. NORLED, das erste von LH angetriebene Schiff der Welt 2. Präsentation auf dem GCE Ocean Technology Workshop, Florø, Norwegen (2019). Verfügbar unter <https://www.gceocean.no/media/2683/norled.pdf> [Zugriff am 04.04.2021].
86. Turner J., HySHIP: Einblicke in Europas Vorzeigeprojekt für Wasserstoffschiffe. (2020). Verfügbar unter <https://www.ship-technology.com/features/hydrogen-vessel/> [Zugriff am 04.04.2021].
87. Sloop J.L., Flüssiger Wasserstoff als Antriebskraftstoff, 1945-1959. NASA History Office. Bericht NASA SP-4404. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (1978).
88. Dawson V.P., Bowles M.D., Taming liquid hydrogen: Die Centaur-Oberstufenrakete 1958-2002. Die NASA History Series, Bericht NASA SP-2004-4230. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2004).
89. Peschka W. Flüssiger Wasserstoff: Treibstoff der Zukunft. Springer-Verlag Wien New York (1992).
90. DASA. CRYOPLANE - Deutsch-Russisches Gemeinschaftsprojekt zum Einsatz kryogener Treibstoffe in der zivilen Luftfahrt - Realisierbarkeitsstudie 1990/91/92. Bericht, Deutsche Aerospace Airbus GmbH, Hamburg (1992).
91. Tupolev. Entwicklung von Flugzeugen mit kryogenem Treibstoff. (2008). Verfügbar unter <http://www.tupolev.ru/English/Show.asp?SectionID=82> [Zugriff am 04.04.2021]

Lektion 5: Flüssiger Wasserstoff

92. Airbus, Airbus enthüllt neues emissionsfreies Konzeptflugzeug. (2020). Verfügbar unter <https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2020/09/airbus-reveals-new-zeroemission-concept-aircraft.html> [Zugriff am 04.04.2021]
93. NFPA Nachrichten. 9 (2005) 1–3.
94. Deliverable 6.1 - Handbuch der Wasserstoffsicherheit: Kapitel über LH-Sicherheit. Pränormative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY).² https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/04/D39_2021-01-PRESLHY_ChapterLH2-v3.pdf [Zugriff am 10.05.2021].