



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Lektion 8

Zündquellen und Vermeidung von Zündungen

STUFE III

Einsatzleiter

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

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

Diese Vorlesung ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann, Gruppenkommandant (-führer), Einsatzleiter und Experte.

Bitte beachten Sie die Einleitung zur Lektion bezüglich der Kompetenzen und Lernerwartungen

Hinweis: Diese Materialien sind Eigentum des HyResponder-Konsortiums und sollten entsprechend gewürdigt werden. Die Ergebnisse von HyResponse wurden als Grundlage verwendet.



Haftungsausschluss

Trotz der Sorgfalt, die bei der Erstellung dieses Dokuments aufgewendet wurde, gilt folgender Haftungsausschluss: Die Informationen in diesem Dokument werden in der vorliegenden Form bereitgestellt, und es wird keine Garantie oder Gewährleistung dafür übernommen, dass die Informationen für einen bestimmten Zweck geeignet sind. Der Nutzer verwendet die Informationen auf eigenes Risiko und eigene Haftung.

Das Dokument gibt ausschließlich die Meinung der Autoren wieder. Das Gemeinsame Unternehmen FCH und die Europäische Union haften nicht für die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen.

Danksagungen

Das Projekt wurde vom Gemeinsamen Unternehmen "Fuel Cells and Hydrogen 2" (JU) im Rahmen der Finanzhilfevereinbarung Nr. 875089 finanziert. Das Gemeinsame Unternehmen wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizon 2020" der Europäischen Union sowie durch das Vereinigte Königreich, Frankreich, Österreich, Belgien, Spanien, Deutschland, Italien, die Tschechische Republik, die Schweiz und Norwegen unterstützt.

Zusammenfassung

Wasserstoff lässt sich leicht entzünden, da er unter den bekannten Brennstoffen die niedrigste Mindestzündenergie (MZE) aufweist. Es ist oft schwierig, die genaue Quelle der Wasserstoffzündung zu ermitteln und den spezifischen Mechanismus zu bestimmen. Dieser Vortrag gibt einen Überblick über Vorfälle und Mechanismen bei der Entzündung von Wasserstoff.

Schlüsselwörter

Mindestzündenergie (MZE), Selbstentzündungstemperatur, Zündquellen, Entzündungsmechanismen

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielgruppe.....	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Einsatzleiter	5
1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter.....	5
1.3 Vorbildung: Einsatzleiter	5
2. Einleitung und Ziele	6
3. Zündquellen	7
3.1 Zündung durch elektrostatische Entladung.....	8
3.2 Mechanische Zündung	8
3.3 Entzündung durch eine heiße Oberfläche	9
4. Wasserstoff-Zündmechanismen	10
4.1 Mindestzündenergie (MZE)	11
4.2 Selbstentzündungstemperatur.....	13
4.3 Diffusionszündung	14
5. Spontane Zündung einer plötzlichen Freisetzung	15
5.1 Mechanismus der Diffusionszündung.....	15
6. Verhinderung der Entzündung von Wasserstoff.....	16
6.1 Ex-Zonen-Klassifizierung	17
6.2 Verhinderung der elektrostatischen Funkenbildung	19
6.3 Kontrolle von thermischen und mechanischen Zündquellen	20
Referenzen	23

1. Zielgruppe

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Einsatzleiters.

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

1.1 Beschreibung der Rolle: Einsatzleiter

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

1.2 Kompetenzniveau: Einsatzleiter

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

1.3 Vorbildung: Einsatzleiter

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

Diese Lektion vermittelt den Einsatzkräften Informationen über die möglichen Quellen der Wasserstoffzündung und die damit verbundenen Mechanismen, einschließlich des Diffusionsmechanismus der Spontanzündung bei einer plötzlichen Freisetzung von Wasserstoff. Es werden die wichtigsten Merkmale im Zusammenhang mit der Zündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen behandelt: Mindestzündenergie, ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Gemisch, Selbstentzündungstemperatur und Wirkung der Triboelektrizität. In dieser Lektion werden auch die Methoden beschrieben, die zur Verhinderung einer Wasserstoffzündung durch sorgfältige Bewertung der Zündmöglichkeiten und Beseitigung von Zündquellen eingesetzt werden.

Am Ende dieses Vortrags wird ein Einsatzleiter in der Lage sein:

- Erkennen verschiedener Arten von Zündquellen;
- Identifizieren Sie die Mechanismen der Wasserstoffzündung in Abhängigkeit von der Zündquelle;
- Vergleichen Sie die Werte der Mindestzündenergie (MZE) und der Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff mit denen anderer gängiger Brennstoffe;
- Erläutern Sie die Mindestzündenergie in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt im Gemisch;
- Bewertung der Stufen der Selbstentzündung bei einer plötzlichen Wasserstofffreisetzung;
- Erkennen der Mittel zur Kontrolle von Wasserstoffzündquellen;
- Nennen Sie die wichtigsten Maßnahmen zur Vermeidung der Entzündung von Wasserstoff.

3. Zündquellen

Aufgrund der niedrigen Mindestzündenergie (MZE) von Wasserstoff ist es schwierig, die genaue Quelle der Wasserstoffzündung zu bestimmen. Daher ist es oft schwierig zu unterscheiden, was genau die Entzündung von Wasserstoff auslöst und was der Zündmechanismus war. Die Liste der möglichen Zündquellen ist unten aufgeführt.

Elektrische Quellen:

- Elektrische Funken (z. B. von elektrischen Geräten)
- Statische Entladungen (z. B. in ungeerdeten Partikelfiltern)
- Lichtbogen (Schalter, Elektromotoren, tragbare Telefone, Pager und Funkgeräte).
- Blitzentladung (z. B. Blitzeinschlag in der Nähe des Abluftkamins)
- Elektrische Ladung, die durch den Betrieb von Geräten erzeugt wird (Kompressoren, Generatoren, Fahrzeuge und andere Baumaschinen)
- Elektrische Kurzschlüsse oder andere elektrische Geräte
- Elektrifizierte Partikel

Mechanische Quellen:

- Mechanische Funken (durch schnell schließende Ventile)
- Mechanischer Stoß und/oder Reibung
- Metallfraktur
- Mechanische Vibration und wiederholte Biegung

Wärmequellen:

- Heiße Oberflächen (z. B. Heizgeräte)
- Offene Flammen
- Heiße Düsen
- Auspuffanlagen (z. B. Verbrennungsmotoren und Schornsteine)
- Explosive Ladungen (z. B. Ladungen, die im Bauwesen, bei Feuerwerkskörpern oder pyrotechnischen Vorrichtungen verwendet werden)
- Katalysatoren, Sprengstoffe und reaktive chemische Stoffe
- Schockwellen und/oder Fragmente
- Reflektierte oder wiederholte Schall- und Stoßwellen

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Andere Quellen:

- Ionisierende Strahlung (Radioaktivität)
- Elektromagnetische Strahlung
- Ultraschall-Strahlung
- Licht (Laser/Blitzlicht)
- Adiabatische Kompression (Druckerhöhung)

Es ist allgemein bekannt, dass sich reine Gase unter normalen Bedingungen nicht elektrostatisch aufladen [3], aber dies bezieht sich im Allgemeinen auf niedrige Geschwindigkeiten und Drücke. Wenn Gase bei sehr hohem Druck freigesetzt werden, wird die Strömung schallartig, und die Neigung zur elektrostatischen Aufladung ist nicht bekannt. Es ist bekannt, dass reine Gase dazu neigen, sich nicht aufzuladen, aber es ist bekannt, dass Partikel innerhalb des Gasstroms elektrostatisch aufgeladen werden können [3].

In vielen praktischen Fällen wäre der Entladungsweg wahrscheinlich spiralförmig und nicht geradlinig. Dies würde erfordern, dass der Wasserstoff in Kurven entweicht, was dazu führen könnte, dass Materialien an der Oberfläche des Entladungsweges, z. B. Rohrleitungen, erodiert werden und Partikel bilden, die sich elektrostatisch aufladen könnten [3].

3.1 Zündung durch elektrostatische Entladung

Es gibt drei Hauptarten elektrostatischer Entladungen: Funken-, Bürsten- und Koronaentladung [1]. Eine *Funkenentladung* ist ein einzelner Plasmakanal zwischen einem Leiter mit hohem Potenzial und einem geerdeten Leiter. Eine *Bürstenentladung* ist eine Entladung zwischen einem geladenen Isolator und einem leitenden geerdeten Punkt. Eine *Koronaentladung* ist eine stille, in der Regel kontinuierliche Entladung mit Strom, aber ohne einen Plasmakanal.

Untersuchungen, die vor vielen Jahren an Wasserstoffschloten durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass es bei schönem Wetter nur selten zu einer Entzündung kommt, dafür aber umso häufiger bei Gewitter, Schneeregen, Schneefall und in kalten Frostnächten [1].

3.2 Mechanische Zündung

Zu den wichtigsten Eigenschaften von brennenden Metallteilchen oder Funken, die für ihre Fähigkeit, ein entflammbares Gemisch zu entzünden, relevant sind, gehören:

- Größe
- Material
- Geschwindigkeit
- Temperatur
- Nummer
- Verbrennungsgeschwindigkeit und -zeit

Es gibt Schwellenwerte für den Kontaktdruck und die Relativgeschwindigkeit von Metall auf Metall, die bei Stößen, Reibungen oder Schleifvorgängen zur Funkenbildung führen. Oberhalb

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

dieser Schwellenwerte gehen Metallpartikel aus dem schwächsten der beiden Werkstoffe verloren. Im Allgemeinen werden die Partikel nur erzeugt, wenn die Relativgeschwindigkeit zwischen den beiden Oberflächen 1 m/s überschreitet [4].

3.3 Entzündung durch eine heiße Oberfläche

Dieses Phänomen, das bei den meisten brennbaren Gas-Dampf-Luft-Gemischen auftritt, besteht darin, dass die Umgebung eine ausreichend hohe Temperatur aufweist, so dass die Verbrennungswärme nicht an die umgebenden Oberflächen abgegeben werden kann und die Oxidationskettenreaktion fortschreiten kann [3].

4. Wasserstoff-Zündmechanismen

Im Jahr 2007 veröffentlichten Astbury und Hawksworth eine Arbeit, in der sie die Statistiken über Wasserstoffzündungen und die damit verbundenen Mechanismen analysierten [1]. Die Autoren stellten fest, dass es Berichte über Hochdruck-Wasserstofflecks gibt, die sich ohne ersichtlichen Grund entzünden, und es wurden mehrere Zündmechanismen vorgeschlagen. Es wurde hervorgehoben, dass zwar viele Lecks gezündet wurden, es aber auch Berichte über Lecks gibt, bei denen es zu keiner Zündung kam. In den Fällen, in denen es ohne offensichtliche Zündquellen zu einer Entzündung kam, sind die vorgeschlagenen Mechanismen eher spekulativ und es fehlt eine strenge wissenschaftliche Analyse. In dieser Arbeit wurden die Wissenslücken hinsichtlich des genauen Zündmechanismus für eine Wasserstofffreisetzung ermittelt. Zu den von Astbury und Hawksworth [1] in Betracht gezogenen Mechanismen gehören die elektrostatische Ladungserzeugung, die mechanische Zündung, der umgekehrte Joule-Thompson-Effekt, die Diffusionszündung, die plötzliche adiabatische Kompression und die Zündung an der heißen Oberfläche. Diese Mechanismen werden in der vorliegenden Lektion erörtert.

Astbury und Hawksworth [1] analysierten den Major Hazard Incident Database Service der britischen Gesundheits- und Sicherheitsbehörde (Health and Safety Executive¹) und fanden dabei 81 Vorfälle mit Wasserstofffreisetzungen. Davon wurde nur in 4 Fällen eine Verzögerung zwischen Freisetzung und Zündung gemeldet. Die Autoren nahmen an, dass in den anderen Fällen der Wasserstoff sofort entzündet wurde. In 11 Fällen konnte die Zündquelle identifiziert werden, aber in den übrigen Fällen, d. h. in 86,3 % der Vorfälle, war die Zündquelle unklar. Bei Freisetzungen anderer brennbarer Gase entzündeten sich 1,5 % nicht, und 65,5 % der Zündquellen wurden nicht ermittelt. Dies bestätigt die Vermutung, dass es bei der Freisetzung von Wasserstoff- und anderen brennbaren Gasen eine unterschiedliche Entzündungsneigung gibt. Die folgenden Vorfälle/Unfälle wurden u. a. von Astbury und Hawksworth [1] untersucht. Im Rahmen der von Nusselt in Deutschland durchgeführten Arbeiten wurde über mehrere Selbstentzündungen von Wasserstoff mit einem Druck von 2,1 MPa beim Austritt in die Atmosphäre berichtet. Es wurde festgestellt, dass sich in den Speicherflaschen Mengen von Eisenoxid (d. h. Rost) befanden, obwohl sie anscheinend trocken waren, und es wurde zunächst angenommen, dass es zu einer elektrostatischen Aufladung kommen könnte. Bei den Versuchen, Wasserstoff in einen offenen Trichter mit einem langen Rohr einzuleiten, kam es jedoch zu keinen Entzündungen, es sei denn, der Trichter war durch eine Eisenkappe verschlossen. Da der Mechanismus nicht verstanden wurde, wurden weitere Versuche unternommen. Nur wenn die Versuche im Dunkeln durchgeführt wurden, konnte eine Koronaentladung beobachtet werden. Als Wasserstoff aus

¹ In dieser Datenbank werden Freisetzungen von Wasserstoff, die sich lediglich zerstreuen und kein Feuer, keine Explosion oder eine andere größere Gefahr darstellen, nicht erfasst. Daher ist die Angabe der Nichtentzündung als Null nicht unbedingt ein Hinweis darauf, dass alle Wasserstofffreisetzungen gezündet wurden.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

einem Flansch austrat und das Rohr angezapft wurde, um Staub aufzuwirbeln, verstärkte sich die Koronaentladung. Nach dem Abklopfen kam es zu einer Zündung. Weitere Arbeiten zeigten, dass bei der Verwendung von angespitzten Kupferdrähten zur Förderung von Koronaentladungen die Zündung erfolgte, wenn die Spitze von der Gasrichtung weg gebogen war, während keine Zündung erfolgte, wenn der Draht in die Strömungsrichtung gerichtet war [1].

Ein weiterer Vorfall, über den Astbury und Hawksworth [1] berichten, bezieht sich auf einen Wasserstoffzylinder, der an ein Laborgerät angeschlossen war. Ein Labortechniker brach das Ventil auf, um den Anschluss von Schmutz zu befreien, und als er dies tat, entzündete sich das austretende Gas sofort. Bond [5] führte diese Entzündung 1991 auf das Phänomen der *Diffusionszündung* zurück. Zwar wird bei diesem Vorfall kein Gasdruck angegeben, doch kann davon ausgegangen werden, dass der Druck dem typischen vollen Flaschendruck von 23 MPa entsprochen hat. Reider et al. [19] testeten die Freisetzung einer großen Menge Wasserstoff, um die Schalldruckpegel zu bestimmen. Gasförmiger Wasserstoff wurde mit einem Anfangsdruck von 23,6 MPa und einer Anfangsrate von 54,4 kg/s über einen Zeitraum von 10 s freigesetzt. Das Gas wurde durch ein Rohr mit 200 mm Nennweite und einen Kugelhahn mit 150 mm Nennweite in einen zylindrischen Behälter geleitet, der mit einer konvergent-divergenten Düse ausgestattet war, die in die Atmosphäre entlüftet. Bei dem Testlauf, bei dem das Gas nicht absichtlich gezündet wurde, wurde das Ventil mit 150 mm Durchmesser nach 10 s geschlossen, und 3 s nach Beginn des Schließens des Ventils erfolgte die Zündung. Die drei untersuchten potenziellen Zündmechanismen waren: Elektrisierung des Gases, Elektrisierung von Partikeln im Gas und Abrieb von Metallpartikeln an einem Metallstab, der über die Öffnung der Düse geschweißt war. Der erste Mechanismus wurde verworfen, da reine Gase bekanntermaßen eine vernachlässigbare elektrostatische Aufladung aufweisen. Der zweite Mechanismus wurde in Betracht gezogen, aber das System war vor dem Test gründlich gereinigt und abgeblasen worden. Allerdings war die Entladungsgeschwindigkeit des Gases mit 1216 m/s während des Versuchs weitaus höher als bei früheren Versuchen, so dass dieser mögliche Mechanismus nicht ausgeschlossen werden konnte. Der dritte Mechanismus wurde als Möglichkeit in Betracht gezogen, da die Entladungsgeschwindigkeit hoch war und dadurch möglicherweise Partikel herausgelöst wurden und auf die Stange trafen. Auch dieser Mechanismus muss in Betracht gezogen werden. Nach der Zündung wurde jedoch festgestellt, dass der Stab an einem Ende abgerissen war, was eine mögliche Zündquelle darstellen könnte, die nicht vorhergesehen worden war. Über die "unerwartete" Selbstentzündung der Wasserstofffreisetzung in Großversuchen wurde auch von Chaineaux et al. (1991) [6], Groethe et al. (2005) [7] berichtet.

4.1 Mindestzündenergie (MZE)

Die Mindestzündenergie (MZE) brennbarer Gase und Dämpfe ist der Mindestwert der im Entladungskreis gespeicherten elektrischen Energie mit einem möglichst geringen Leitungsverlust, der (bei Entladung über eine Funkenstrecke) das ruhende Gemisch in der

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

zündfähigsten Zusammensetzung gerade noch entzündet. Ein schwacher Funke, der durch die Entladung statischer Elektrizität von einem menschlichen Körper verursacht wird, kann ausreichen, um jeden der Brennstoffe zu entzünden [3]. Für eine bestimmte Gemischzusammensetzung müssen die folgenden Parameter des Entladungskreises variiert werden, um optimale Bedingungen zu erhalten: Kapazität, Induktivität, Ladespannung, Form und Abmessungen der Elektroden sowie der Abstand zwischen den Elektroden [4]. Neben der Gemischzusammensetzung hängt die MZE von weiteren Faktoren wie dem Ausgangsdruck und der Temperatur ab. Da die meisten Zündquellen mehr als 10 mJ erzeugen, würden sich praktisch alle gängigen Brennstoffe im Gemisch mit Luft entzünden, wenn ihre Konzentration die untere Zündgrenze überschreitet. Zündquellen, die eine mechanische Erschütterung erzeugen können, z. B. hochenergetische Funkenentladungen und hochexplosive Stoffe, können eine Detonation direkt auslösen.

Wie aus [Abbildung 1](#) hervorgeht, hat Wasserstoff im Vergleich zu anderen Brennstoffen die niedrigste MZE, die 0,017 mJ für Wasserstoff-Luft-Gemische bzw. 0,0012 mJ für Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische beträgt. (siehe Vorlesung über "Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff"). Wie bereits erwähnt, ist die MZE eine Funktion der Wasserstoffkonzentration in dem brennbaren Gemisch (entweder mit Luft oder mit einem anderen Oxidationsmittel). Für ein gegebenes brennbares Gemisch und eine Zündart gibt es eine konzentrationsabhängige Mindestenergie, unterhalb derer keine Zündung erfolgt. Die MZE wird an den Entflammargrenzen unendlich ([Abbildung 2](#)). Über den Brennbarkeitsbereich von Wasserstoff-Luft-Gemischen variiert die Zündenergie um fast drei Potenzen.

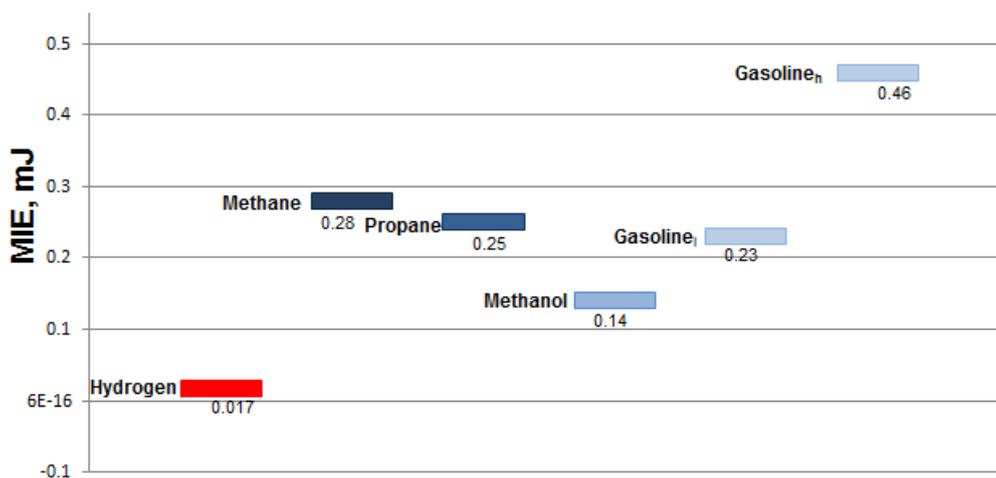


Abbildung 1. Die MZE-Werte von Wasserstoff und anderen Brennstoffen.

Wie in [Abbildung 2](#) dargestellt, entzündet eine Quelle mit einer Zündenergie von 0,24 mJ kein Methan oder Propan, aber sie entzündet ein Wasserstoff-Luft-Gemisch im Konzentrationsbereich von 6,5 bis 58 Volumenprozent Wasserstoff. Eine Strahlenquelle mit einer Energie von 1 mJ entzündet ein Wasserstoff-Luft-Gemisch mit einem Wasserstoffgehalt von 6 bis 64 Volumenprozent. Es ist zu beachten, dass die Zündenergie an den Entflammargrenzen für die drei Brennstoffe recht ähnlich ist. Ihr Wert ist im Vergleich

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

zur MZE relativ hoch, und viele Zündquellen wären in der Lage, dieses Energieniveau zu liefern. Zur Entzündung eines Gemisches, das näher an seiner stöchiometrischen Zusammensetzung liegt, wird weniger Energie benötigt.

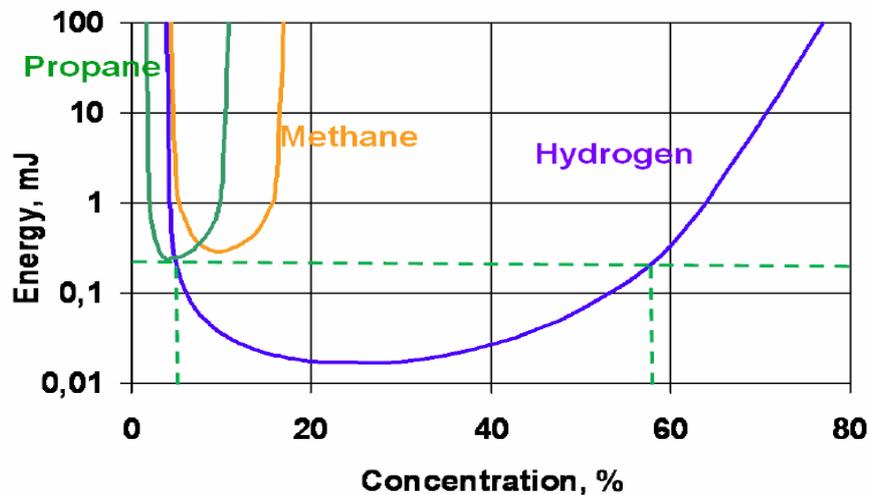


Abbildung 2. Die Abhängigkeit der Zündenergie von der Konzentration eines Brennstoffs (Wasserstoff, Propan oder Methan) in der Luft [8].

Die Energie, die als statische Elektrizität auf einem Objekt gespeichert wird, variiert je nach Größe und Kapazität des Objekts, der Spannung, mit der es aufgeladen wird, und der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums [3]. Zur Modellierung der Auswirkungen statischer Entladungen wird ein Mensch als Kondensator mit einer Kapazität von 100 Picofarad (pF) betrachtet, der mit einer Spannung von 4 000 bis 35 000 Volt aufgeladen ist. Die Gesamtenergie liegt in der Größenordnung von Millijoules (mJ). Je größer die Objekte sind, desto mehr Energie wird gespeichert. Diese Energie entlädt sich in der Regel in weniger als einer Mikrosekunde und reicht aus, um nicht nur nahezu stöchiometrische Gemische zu entzünden, sondern auch Gemische nahe der Entflammbarkeitsgrenze. Einige Isoliermaterialien wie Holz, Papier und einige Stoffe bilden in der Regel eine leitfähige Schicht, die den Aufbau statischer Aufladung verhindern kann, indem sie in Umgebungen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 50 % Wasser aus der Luft absorbieren [9].

4.2 Selbstentzündungstemperatur

Die Selbstentzündungstemperatur ist die Mindesttemperatur, die erforderlich ist, um eine Verbrennungsreaktion eines Brennstoff-Sauerstoff-Gemischs in Abwesenheit einer externen Zündquelle einzuleiten [3]. Die Standard-Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff in Luft liegt über 510° C [10]. Sie ist relativ hoch im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen mit langen Molekülen. Diese Selbstentzündungstemperatur kann jedoch durch katalytische Oberflächen wie Platin gesenkt werden. Die Objekte im Temperaturbereich von 500 bis 580°C können entweder Wasserstoff-Luft- oder Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische bei Atmosphärendruck entzünden. Die wesentlich kühleren Gegenstände mit einer Temperatur von etwa 320 °C

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

können bei längerem Kontakt Wasserstoff bei weniger als Atmosphärendruck entzünden [11]. Die Zündtemperatur eines Heißluftstrahls beträgt 670 °C [12].

4.3 Diffusionszündung

Das Phänomen der Diffusionszündung wurde von Wolanski und Wojcicki [13] berechnet, die nachwiesen, dass eine Zündung erfolgt, wenn Wasserstoff unter hohem Druck in ein mit Luft oder Sauerstoff gefülltes Stoßrohr eingeleitet wird. Sie stellten fest, dass eine Zündung auch dann erreicht werden kann, wenn die Temperatur unter der Selbstentzündungstemperatur des Wasserstoffs liegt.

5. Spontane Zündung einer plötzlichen Freisetzung

5.1 Mechanismus der Diffusionszündung

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Versuche unternommen, die Spontanzündung einer plötzlichen Freisetzung zu erklären, angefangen mit der bahnbrechenden Studie von Wolanski und Wojcicki [13] über den so genannten "Diffusionszündungsmechanismus", der in [Abschnitt 3.5](#) erörtert wird. Die experimentellen Daten lieferten kritische Bedingungen für dieses Phänomen. Leider können sie keinen detaillierten Einblick in die Dynamik des Prozesses geben. So lassen sich z. B. die genaue Lage der Initialzündungspunkte und der Verlauf der chemischen Reaktion in der Rohrleitung hinter einer Berstscheibe oder einem Ventil bei hohen Drücken experimentell kaum ermitteln [3].

Es besteht Einigkeit darüber, dass die Wahrscheinlichkeit einer Selbstentzündung von Wasserstoff bei einer plötzlichen Freisetzung aus einer Hochdruckanlage relativ hoch ist, wenn keine Abhilfemaßnahmen ergriffen werden. Es gibt jedoch keine Hinweise in Vorschriften und Normen auf das Problem der Selbstentzündung oder auf eine spezielle technische Auslegung zur Vermeidung oder Förderung der Selbstentzündung bei der Verlegung, Lagerung und Verwendung von Hochdrucksystemen, in denen komprimierter Wasserstoff verwendet wird [3]. Die Beherrschung der Selbstentzündung bei der Freisetzung von Hochdruckwasserstoff ist eine der Herausforderungen im Bereich der Wasserstoffsicherheit, für die es kaum grundlegende Erklärungen gibt.

6. Verhinderung der Entzündung von Wasserstoff

Die Zündquellen müssen beseitigt oder in geeigneter Weise isoliert werden, und die Arbeiten an FCH-Einrichtungen sollten so durchgeführt werden, als ob unvorhergesehene Zündquellen auftreten könnten. Es sollten Erdungsmethoden vorhanden sein, um das Risiko statischer Entladungen und die Gefahr von Blitzeinschlägen in Außenbereichen zu minimieren. Materialien, die für den Einsatz in Wasserstoffumgebungen ausgewählt werden, sollten auf ihre Fähigkeit zur Ableitung statischer Elektrizität geprüft werden. Isoliermaterialien wie Holz, Papier und einige Stoffe bilden in der Regel eine leitfähige Schicht, die in Umgebungen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 50 % Wasser aus der Luft absorbiert und so statische Aufladung verhindern kann. Empfohlene Praktiken für Erdungsmethoden zur Verhinderung statischer Entladungen finden sich in verschiedenen nationalen und internationalen Normen, die die Installation von elektrischen Geräten in gefährlichen Umgebungen regeln. Elektrische Geräte, die für den Einsatz in wasserstoffhaltigen Umgebungen ausgewählt wurden, können auch eine Quelle von Funken oder Wärmeentwicklung sein, und es sollte darauf geachtet werden, dass die entsprechenden nationalen und internationalen elektrischen Normen für die Installation eingehalten werden.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, das Risiko einer Entzündung zu beseitigen oder zumindest zu verringern. Die britische Gesundheits- und Sicherheitsbehörde Health and Safety Executive hat eine Liste mit den folgenden Präventivmaßnahmen zusammengestellt [14]:

- Verwendung geeigneter elektrischer Geräte (d. h. Geräte, die für die Zone, in der sie sich befinden, klassifiziert sind). Mechanische Geräte sollten in ähnlicher Weise ausgewählt werden.
- Erdung aller Geräte mit einer Anlage.
- Beseitigung der Oberflächen, deren Temperatur über der Selbstentzündungstemperatur der gelagerten/verwendeten brennbaren Stoffe liegt.
- Bereitstellung von Blitzschutz.
- Richtige Auswahl von Fahrzeugen/Verbrennungsmotoren, die in zonierten Gebieten eingesetzt werden können.
- Richtige Auswahl der Geräte zur Vermeidung von elektromagnetischen Strahlungsquellen mit hoher Intensität, z. B. Begrenzung der Eingangsleistung von Glasfasersystemen, Vermeidung von Lasern mit hoher Intensität oder von Infrarotstrahlungsquellen.
- Verbot des Rauchens/Verwendung von Streichhölzern oder Feuerzeugen.
- Kontrolle über die Nutzung von Linienfahrzeugen.
- Kontrolle über die Tätigkeiten, die zu zeitweiligen Gefahrenbereichen führen, z. B. das Be- und Entladen von Tankwagen.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

- Kontrolle von Wartungstätigkeiten, bei denen Funken/heiße Oberflächen/offene Flammen entstehen können, durch ein Arbeitserlaubnisverfahren.
- Vorkehrungen zur Beherrschung des Risikos von pyrophorem Kesselstein, der in der Regel mit der Bildung von Eisensulfid in der Prozessausrüstung verbunden ist.

6.1 Ex-Zonen-Klassifizierung

Die Beschreibung der Geräte aus der Zoneneinteilung und die Häufigkeit der Leckagen (in Stunden pro Jahr) sind in Tabelle 1 angegeben. Die in Zone 0 verwendeten Geräte müssen eigensicher sein. Die Geräte müssen von einer Zertifizierungsstelle kontrolliert werden, um die entsprechende Kennzeichnung zu erhalten. Eine regelmäßige Wartung ist erforderlich, um sicherzustellen, dass die Geräte eigensicher bleiben.

Tabelle 1. Klassifizierung der  Ex-Zonen.

Zone	Description	Frequency
0	An area where an explosive gas atmosphere is present continuously or for long periods	>1000 h/a
1	An area where an explosive gas atmosphere is likely to occur in normal operation	>10 h/a but <1000 h/a
2	An area where an explosive gas atmosphere is not likely to occur during normal operation, or if it occurs will only exist for a short period	<10 h/a
No zone	Safe area	No Ex-Atmosphere present at any time

Zone	Beschreibung	Wahrscheinlichkeit
0	Bereich, in dem eine explosionsfähige Gasatmosphäre ständig oder über einen längeren Zeitraum vorhanden ist	> 1000 Stunden pro Jahr
1	Bereich, in dem im Normalbetrieb wahrscheinlich eine explosionsfähige Gasatmosphäre auftritt	> 10 Stunden pro Jahr < 1000 Stunden pro Jahr
2	Bereich, in dem eine explosionsfähige Gasatmosphäre im Normalbetrieb wahrscheinlich nicht oder nur kurzzeitig auftritt	< 10 Stunden pro Jahr

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Keine Ex-Zone	Sicherer Bereich	Es kann keine explosionfähige Gasatmosphäre auftreten
---------------	------------------	---

Elektrische Geräte können eine Zündquelle sein. Das wichtigste Präventionsprinzip besteht darin, das Vorhandensein von Zündquellen an gefährlichen Orten/Bereichen zu begrenzen. Wenn dies nicht möglich ist, werden drei grundlegende Schutzmethoden angewandt, um die Sicherheit und die Einhaltung der Vorschriften zu gewährleisten:

1. Eindämmung der Explosion. Bei dieser Methode wird der Brand oder die Explosion zwar zugelassen, aber auf einen genau definierten Bereich begrenzt. Dadurch soll die Ausbreitung der gefährlichen Bedingungen auf die umgebende Atmosphäre verhindert werden. Die Anwendung ist möglich:
 - Ein explosionsgeschütztes Gehäuse, wenn die Explosion in einem Gehäuse eingeschlossen bleibt, das speziell dafür ausgelegt ist, dem Überdruck standzuhalten. Sie gilt für Geräte in den Zonen 1 und 2, jedoch nicht in der Zone 0 und ist mit dem Symbol Ex 'd' gekennzeichnet.
2. Abtrennung. Mit dieser Methode wird versucht, elektrische Teile oder heiße Oberflächen von dem explosiven Gemisch physisch zu trennen oder zu isolieren. Es ist möglich, diese Methode anzuwenden:
 - Überdruckschutzverfahren, bei dem ein Schutzgas im Inneren des Gehäuses enthalten ist, um einen Druck aufrechtzuerhalten, der geringfügig höher ist als in der äußeren Atmosphäre. Sie gilt nur für Geräte in den Zonen 1 und 2, nicht aber in der Zone 0 und wird mit dem Symbol Ex 'p' gekennzeichnet.
 - Verkapselungsschutzverfahren, bei dem ein Harz zur Trennung von elektrischen Teilen verwendet wird. Sie gilt nur für Betriebsmittel in den Zonen 1 und 2, nicht aber in der Zone 0 und wird mit dem Symbol Ex 'm' gekennzeichnet.
 - Schutz durch Eintauchen in Öl, wenn alle elektrischen Teile in Öl getaucht sind. Sie gilt nur für Betriebsmittel in den Zonen 1 und 2, nicht aber in der Zone 0 und ist mit dem Symbol Ex 'o' gekennzeichnet.
 - Schutzverfahren mit Pulverfüllung, bei dem pulverförmiges Material (in der Regel Quarzpulver) zur Abschirmung elektrischer Teile verwendet wird. Sie gilt nur für Geräte in den Zonen 1 und 2, nicht aber in der Zone 0 und wird mit dem Symbol Ex 'q' gekennzeichnet.
3. Vorbeugung. Es handelt sich um eine Methode, die den Energiegehalt, sowohl den elektrischen als auch den thermischen, sowohl im Normalbetrieb als auch im Fehlerfall auf ein sicheres Niveau begrenzt. Es ist möglich, sie anzuwenden:

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

- Verfahren zum erhöhten Schutz elektrischer Betriebsmittel, das die Entstehung von übermäßigen Temperaturen, Lichtbögen und Funken innerhalb und außerhalb des Gerätes unter normalen Bedingungen verhindert. Sie gilt nur für Betriebsmittel, die sich in den Zonen 1 und 2 befinden, aber nicht in der Zone 0 und mit dem Symbol Ex "e" gekennzeichnet sind.
- Verfahren zum Schutz der Eigensicherheit. Es besteht eine Begrenzung der in einem Stromkreis gespeicherten Energie, die es unmöglich macht, Lichtbögen, Funken oder thermische Effekte zu erzeugen, die eine Explosion des Wasserstoff-Luft-Gemischs sowohl im Normalbetrieb als auch unter bestimmten Fehlerbedingungen zünden können. Die mit Ex "ia" gekennzeichnete Zündschutzart gilt für Betriebsmittel in den Zonen 0, 1 und 2, während die mit Ex "ib" gekennzeichnete Zündschutzart nur für Betriebsmittel in den Zonen 1 und 2, aber nicht in der Zone 0 gilt [15].

6.2 Verhinderung der elektrostatischen Funkenbildung

Wasserstoff gehört zu den brennbaren Gasen der Gruppe IIC. Das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung [16] beschränkt die Breite von schmalen Materialien (Rohre, Kabelummantelungen usw.) in Abhängigkeit von den Zonen und Gaskategorien, die in Tabelle 2 angegeben sind.

Tabelle 2. CENELC-Beschränkungen für die Breite von schmalen Materialien.

Zone	Maximale Breite, cm		
	Gruppe IIA	Gruppe IIB	Gruppe IIC
0	0.3	0.3	0.1
1	3.0	3.0	2.0
2	Keine Begrenzung	Keine Begrenzung	Keine Begrenzung

CENELC hat auch Beschränkungen für die aufladbaren Oberflächen in Abhängigkeit von den Zonen und Gaskategorien festgelegt, die in Tabelle 3 aufgeführt sind. Dieses Dokument beschränkt die Bereiche der Isoliermaterialien, die sich aufladen können, und begrenzt die maximale Ladung, die von der Oberfläche in Form einer Bürstentladung übertragen werden kann (die maximal zulässige übertragene Ladung für Wasserstoff beträgt 10 nC).

Tabelle 3. CENELEC-Beschränkungen für die aufladbare Fläche.

Zone	Maximale Fläche, cm ²		
	Gruppe IIA	Gruppe IIB	Gruppe IIC
0	50	25	4
1	100	100	20

Die Entzündung von Wasserstoff, der absichtlich in die Atmosphäre entlüftet wird, kann durch die Verwendung eines polierten Ringes am Ende der Entlüftung verhindert werden. In der Praxis sind Korrosions- und Schmutzablagerungen auf solchen Ringen effektiv kleine Radiusvorsprünge [4]. Die Kontrolle der statischen Elektrizität könnte einen Materialwechsel bei den Overalls der Mitarbeiter und die Verwendung von antistatischem Schuhwerk erfordern. Darüber hinaus werden batteriebetriebene Geräte wie Radios, Mobiltelefone und Kameras als potenzielle Zündquellen betrachtet [4].

Verschiedene Richtlinien wie [17] und [18] beschreiben die Methoden zur Verhinderung von Ladungserzeugung und -akkumulation sowie elektrostatischer Entladung, wie sie von ATEX [19] gefordert werden. Sie umfassen:

- Vermeidung oder Einschränkung der Ladungserzeugung: Bei nichtleitenden Flüssigkeiten, wie z. B. flüssigem Wasserstoff, wird empfohlen, die Transportgeschwindigkeit von 1 m/s nicht zu überschreiten, indem der Durchmesser vergrößert oder die Durchflussmenge verringert wird.
- Beseitigung oder Verringerung der Ladungsanhäufung: Dies kann durch die Vermeidung der Verwendung von Isoliermaterial sowie durch die Erdung und Verbindung der Elemente der Anlage geschehen.
- Organisatorische Maßnahmen: Die Kontrolle der statischen Elektrizität hängt von der Ausbildung des beteiligten Personals ab, wie in ATEX 137 [19] erwähnt.

6.3 Kontrolle von thermischen und mechanischen Zündquellen

Die Entzündung eines Wasserstoff-Luft-Gemisches kann durch eine heiße Oberfläche verursacht werden. Bei Wasserstoff darf die Temperatur heißer Oberflächen oder heißer Stellen nach den im Rahmen des europäischen Projekts MECHEX durchgeführten Experimenten 585°C nicht überschreiten, auch nicht für wenige mm² (bitte beachten Sie, dass die Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff mit 510 °C noch niedriger ist als oben angegeben).

Eine räumliche Trennung von Zündquellen, wie z. B. Schweißen, Flammen oder Heißenarbeiten, ist vorzuziehen. Eine weitere Klassifizierung elektrischer Betriebsmittel basiert auf der maximalen Oberflächentemperatur von Geräten bei atmosphärischem Druck, die in [Tabelle 4 \[20\]](#) aufgeführt ist. Alle Gerätetypen von T1 bis T6 können in einem brennbaren Wasserstoff-Luft-Gemisch verwendet werden.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Tabelle 4. Klassifizierung von elektrischen Geräten nach ihrer maximalen Oberflächentemperatur [71].

Temperaturklasse	Maximale Oberflächentemperatur, °C
T1	450
T2	300
T3	200
T4	135
T5	100
T6	85

Die mechanische Zündung ist im Allgemeinen das Ergebnis einer mechanischen Belastung unter anormalen oder fehlerhaften Bedingungen (d. h. Reiben, Schleifen und Stöße oder eine Kombination dieser Faktoren) und besteht in der Regel aus drei Schritten: Wärmeerzeugung, Wärmeübertragung an die umgebende explosionsfähige Atmosphäre und schließlich die Zündung selbst [15]. Die Beherrschung der mechanischen Zündung erfordert eine sorgfältige Auslegung der Geräte durch eines der folgenden Mittel:

- Begrenzung der Drehgeschwindigkeit,
- Sorgen Sie für einen ausreichenden Abstand zwischen feststehenden und rotierenden Teilen,
- Einrichten von Temperatursensoren.

Die durch den Aufprall erzeugte Energie kann bis zu einigen Joule betragen und reicht aus, um ein Wasserstoff-Luft-Gemisch zu entzünden. Um die Entzündung durch den Aufprall zu vermeiden, ist es notwendig, [15]:

- Verwenden Sie geeignete funkenfreie Werkzeuge,
- Wasserstoff vor jedem Eingriff ausspülen
- Vermeiden Sie den Kontakt zwischen Aluminium und Stahl.

Heiße Arbeiten haben Ähnlichkeiten mit der mechanischen Zündung, aber sie werden nicht durch ein mechanisches Versagen des Prozesses, sondern durch eine menschliche Aktivität erzeugt. Es ist notwendig, jeden daraus resultierenden Unfall/Vorfall zu verhindern [15]:

- Erteilung der "Genehmigung für Heiße Arbeit",
- Angemessene Schulung des zuständigen Personals,
- Bereitstellung einer angemessenen Feuerlöschhausrüstung,

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

- Unterbrechung der Gaszufuhr während des Eingriffs,
- Spülung der Ausrüstung vor dem Eingriff.

Referenzen

1. Astbury, GR and Hawksworth, SJ (2007). Spontaneous ignition of hydrogen leaks: a review of postulated mechanisms. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32, pp. 2178-2185.
2. Moorehouse, J, Williams, A and Maddison TE (1974). An investigation of the minimum ignition energies of some C1 to C7 hydrocarbons. *Combustion and Flame*. Vol. 23, pp. 203-213.
3. Molkov, V (2012). *Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II*. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
4. HyFacts Project. Chapter IM. Hydrogen ignition mechanisms. Prevention and mitigation of ignition. Available from: <https://www.h2euro.org/hyfacts/2014/06/26/training-material/> [accessed on 23.11.20].
5. Bond, J (1991). *Sources of ignition: flammability characteristics of chemicals and products*. Oxford: Butterworth Heinemann.
6. Chaineaux, J, Mavrothalassitis, G and Pineau, J (1991). Modelization and validation of the discharge in air of a vessel pressurized by flammable gas. *Progress in Astronautics and Aeronautics*. Vol. 134, pp. 104-137.
7. Groethe, M, Merilo, E, Colton, J, Chiba, S, Sato, Y and Iwabuchi, H (2005). Large-scale hydrogen deflagrations and detonations, *Proceedings of the 1st International Conference on Hydrogen Safety*, 8-10 September 2005, Pisa, Paper 120105.
8. Schmidchen, U (2009). Hydrogen safety facts and myths. 3rd International Short Course and Advanced Research Workshop “Progress in Hydrogen Safety”, Belfast, 27th April-1st May 2009, Northern Ireland, UK.
9. ISO/TR 15916 (2004). *Basic considerations for the safety of hydrogen systems*. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
10. BRHS, Biennial Report on Hydrogen Safety (2009). The European network of excellence “Safety of hydrogen as an energy carrier” (NoE HySafe). Available from: www.hysafe.org [accessed on 23.11.20].
11. Baratov, AN, Korolchenko, AY and Kravchuk, GN (Eds.) (1990). *Fire and explosion hazards of substances and materials*. Moscow: Khimia. 496 p., ISBN 5-7245-0603-3 part 1, ISBN 5-7245-0408-1 part 2 (in Russian).

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

12. NASA (1997). Safety standard for hydrogen and hydrogen systems. Guidelines for hydrogen system design, materials selection, operations, storage, and transportation. Technical report NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Available from: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> was cancelled on July 25 2005 [accessed 13.05.14].
13. Wolanski, P and Wojcicki, S (1972). Investigation into the mechanism of the diffusion ignition of a combustible gas flowing into an oxidizing atmosphere. Proceedings of the Combustion Institute. Vol. 14, pp. 1217-1223.
14. Health and Safety Executive (2012). Hazardous Area Classification and Control of Ignition Sources. Available from: <http://www.hse.gov.uk/comah/sragtech/techmeasareaclas.htm> [accessed 23.11.20].
15. Saffers, JB (2010). Principles of hydrogen safety engineering. PhD thesis. University of Ulster.
16. CENELEC (2003). Electrostatics – Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity, PD CLC/TR 50404:2003.
17. NFPA (2000). Recommended Practice on Static Electricity. 77.
18. British Standards Institution. Electrostatics (2003). Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity. PD CLC/TR 50404: 2003.
19. European Parliament and European Council, Directive 1999/92/EC of the European Parliament and Council of 16 December 1999 on the minimum requirements for improving safety and health protection of workers potentially at risk from explosive atmospheres (15th individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC). 1999/92/EC (2000).
20. IEC, Electrical apparatus for explosive gas atmospheres – Part 0: General requirements. EN60079-0 (2006).