



Europäisches Train the Trainer-Programm für Responder

Vortrag 8

Zündquellen und Vermeidung von Zündungen

STUFE IV

Experte

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an **Experten** und höher.

Dieses Thema ist auch auf den Stufen I und III 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 Finanzhilfvereinbarung 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 die Vorfälle und Mechanismen der Wasserstoffzündung. Die wichtigsten Zündparameter wie MZE und Selbstentzündungstemperatur werden hier behandelt. Der Vortrag geht auf die wichtigsten Arten von Zündquellen ein und erläutert die häufigsten Wasserstoffzündmechanismen. Besonderes Augenmerk wird auf das Phänomen der Selbstentzündung bei einer plötzlichen Wasserstofffreisetzung und die Faktoren, die diese beeinflussen, gelegt. Die Maßnahmen zur Verhinderung einer möglichen Wasserstoffzündung und zur Beherrschung der Zündquellen werden in diesem Vortrag ebenfalls ausführlich behandelt.

Schlüsselwörter

Mindestzündenergie (MZE), Selbstentzündungstemperatur, Zündquellen, Zündmechanismen, Spontanzündung, umgekehrter Joule-Thompson-Effekt, Diffusionszündung

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielgruppe.....	6
1.1 Beschreibung der Rolle: Experte	6
1.2 Kompetenzniveau: Experte	6
1.3 Vorbildung: Experte	6
2. Einleitung und Ziele	7
3. Zündquellen	9
3.1 Zündung durch elektrostatische Entladung.....	10
3.1.1 Ein Funke von einem isolierten Leiter.....	11
3.1.2 Eine Bürstenentladung	12
3.1.3 Eine Koronaentladung	13
3.2 Mechanische Zündung	14
3.3 Entzündung durch eine heiße Oberfläche	14
3.4 Adiabatische Kompressionszündung	15
4. Wasserstoff-Zündmechanismen	17
4.1 Zündung und umgekehrter Joule-Thomson-Effekt.....	18
4.2 Mindestzündenergie (MZE)	19
4.3 Triboelektrizität.....	21
4.4 Selbstentzündungstemperatur.....	21
4.5 Diffusionszündung	21
5. Spontane Zündung einer plötzlichen Freisetzung	22
5.1 Mechanismus der Diffusionszündung.....	22
5.2 Physikalischer Mechanismus	28
5.2.1 Eine sofortige Öffnung	28
5.2.2 Auswirkung der Öffnungsrate eines Ventils.....	29
5.2.3 Übergang zu einem anhaltenden Feuer.....	30
5.2.4 Wirkung einer Flammentrennung durch Wirbel.....	32
5.3 Spontane Zündung in einem T-förmigen PRD	34
5.3.1 Experimenteller Aufbau.....	34
5.3.2 Wirkung eines Speicherdrucks	35
6. Verhinderung der Entzündung von Wasserstoff.....	40
6.1 Ex-Zonen-Klassifizierung	41

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

6.2	Verhinderung der elektrostatischen Funkenbildung	43
6.3	Kontrolle von thermischen und mechanischen Zündquellen	44
	Referenzen	47

1. Zielgruppe

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an die Ebene der Experten und darüber hinaus. Diese Lektion ist auch für die Stufe I: Feuerwehrmann/frau verfügbar.

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

Experten 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 Störungen sowie die Logistik von Notfallmaßnahmen.

1.2 Kompetenzniveau: Experte

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 Ersthelfer unter der Leitung des Experten in die Lage zu versetzen, wirksam und sicher auf die Notfallsituation zu reagieren.

1.3 Vorbildung: Experte

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.

Die Arbeit von Astbury und Hawksworth [1] aus dem Jahr 2007 enthält eine Analyse der Statistik von Wasserstoffzündungen und beschreibt einige Mechanismen, darunter elektrostatische Ladungserzeugung, mechanische Zündung, umgekehrter Joule-Thompson-Effekt, Diffusionszündung, plötzliche adiabatische Kompression und Zündung an der heißen Oberfläche. Diese Mechanismen werden im Folgenden erörtert. Darüber hinaus werden in diesem Vortrag auch die im HySAFER-Zentrum (UU) durchgeführten Arbeiten zur Spontanzündung bei einer plötzlichen Freisetzung vorgestellt. Die Maßnahmen zur Verhinderung der Zündung und die Kontrolle der Zündquellen werden ebenfalls behandelt.

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

- Erkennen verschiedener Arten von Zündquellen;
- Identifizieren Sie die Mechanismen der Wasserstoffzündung in Abhängigkeit von der Zündquelle;
- Beschreiben Sie, warum der Joule-Thomson-Effekt als Ursache für die Entzündung von Wasserstoff unwahrscheinlich ist;
- 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;
- Erläutern Sie die Auswirkungen der Triboelektrizität auf die Wasserstoffzündung;
- Bewertung der Stufen der Selbstentzündung bei einer plötzlichen Wasserstofffreisetzung;
- Erkennen der Mittel zur Kontrolle von Wasserstoffzündquellen;
- Klassifizieren Sie elektrische Geräte je nach Ex-Zone;

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

- 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 (Druckanstieg)

Aus der von Astbury und Hawksworth [1] durchgeführten Analyse wurde der Schluss gezogen, dass ein einzelner Mechanismus nicht in der Lage ist, alle registrierten Vorfälle zu erklären. Zwei oder mehr potenzielle Mechanismen können zusammenwirken. Es ist bekannt, dass die MZE von Gasen und Dämpfen mit steigender Temperatur abnimmt [2]. Der sich ausdehnende Wasserstoff würde seine Temperatur aufgrund des umgekehrten Joule-Thomson-Effekts (der in Abschnitt 3.1 ausführlich erörtert wird) erhöhen und damit seine Zündenergie verringern. In ähnlicher Weise würde, wenn z.B. ein Strahl Partikel mit sich führt, z.B. durch Abrieb einer Oberfläche, die mit dem Strömungsweg in Berührung kommt, die erforderliche Energie für die Zündung durch eine Koronaentladung geringer sein, so dass wahrscheinlich weniger Koronaladestrom erforderlich wäre, um den Wasserstoff zu zünden [3].

Bei mehreren Vorfällen wird in den Berichten angedeutet, dass elektrostatische Effekte dafür verantwortlich gewesen sein könnten. Bei einem der Vorfälle handelte es sich nur um einen feinen Quecksilberstrom, ohne andere potenzielle Zündquellen innerhalb des geschlossenen Systems. Die Möglichkeit, dass Tropfen und platzende Blasen elektrostatische Ladungen erzeugen, wurde von Blanchard [4] vorgeschlagen, und die Fähigkeit solcher Ladungen, empfindliche Atmosphären zu entzünden, wurde von Pratt [5] illustriert.

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

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

einem geladenen Isolator und einem leitenden geerdeten Punkt. Eine *Koronaentladung* ist eine stille, in der Regel kontinuierliche Entladung mit Strom, aber ohne einen Plasmakanal.

3.1.1 Ein Funke von einem isolierten Leiter

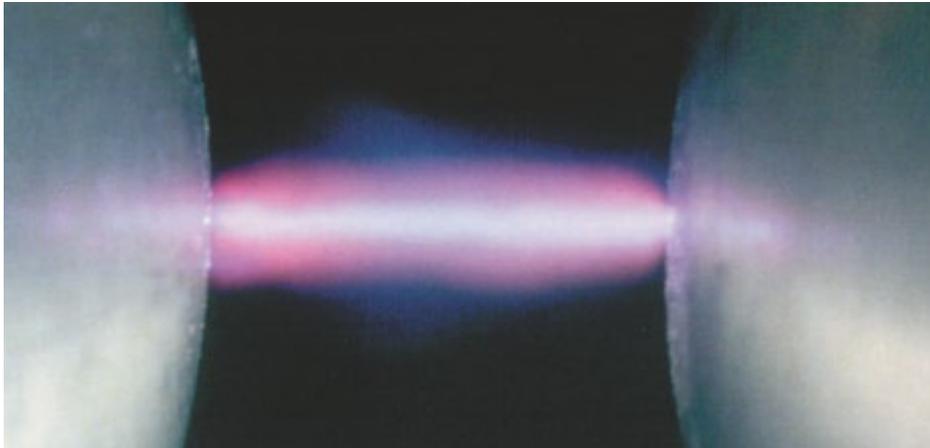


Abbildung 1 Funkenbild

Die Energie einer Funkenentladung an einem isolierten Leiter wird wie folgt berechnet

$$E = CV^2/2 \quad (1)$$

wobei C die Kapazität des Gegenstands und V das Potenzial (die Spannung) ist. Ein Mensch hat zum Beispiel eine Kapazität C von etwa 100 pF, abhängig von der Körpergröße, der Fläche seiner Füße und der Form und Dicke der Schuhsohlen [1]. Nimmt man den typischen MZE von 0,29 mJ (E) für Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische, z. B. für Propan-Luft, kann die Spannung, die erforderlich ist, um einen Funken mit ausreichender Energie zur Entzündung der Atmosphäre zu erzeugen, wie folgt berechnet werden:

$$V = \sqrt{\frac{2E}{C}} \quad (2)$$

Die Substitution ergibt $V = 2408$ V. Für die Luft beträgt die Durchschlagsfestigkeit etwa 30 kV/cm. Der Abstand zwischen dem geladenen Leiter und dem geerdeten Punkt, der für einen Durchschlag erforderlich ist, beträgt also etwa $2400/30 = 0,08$ cm (das entspricht 0,8 mm oder 800 Mikrometern).

Ein elektrostatischer Schock von weniger als etwa 1 mJ ist für den Menschen normalerweise nicht spürbar, so dass er das Potenzial, ein Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch zu entzünden, nicht wahrnimmt [1]. Der Spalt, über den der Funke von einer Person zur Erde übergeht, hat selten eine Form mit spitzen Elektroden. Normalerweise hat ein Finger einen Spitzenradius von etwa 6 mm. Daher würde eine Fingerspitze, die sich einer flachen geerdeten Metalloberfläche nähert, einen Spalt von 800 Mikrometern aufweisen. Sie würde einen großen und fast flachen Bereich um den Punkt herum bilden, an dem der Funke überspringt. Dies würde dazu führen, dass jede Zündung unterdrückt wird. Dieses Phänomen, dass ein Funke ein brennbares Gemisch zwischen zwei parallelen Platten nicht entzündet, wird von Metzler [6] in

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Bezug auf die Vorhersage der MZE diskutiert. Die Löschung von Flammen durch parallele Oberflächen in unmittelbarer Nähe wurde auch von Potter [7] untersucht, der feststellte, dass Kohlenwasserstoffe Löschabstände von 2-3 mm aufweisen.

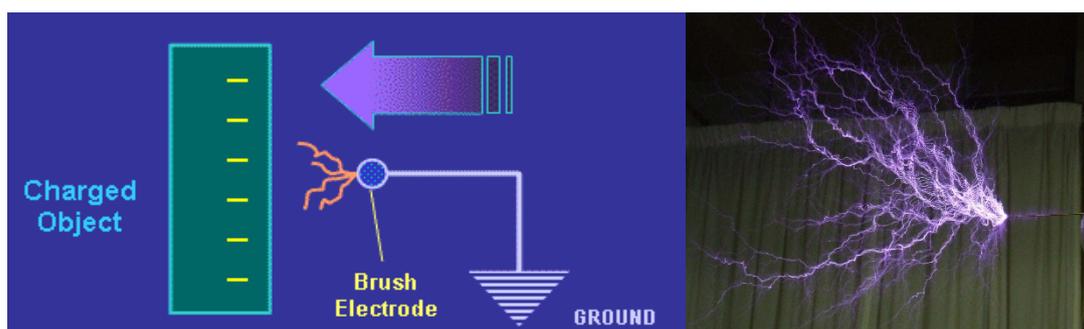
Theoretisch würde sich also bei einer so "niedrigen" Spannung von 2400 V keine Zündung aus dem Plasmakanal des Funkens ausbreiten. Bei einer Durchschlagsfestigkeit von 30 kV/cm und einem Spalt von 2 mm, der die Ausbreitung der Flamme im Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch gerade noch zulässt, wäre ein Potenzial von 6 kV erforderlich, damit ein Funke entsteht [1].

Betrachtet man nun Wasserstoff, so sind die entsprechenden Spannungen und Lücken im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen viel geringer [1]. Die Durchschlagsfestigkeit von Wasserstoffatmosphären beträgt nur 17,5 kV/cm [8] und der Löschspalt nur 0,64 mm [9]. Die Änderung der Durchschlagsfestigkeit mit der Wasserstoffkonzentration in Luftgemischen ist nicht bekannt, aber als einfacher Fall könnte man annehmen, dass sie innerhalb eines bestimmten engen Konzentrationsbereichs linear ist, so dass die theoretische Durchschlagsfestigkeit eines stöchiometrischen Gemischs von 30 Vol.-% Wasserstoff in Luft $(0,3 \times 17,5 + 0,7 \times 30) = 26,25$ kV betragen würde. Bei einer Löschstrecke von 0,64 mm und einer Durchschlagsfestigkeit von 26,25 kV/cm entspräche das Durchschlagspotential einer Spannung von $26,25 \times 0,064 = 1,68$ kV, was einer gespeicherten Energie von $0,5 \times [100 \times 10^{-12}] \times [1,68 \times 10^3]^2 = 1,41 \times 10^{-4}$ J, d.h. 0,141 mJ entspricht. Dies ist mehr als ausreichend, um das stöchiometrische Wasserstoff-Luft-Gemisch zu zünden, das nur 0,017 mJ benötigt [3].

Während die elektrostatische Aufladung von Personen, die ihre Fahrzeuge mit Benzin betanken, nur selten zu Entzündungen führt, ist es bezeichnend, dass die für die Entzündung von Wasserstoff erforderliche Spannung unter **2 kV liegt**. Diese Spannung kann leicht an Personen erzeugt werden, die auf einer isolierenden Oberfläche stehen, ohne dass sie sich dessen bewusst sind. Daher besteht die Möglichkeit, dass Personen Wasserstofflecks sehr leicht entzünden können, ohne dass eine offensichtliche Zündquelle vorhanden ist [1].

3.1.2 Eine Bürstenentladung

Eine Bürstenentladung ist durch viele einzelne Plasmakanäle gekennzeichnet, die sich am Leiter vereinigen.



Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Abbildung 2 Ein Diagramm der Bürstenentladung [Google images]

Die Bürstenentladung ist in Abbildung 2 dargestellt. Da die geladene Oberfläche ein Nichtleiter ist, kann eine Kapazität und damit die Energie nicht bestimmt werden. In der Arbeit von Gibson und Harper [10] wurde der Begriff "incendivity" oder äquivalente Energie eingeführt, d. h., wenn die Bürstenentladung die Fähigkeit hat, eine Atmosphäre mit der gleichen Mindestzündenergie wie ein Funke zu entzünden, entzündet sie nur die brennbare Atmosphäre. Typische Äquivalentenergien wurden für Bürstenentladungen aus flachen Polyethylenplatten mit etwa 4 mJ ermittelt. Ackroyd und Newton [11] stellten jedoch fest, dass einige modernere Kunststoffe und dünne Kunststoffbeschichtungen auf geerdetem Metall höhere Äquivalentenergien aufweisen.

3.1.3 Eine Koronaentladung

Eine Koronaentladung ist eine elektrische Entladung, die durch die Ionisierung eines Fluids (z. B. Luft) verursacht wird, das einen Hochspannungsleiter umgibt. Sie stellt einen lokalen Bereich dar, in dem die Luft (oder eine andere Flüssigkeit) einen elektrischen Durchschlag erfahren hat und leitfähig geworden ist, so dass kontinuierlich Ladung vom Leiter in die Luft entweichen kann. Eine Koronaentladung tritt dort auf, wo die Stärke des elektrischen Feldes (Potenzialgradient) um einen Leiter die Durchschlagsfestigkeit der Luft übersteigt. Sie wird oft als bläuliches Leuchten in der Luft in der Nähe von spitzen Metalleitern, die hohe Spannungen führen, wahrgenommen und strahlt Licht mit der gleichen Eigenschaft wie eine Gasentladungslampe ab. Das Diagramm einer Vielzahl von Formen der Koronaentladung von verschiedenen Metallobjekten ist in Abbildung 3 dargestellt.

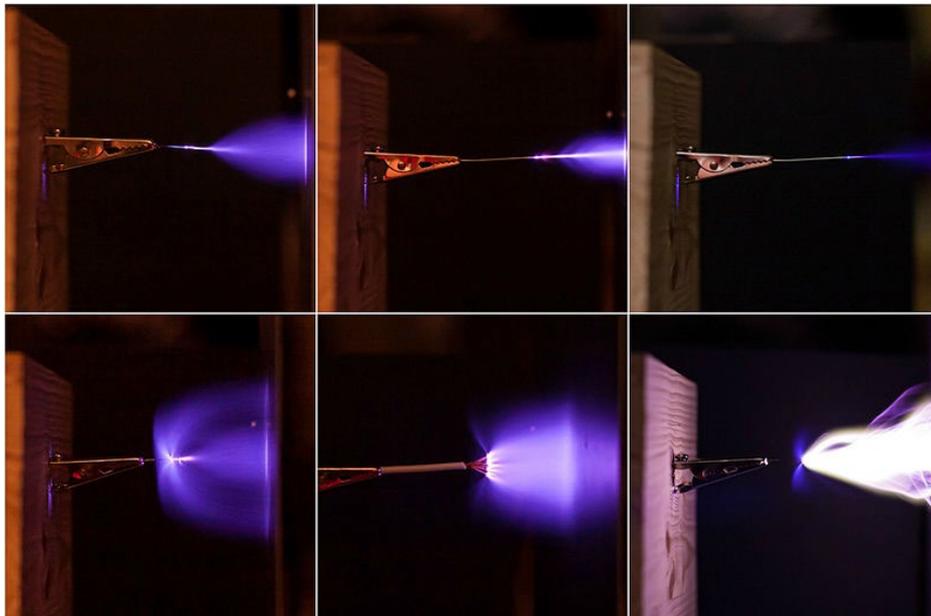


Abbildung 3 Verschiedene Formen der Koronaentladung von verschiedenen Metallobjekten [Koronaentladung - Wikipedia].

Eine Koronaentladung kann ein Wasserstoff-Luft-Gemisch entzünden, ohne dass es einen einzelnen Funken oder eine einzelne Entladung gibt [1]. Die für eine Koronaentladung

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

erforderliche Spannung hängt von einem Spitzenradius ab [12]. Cross und Jean [13] geben eine Gleichung an, um die Spannung zu bestimmen, die erforderlich ist, damit eine Koronaentladung von einem Punkt mit einem bestimmten Spitzenradius ausgeht. Zur Verhinderung der Entzündung von Wasserstoff, der absichtlich in die Atmosphäre entlüftet wird, wurde früher ein polierter Ring am Ende der Entlüftung verwendet, um sicherzustellen, dass der effektive Spitzenradius groß ist. In der Praxis sind Korrosions- und Schmutzablagerungen effektiv Vorsprünge mit kleinem Radius, so dass alles, was die polierte Oberfläche beeinträchtigt, zu Vorsprüngen mit kleinem Radius führen könnte, die dennoch eine Wirkung hätten [1]. Studien, die vor vielen Jahren an Wasserstoffentlüftungen durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass es bei schönem Wetter nur selten zu einer Entzündung kommt, dafür aber 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 entflammables 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 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 [12].

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]. Dies ist die übliche Methode zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperaturen, wobei der erhaltene Wert von der verwendeten Apparatur abhängt. Es ist bekannt, dass die Zündverzögerungszeit umso kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Die niedrigsten Zündtemperaturen sind mit großen Volumina und Oberflächen verbunden [12]. Die Zündtemperatur der heißen Oberfläche hängt von der charakteristischen Größe der heißen Oberfläche ab. Wie in Abbildung 4 dargestellt, wird Wasserstoff durch die als "Gruppe IIC" bezeichnete Kurve repräsentiert.

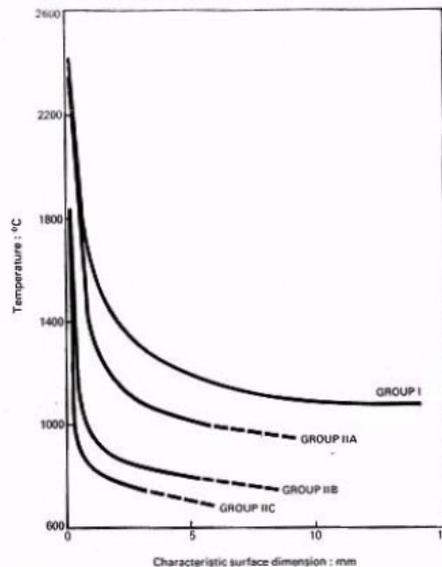


Abbildung 4. Zündtemperatur der heißen Oberfläche als Funktion der charakteristischen Größe der heißen Oberfläche [12].

Bulewicz et al. [14] wiesen nach, dass die Position der Heizplatte und die Art der Erwärmung die Entzündung beeinflussen. Die Autoren verwendeten eine langsame Erhitzungsmethode, bei der die freie Konvektion eine wichtige Rolle spielte, und es zeigte sich eine Zeitverzögerung zwischen Exposition und Entzündung, die von der Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs abhing. Die Ausrichtung der Heizfläche wirkte sich ebenfalls auf die Verzögerung aus, wobei die Verzögerung länger war, wenn die Heizfläche nach unten gerichtet war, als wenn sie nach oben gerichtet war. Ungut und James [15] berichteten ebenfalls, dass Oberflächen, die sich im oberen Teil eines Gehäuses befinden, längere Induktionszeiten aufweisen. Eine katalytische Oberfläche (z. B. Pt-Platin) hat einen dramatischen Einfluss auf die Zündtemperatur: Es wird von Zündungen bei Temperaturen von nur 70 °C berichtet (bitte beachten Sie, dass die Standard-Selbstentzündungstemperatur 510 °C beträgt [12]).

3.4 Adiabatische Kompressionszündung

Wenn das ideale Gas bei konstanter Entropie komprimiert wird, erhöht sich der Druck durch die Kompression gemäß der Beziehung $PV^\gamma = \text{const}$. Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases kann gezeigt werden, dass die folgende Beziehung $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ ebenfalls gültig ist. Für das Kompressionsverhältnis $V_1/V_2 = 28$ bei der Anfangstemperatur von 293,15 K ($\gamma=1,39$) würde diese theoretische Beziehung die Temperatur auf $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} = 1075,2$ K erhöhen, d. h. den Temperaturanstieg von 782 K. In den von Pan et al. [16] durchgeführten Experimenten betrug die gemessene Temperatur, die durch das 28-fache Kompressionsverhältnis erreicht wurde, jedoch nur 149 K. Daraus schlossen Astbury und Hawkworth [1], dass eine isentrope Kompression in der Praxis unwahrscheinlich ist. Die von Cain [17] durchgeführten Arbeiten zeigen jedoch, dass die Kompressionszündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Helium-Gemischen bei einer relativ konstanten Temperatur von 1050 K erfolgt, und zwar bei Druckerhöhungsverhältnissen von 35-70, beginnend bei 300 K bei

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

atmosphärischem Druck. Die umgekehrte Berechnung zeigt, dass ein Temperaturanstieg von 300 auf 1050 K ein Druckanstiegsverhältnis von $P_2/P_1 = (T_1/T_2)^{\gamma/(\gamma-1)} = (1050/300)^{(1.39/0.39)} = 86,9$ erfordern würde. Der adiabatische Kompressionsmechanismus erfordert also ein größeres Druckanstiegsverhältnis als das von Cain [17] gemessene, was darauf hindeutet, dass ein weiterer Zündmechanismus vorhanden ist [1].

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

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

durchgeführt wurden, konnte eine Koronaentladung beobachtet werden. Als Wasserstoff aus 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 [18] 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 groß angelegten Experimenten berichteten auch Chaineaux et al. (1991) [20], Groethe et al. (2005) [21].

4.1 Zündung und umgekehrter Joule-Thomson-Effekt

Die plötzliche Freisetzung vieler Gase wie Methan, Propan und Stickstoff führt zu einer Temperatursenkung. Bei Wasserstoff hingegen steigt die Temperatur an, wenn er sich mit

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

konstanter Enthalpie in die Umgebung ausdehnt, da Wasserstoff eine Joule-Thomson-Inversionstemperatur aufweist. Wenn die Temperatur oberhalb der Joule-Thomson-Inversionstemperatur liegt, wird der Joule-Thomson-Koeffizient negativ und die isenthalpische Ausdehnung des Gases führt zu einer Erwärmung statt zu einer Abkühlung. In einigen Literaturquellen heißt es, dass Wasserstoff dadurch nach seiner plötzlichen Freisetzung aus einem unter Druck stehenden Behälter anfälliger für eine Entzündung wird. Astbury und Hawksworth [1] vernachlässigten jedoch den Joule-Thomson-Effekt als möglichen Zündmechanismus in den betrachteten Experimenten. Sie zogen diese Schlussfolgerung unter Verwendung von Daten von Michels et al. [22], wonach der Joule-Thomson-Koeffizient für Wasserstoff, der für die Expansion von einem Druck von 250 MPa und einer Anfangstemperatur von 150 °C auf 100 MPa geschätzt wurde, 0,53 K nicht überschreitet.

4.2 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 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 gegebene Gemischzusammensetzung müssen die folgenden Parameter des Entladungskreises variiert werden, um die optimalen Bedingungen zu erhalten: Kapazität, Induktivität, Ladespannung, Form und Abmessungen der Elektroden sowie der Abstand zwischen den Elektroden [12]. 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 praktisch alle gängigen Brennstoffe im Gemisch mit Luft entzündet werden, 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 5](#) 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 Entflammbarkeitsgrenzen unendlich ([Abbildung 6](#)). Über den Brennbarkeitsbereich von Wasserstoff-Luft-Gemischen variiert die Zündenergie um fast drei Potenzen.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

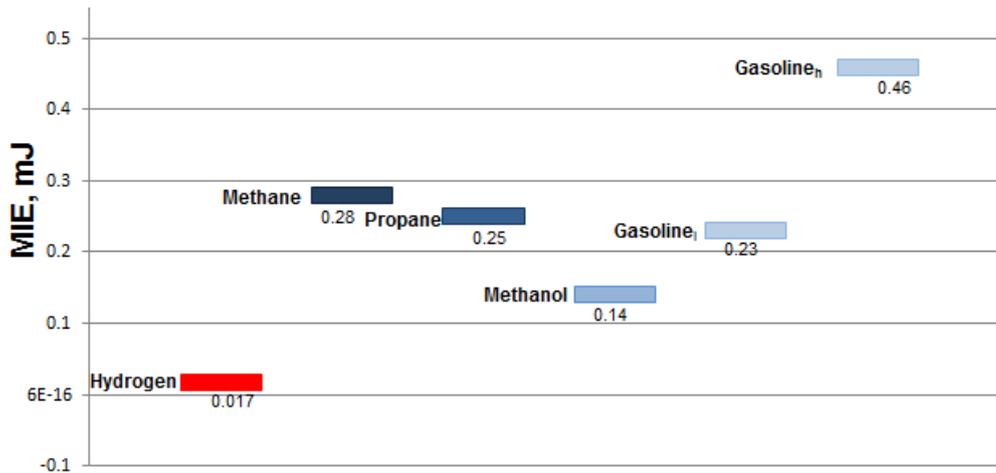


Abbildung 5. Die MIE-Werte von Wasserstoff und anderen Brennstoffen.

Wie in [Abbildung 6](#) dargestellt, zündet eine Quelle mit einer Zündenergie von 0,24 mJ kein Methan oder Propan, sondern ein Wasserstoff-Luft-Gemisch im Konzentrationsbereich von 6,5 bis 58 Vol. 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 Entflammbarkeitsgrenzen für die drei Brennstoffe recht ähnlich ist. Ihr Wert ist im Vergleich zur MZE relativ hoch, und viele Zündquellen wären in der Lage, dieses Energieniveau zu liefern. Zur Entzündung eines Gemischs, das näher an seiner stöchiometrischen Zusammensetzung liegt, wird weniger Energie benötigt.

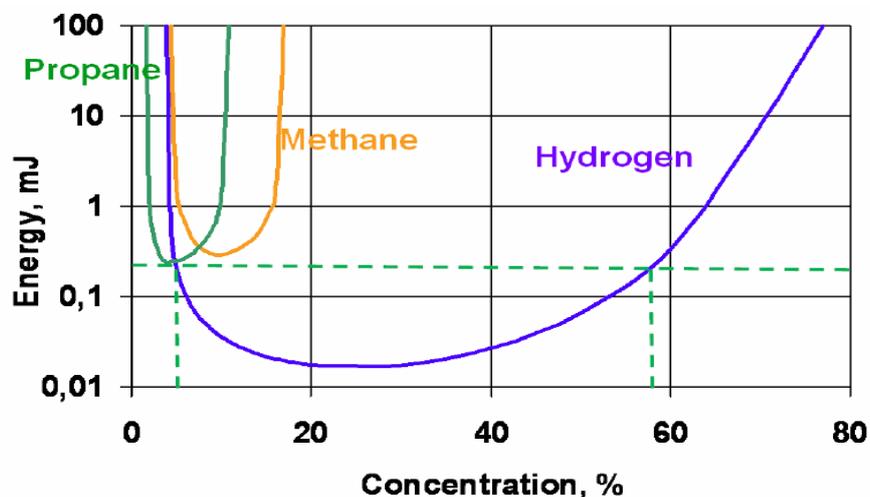


Abbildung 6. Die Abhängigkeit der Zündenergie von der Konzentration eines Brennstoffs (Wasserstoff, Propan oder Methan) in der Luft [23].

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

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

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 [24].

4.3 Triboelektrizität

Wasserstoff ist sowohl in der gasförmigen als auch in der flüssigen Phase ein elektrischer Isolator. Die Strömung oder Bewegung von Wasserstoffgas oder -flüssigkeit kann statische Ladungen erzeugen, ähnlich wie bei allen nicht leitenden Flüssigkeiten oder Gasen. Aus diesem Grund müssen alle wasserstofffördernden Anlagen sorgfältig geerdet sein. Erst oberhalb einer kritischen "Durchbruchspannung", bei der es zur Ionisierung kommt, wird er zum elektrischen Leiter [25]. Wenn der Wasserstoffstrom mit hoher Geschwindigkeit das Abblasen von Hochdruckbehältern begleitet, kann diese Eigenschaft potenziell für die Erzeugung statischer elektrischer Ladung in den Rohrleitungsteilchen durch Triboelektrizität verantwortlich sein, eine Art Kontaktelektrizität, bei der bestimmte Materialien elektrisch aufgeladen werden, nachdem sie mit einem anderen Material in Kontakt gekommen sind und dann getrennt wurden [3]. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Wasserstoff durch diesen Mechanismus entzündet, steigt mit zunehmender Abschlämzeit (d. h. der Zeit, die zum Entleeren eines Lagertanks benötigt wird), wobei die übrigen Bedingungen gleich bleiben.

4.4 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 [25]. 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 können bei längerem Kontakt Wasserstoff bei weniger als Atmosphärendruck entzünden [26]. Die Zündtemperatur eines Heißluftstrahls beträgt 670 °C [27].

4.5 Diffusionszündung

Das Phänomen der Diffusionszündung wurde von Wolanski und Wojcicki [28] 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. Wolanski und Wojcicki berechneten außerdem [28], dass sich das aus

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Wasserstoff und Stickstoff (3:1-Gemisch) bestehende Gas in Luft entzünden würde, wenn die Stoßwelle bei einer Temperatur von 575 K eine Mach-Zahl von 2,8 überschreitet. Eine Stoßwelle mit dieser Mach-Zahl würde durch einen Druck von 3,9 MPa erzeugt. Sie berechneten auch, dass die Zündung bei einer niedrigeren Machzahl von nur 1,7 erfolgen würde, was einem Druck von 1,3 MPa entspricht, wenn die Schockwelle von einem Hindernis reflektiert wird. Es gibt keinen Hinweis darauf, ob die Selbstzündungstemperatur in der Arbeit von Wolanski und Wojcicki [28] bei dem erwarteten Enddruck im Stoßrohr oder bei atmosphärischem Druck gemessen wurde. Obwohl ihre Stoßrohrexperimente zu einer Zündung führten, war die Anfangstemperatur mit 575 K (302 °C) recht hoch, so dass eine Erhöhung um nur 110 K erforderlich war, um die Selbstzündungstemperatur von Wasserstoff zu erreichen. Dies bedeutet, dass dieser Mechanismus weiter erforscht werden muss. Astbury und Hawkworth [1] schlugen vor, dass der Diffusionszündungsmechanismus nur dann wahrscheinlich ist, wenn die Anfangstemperatur hoch ist. Sie fügten jedoch hinzu, dass die Zündung stattfand, als die Ventile der Zylinder kurzzeitig direkt in die Atmosphäre geöffnet wurden, vermutlich um Trümmer aus den Zylindern zu entfernen. Der Effekt der Diffusionszündung scheint in Schockröhren oder ähnlichen geschlossenen Geräten reproduzierbar zu sein. Wolanski und Wojcicki [28] scheinen nur Arbeiten mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch durchgeführt zu haben. Seit 2007 sind weitere experimentelle und numerische Arbeiten zum Diffusionsmechanismus durchgeführt worden. Hierüber wird teilweise in Abschnitt 4 der Lektion berichtet.

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 [28] über den sogenannten "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 Selbstzündung 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 Selbstzündung oder auf eine spezielle technische Auslegung zur Vermeidung oder Förderung der Selbstzündung in Rohrleitungen, bei der Lagerung und bei der Verwendung von Hochdrucksystemen für komprimierten Wasserstoff [3]. Die Beherrschung der Selbstzündung bei der Freisetzung von Hochdruckwasserstoff ist eine der

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Herausforderungen im Bereich der Wasserstoffsicherheit, für die es kaum grundlegende Erklärungen gibt.

Der experimentelle Nachweis der Selbstentzündung durch den Diffusionsmechanismus für die Freisetzung aus Hochdruckgeräten in die Atmosphäre durch ein Rohr wurde in einer "kontrollierten Laborumgebung" von Dryer et al. [29], Golub et al. [30, 31], Pinto et al. [32] und Mogi et al. [33] erbracht. Bei diesen Experimenten wurde Wasserstoff bei erhöhtem Druck durch eine flache Berstscheibe von der Luft in einem Rohr bei Atmosphärendruck getrennt. Zur Erleichterung der Spontanzündung wurden verschiedene Verlängerungsrohre und Aufsätze stromabwärts einer Berstscheibe positioniert. Abbildung 7 veranschaulicht die kritischen Bedingungen für eine experimentell registrierte Spontanzündung, die von verschiedenen oben genannten Forschergruppen ermittelt wurden. Die Daten von Dryer et al. [29] sind aufgrund der komplizierten Innengeometrie der Armaturen und der verwendeten Berstscheibe, die den für die Spontanzündung ausreichenden Mindestdruck auf 2,04 MPa absenkt, nicht in Abbildung 7 dargestellt. Obwohl die Daten über die Selbstentzündung von Freisetzungen durch praktische Armaturen für die Wasserstoffsicherheitstechnik sehr nützlich sind, lässt die interne Konfiguration der Armaturen eine Reihe von Unsicherheiten bei der Formulierung der numerischen Experimente und verhindert einen direkten Vergleich mit experimentellen Ergebnissen anderer Gruppen. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit dem allgemeinen Trend überein, dass der kritische (Grenz-)Druck mit zunehmender Rohrlänge abnimmt. Die kritischen Bedingungen für die Selbstentzündung variieren jedoch aufgrund der unterschiedlichen Versuchsanordnungen erheblich. Die Empfindlichkeit der Spontanzündung gegenüber verschiedenen, noch nicht vollständig verstandenen Faktoren wirft eine Reihe von Fragen auf, die untersucht werden müssen.

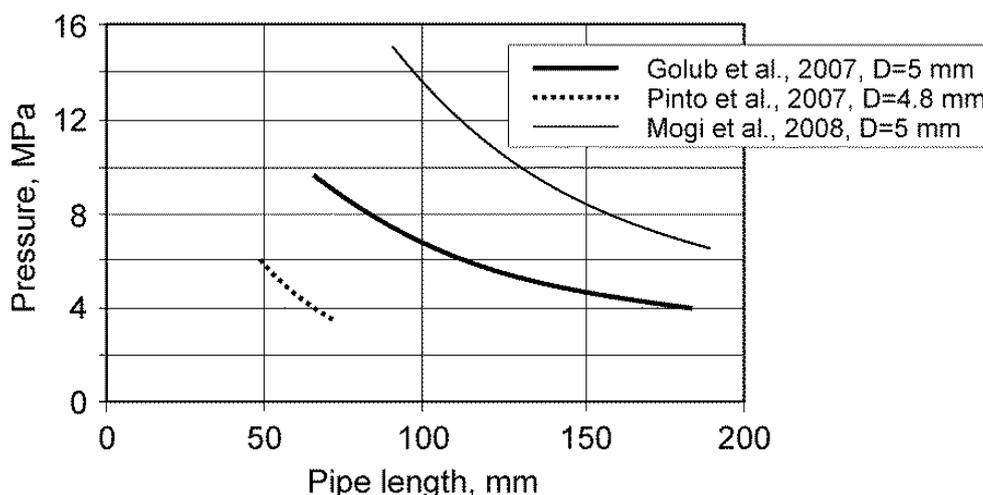


Abbildung 7. Wasserstoff-Zünddruck als Funktion der Rohrlänge in Versuchsreihen mit flachen Berstscheiben [3].

Abbildung 7 zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den in verschiedenen Studien ermittelten kritischen Bedingungen für die Selbstentzündung. Es ist beispielsweise zu erkennen, dass bei einem Wasserstoffspeicherdruck von 6 MPa in den von Pinto et al. [32]

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

durchgeführten Experimenten eine Rohrlänge von 50 mm ausreicht, um eine Spontanzündung zu bewirken. Bei gleichem Speicherdruck und praktisch gleichem Innendurchmesser beträgt die für eine Selbstentzündung ausreichende Kanallänge in den Versuchen von Golub et al. [30, 31] jedoch 110 mm, und in den Versuchen von Mogi et al. [33] steigt die Mindestlänge um das Vierfache auf 200 mm. Wie lassen sich diese Unterschiede erklären?

Zunächst registrierten Golub et al. [30, 31] den Beginn der Spontanzündung, indem sie die Schockausbreitung und den Ort der Strahlung aus der chemischen Reaktion im Inneren des Rohrs überwachten. Die kritischen Bedingungen für die Spontanzündung in ihren Experimenten sind daher der Abstand zwischen der Berstscheibe und dem Ort, an dem die Zündung mit einem Strahlungsmessgerät erfasst wurde. Mogi et al. [33] beurteilten das Auftreten von Spontanzündungen durch optische Beobachtung des Bereichs in der Nähe des Rohraustritts in die Atmosphäre. Sie zeigten, dass es bei einigen Versuchen zwar zu einer Selbstentzündung kam, die Verbrennung aber durch die Strömung ausgeblasen wurde. Leider wurden keine kritischen Bedingungen für solche Freisetzungen gemeldet. Dennoch bestätigt diese Tatsache, dass nicht alle spontan entzündeten Freisetzungen in anhaltende Strahlbrände übergehen. Dies ist ein wahrscheinlicher Grund für die Verschiebung der kritischen Kurve in den Experimenten von Mogi et al. [33] im Vergleich zu denen von Golub et al. [30, 31]. Der wahrscheinlichste Grund für die Verschiebung der Daten von Mogi et al. zu höheren Drücken bei gleicher Rohrlänge wurde jedoch in [3] vorgeschlagen. In der Tat wurde bei den Experimenten von Mogi et al. [33] die Innenfläche des Rohrs zwischen der Membran (Berstscheibe) und dem Austritt in die Atmosphäre mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung (1 %) abgewaschen, um die Sichtbarmachung der Flamme durch die Reaktion des Natriums zu ermöglichen. Diese Lösung hätte die Grenzschichtströmung und die Chemie der Wasserstoffverbrennung stören und dem Prozess etwas Wärme entziehen können. Daher fand der Prozess bei gleichem Anfangsdruck später entlang des Rohrs statt.

Das von Pinto et al. [32] angewandte Versuchsverfahren war anders, da der Wasserstoff kurz vor dem Bersten der Scheibe mit Hilfe eines mit dem Stoßrohr kombinierten Kolbens komprimiert wurde. Stickstoffgas wurde in den Hochdruckabschnitt des Stoßrohrs stromaufwärts des Kolbens eingespritzt, um ihn in Richtung Wasserstoffgas zu drücken und so einen hohen Wasserstoffdruck zu erzeugen, der zum Bersten der Scheibe führte. Diese Kompression führte offensichtlich zu einer Erwärmung des Wasserstoffs in der Hochdruckkammer, und die Freisetzung erfolgte nicht bei Umgebungstemperatur, sondern etwas höher. Da jedoch weder Temperaturmessungen in der Hochdruckkammer noch Informationen über die Zeit, in der der Wasserstoff komprimiert wurde, verfügbar sind, ist es schwierig, die anfängliche Wasserstofftemperatur genau zu schätzen.

Die Ergebnisse der von Pinto et al. [32] durchgeführten Experimente stehen in voller Übereinstimmung mit denen von Bazhenova et al. [34], die feststellten, dass die Erhöhung der Anfangstemperatur des Wasserstoffs die Spontanzündung früher und bei niedrigeren Anfangsdrücken auslöst. Die höhere Anfangstemperatur des Wasserstoffs ist

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

höchstwahrscheinlich der Grund dafür, dass in den Experimenten von Pinto et al. [32] bei dem gewählten Druck ein kürzeres Rohr für die Spontanzündung erforderlich ist als in den Experimenten von Golub et al. [30, 31] und Mogi et al. [33].

Die Art und Weise, wie die Berstscheibe reißt, ist wahrscheinlich der wichtigste Faktor für die Spontanzündung, da dies die Wasserstoff-Luft-Mischung beeinflusst [29]. In den von Golub et al. [30, 31] besprochenen Experimenten wurden die Berstscheiben kreuzförmig eingeschnitten, um eine scharfe "Blütenblatt"-Öffnung bei einem vorbestimmten Druck zu ermöglichen, während in den Experimenten anderer Forscher eine breitere stochastische Druckverteilung beim Bersten der Berstscheibe beobachtet wurde. Die stochastische Natur eines selbst hergestellten Berstscheibenbruchs führt zu Schwankungen in der Struktur und Stärke der erzeugten Stoßwelle, selbst bei konstantem Berstdruck, und kann natürlich die Wiederholbarkeit der experimentellen Daten beeinflussen. Golub et al. [30, 31] geben eine sehr gute Wiederholbarkeit der Experimente an, und zwar sowohl für den gemessenen Druck hinter der erzeugten Stoßwelle als auch für den minimalen Anfangsdruck, der bei fester Rohrlänge eine Spontanzündung ermöglichen würde.

Pinto et al. [32] verglichen die Ergebnisse für glatte und geschraubte Rohre. Es wurde festgestellt, dass derselbe Anfangsdruck, der bei einem glatten Rohr eine Selbstentzündung auslöst, bei einem geschraubten Rohr keine Entzündung bewirkt. Diese Beobachtung steht jedoch im Widerspruch zur Meinung von Dryer et al. [29], die feststellten, dass die Versuche mit mehreren zusammengesteckten Rohren zu einer Entzündung führten, während ein einzelnes Rohr (ohne Steckverbindungen) bei gleichem Anfangsdruck, Innendurchmesser und Gesamtlänge des Rohrs keine Entzündung verursachte. Diese Beobachtungen unterstreichen, dass die Wechselwirkung der sich entwickelnden Grenzschicht mit der Rauheit der Wände im Rohrabschnitt stromabwärts der Berstscheibe die Spontanzündung entweder fördern oder verzögern kann [3].

Dryer et al. [29] berichteten, dass Spontanzündungen in einem engen Druckbereich zwischen 2,04 und 2,21 MPa statistisch verteilt sind, wobei die Wahrscheinlichkeit eines Membranversagens bei einem Druck von weniger als 2,04 MPa gleich Null ist und bei einem Druck von mehr als 2,21 MPa eine gewisse Entzündung vorliegt. In der experimentellen Studie von Golub et al. [35] wird die Möglichkeit einer Selbstentzündung in einem T-förmigen Kanal für einen anfänglichen Wasserstoffdruck im Bereich von 1,2-2,9 MPa angenommen. Dryer et al. [29] spekulieren über die Bedeutung der Anfangsphase eines Membranbruchs für den Mischungs- und anschließenden Selbstentzündungsprozess. Sie kamen zu dem Schluss, dass bei niedrigem Druck die chemische Entzündungszeit zum begrenzenden Faktor wird, während bei hohem Druck die Mischungszeit zum Erreichen eines signifikanten Volumens der entflammaren Mischung den Prozess begrenzt. Die Physik der Selbstentzündung muss geklärt werden, um sie angemessen steuern zu können.

Es gibt auch eine Reihe von Experimenten [36-47], in denen die Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff bei seiner plötzlichen Freisetzung untersucht wurde. Einige

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Untersuchungen konzentrierten sich auf die Einflussfaktoren, z. B. verwendeten Mogi et al. [36] und Lee et al. [37] in ihren Experimenten Rohre mit unterschiedlichen Längen, und Wasserstoff wurde bei verschiedenen Speicherdrücken freigesetzt. Sie stellten fest, dass eine spontane Zündung stattfand, wenn der Speicherdruck ausreichend hoch war, obwohl ein kürzeres Rohr verwendet wurde. Der für eine Spontanzündung erforderliche Mindest-Speicherdruck nahm mit zunehmender Rohrlänge ab. Der ausreichend hohe Speicherdruck liefert genügend Energie, um eine hochintensive Stoßwelle zu erzeugen, die die Luft auf eine hohe Temperatur erhitzt. Außerdem muss das Rohr lang genug sein, damit durch die mehrdimensionale Stoßreflexion und die Stoß-Stoß-Wechselwirkung eine Mischzone entsteht. Wenn die Länge des Rohrs jedoch über eine kritische Länge, d. h. 1,2 m, ansteigt, wie Kitabayashi et al. [38] argumentieren, könnte die Selbstentzündung im Gemisch im Rohr erlöschen. Golovastov et al. [39] verwendeten eine Photomultiplier-Röhre und eine Leuchtdiode, um die Bruchrate der Berstscheibe und den Zeitpunkt der Spontanzündung zu registrieren. Es zeigte sich, dass sowohl der Anfangsdruck des Wasserstoffs als auch die Berstgeschwindigkeit der Berstscheibe die Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff beeinflussen. Eine schnellere Berstgeschwindigkeit senkt den für die Selbstentzündung erforderlichen Mindestspeicherdruck. Kaneko et al. [40] verwendeten bei ihren Untersuchungen Berstscheiben aus verschiedenen Materialien (Kupfer, Aluminium und Messing) mit unterschiedlichen Dicken (0,2 - 0,5 mm) und Kerben. Sie stellten fest, dass die Rissbedingungen der Berstscheibe einer der Hauptfaktoren sind, die die Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff beeinflussen. In den Studien der Gruppe von Sun an der University of Science and Technology of China [41-43] wurde die Geometrie der nachgeschalteten Rohre (omegaförmige Rohre und Rohre mit unterschiedlichen Biegewinkeln) auf die Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die unterschiedlichen Innengeometrien der nachgeschalteten Rohre zu einer signifikanten Schockreflexion im Rohr führen würden. Der Stoßüberdruck ist im Vergleich zu geraden Rohren höher. Außerdem ist der Stoßüberdruck bei gebogenen Rohren in Rohren mit kleinerem Winkel höher. Daher ist die Wahrscheinlichkeit einer Spontanzündung in einem Rohr mit kleinerem Winkel größer. Das Öffnungsverhältnis der Berstscheibe hat einen signifikanten Einfluss auf das Auftreten der Spontanzündung. Es wurde festgestellt, dass eine Spontanzündung nicht stattfinden kann, wenn das Öffnungsverhältnis der Berstscheibe kleiner als 0,5 ist, selbst wenn der Berstdruck 9,0 MPa beträgt [44]. Darüber hinaus nimmt der für eine Selbstentzündung erforderliche Mindestberstdruck mit zunehmender Rohrdimension (L/D) ab [45]. Kim et al. [46] verwendeten zunächst ein Rohr mit zwei Seitenfenstern, um die Mechanismen der Spontanzündung zu untersuchen. Die Visualisierungsstudie zeigte, dass die Spontanzündung ursprünglich an der Rohrgrenzschicht hinter der vorderen Mitte des Mischbereichs stattfand, woraufhin sich die Flamme stromaufwärts und stromabwärts entlang der Grenzschicht ausbreitete. Die Spontanzündung wurde von der komplexen Vermischung begleitet, die durch die mehrdimensionale Stoßreflexion und die Stoß-Schock-Wechselwirkung hervorgerufen wurde. Außerdem gab es einen kritischen Schwellenwert für

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

den statischen Druck an der Grenzschicht, bei dem eine Spontanzündung auftreten konnte. Yamashita et al. [47] stellten fest, dass die erste Flamme in der Nähe der Wand erschien. Eine weitere Flamme entstand an der Außenseite der Rohrwand und breitete sich allmählich im gesamten Rohr aus. Schließlich vereinigten sich diese Flammen zu einem großen Flammenbereich im Inneren des Rohrs.

Es wurden auch numerische Studien [48-57] durchgeführt. Wen et al. [48] stellten fest, dass der endliche Berstprozess der Berstscheibe eine sehr wichtige Rolle bei der Spontanzündung spielte, die eine erhebliche Vermischung von Wasserstoff und Luft an der Kontaktfläche durch Schockreflexion und Schock-Schock-Wechselwirkungen verursachte. Es wurden auch parametrische Studien durchgeführt, um die Auswirkungen der Bruchrate, des Speicherdrucks, der Rohrlänge und des Rohrdurchmessers auf die Spontanzündung zu untersuchen, und man kam zu ähnlichen Ergebnissen. In den Studien derselben Gruppe [49,50] wurden die Auswirkungen der inneren Geometrien und der Hindernisplatte auf die Wasserstoff-Selbstentzündung numerisch untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass das Vorhandensein der inneren Geometrien die Möglichkeit der Selbstentzündung deutlich erhöhte und das Vorhandensein einer Hindernisplatte die Flamme nach der Selbstentzündung ablöschte. Bragin et al. [51,52] simulierten die Selbstentzündung von Hochdruck-Wasserstoff mit Hilfe des LES-Modells und reproduzierten erfolgreich die Flammenablösung außerhalb des Rohrs. Die Membranbruchsimulation zeigte, dass entlang der Grenzschicht eine Wasserstoff-Luft-Gemischschicht existierte, in der anschließend eine Selbstentzündung stattfand. Das einzige 3D-CFD-Modell und die von der Universität Ulster [51,52] durchgeführten Simulationen wurden anhand der Spontanzündungsexperimente validiert. Terashima et al. [53] verwendeten in ihrer Simulation unterschiedliche Ausgangsformen der Membran und stellten fest, dass bei einer stark verformten Membran drei Zündungen im Inneren der Röhre festgestellt wurden. Lee et al. [54,55] stellten fest, dass ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Zündmerkmalen und den Berstbedingungen besteht. Yamada et al. [56,57] schlugen vor, dass sich die Form der Kontaktfläche allmählich von einer kugelförmigen zu einer flachen Oberfläche verändert. Dann ging die flache Kontaktfläche in eine kugelförmige mit einer starken Krümmung über. Darüber hinaus wurden drei Wirbel in der Röhre gefunden, die einen erheblichen Einfluss auf die Vermischung von Wasserstoff und Luft haben können.

Andere Forscher untersuchten die Auswirkungen verschiedener Gase, die dem Wasserstoff beigemischt wurden, auf das Auftreten der Selbstentzündung. Rudy et al. [58,59] ließen Hochdruck-Wasserstoff-Methan-Gemische und Wasserstoff-Stickstoff-Gemische in ein mit Luft gefülltes Rohr einströmen. Es wurde festgestellt, dass nur 5 % Methanzusatz den minimalen Speicherdruck, bei dem sich das Gemisch entzünden kann, erhöhen kann. Er beträgt das 2,67-fache im Vergleich zum minimalen Speicherdruck des reinen Wasserstoffs. Was die Stickstoffzusätze betrifft, so können 5 % und 10 % N-Zusätze den Mindestspeicherdruck, bei dem eine Selbstentzündung stattfand, um das 2,12- bzw. 2,85-fache erhöhen. Golovastov et al. [60] untersuchten die Auswirkungen von Methanverunreinigungen auf die Verzögerung der

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff. Es wurde gezeigt, dass die Zugabe von 18% (mol.) Methan zu einer 6-fachen Erhöhung der Zündverzögerung führt. Trotz der oben erwähnten Forschungsarbeiten gibt es immer noch einen Mangel an experimentellen Daten über die Auswirkungen von Gasbeimischungen zu Luft auf das Auftreten der Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff. Es ist relativ wenig über die Eigenschaften der Stoßwellen und die Spontanzündungsbedingungen in diesem Szenario bekannt. Diese experimentelle Studie versucht, die Auswirkung von Wasserstoffzusätzen auf die Selbstentzündung von Hochdruckwasserstoff zu untersuchen, was uns hilft, die Physik und das Risiko der Freisetzung von Hochdruckwasserstoff und der Selbstentzündung besser zu verstehen. In der Arbeit von Gong et al. [61] wurden die Auswirkungen von Wasserstoffzusätzen auf die Selbstentzündung von in einem Wasserstoff-Luft-Gemisch freigesetztem Hochdruckwasserstoff untersucht. Wasserstoff und Luft werden mit unterschiedlichen Volumenkonzentrationen (0 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 % H₂) im Rohr vorgemischt, bevor der Hochdruckwasserstoff plötzlich freigesetzt wird. Druckaufnehmer werden eingesetzt, um die Stoßwellen zu erfassen, die mittlere Stoßwellengeschwindigkeit abzuschätzen und den Stoßwellenüberdruck aufzuzeichnen. Lichtsensoren werden eingesetzt, um das Auftreten einer Selbstentzündung des Hochdruckwasserstoffs in der Röhre festzustellen. Eine Hochgeschwindigkeitskamera wird verwendet, um das Verhalten der Flammenausbreitung außerhalb des Rohrs zu erfassen. Es zeigt sich, dass nur eine 5%ige Wasserstoffzugabe den für eine Selbstentzündung erforderlichen Mindestlagerdruck von 4,37 MPa auf 2,78 MPa deutlich senken kann. Wird der Luft 10 % oder 15 % Wasserstoff zugesetzt, sinkt der Mindestspeicherdruck auf 2,81 MPa bzw. 1,85 MPa. Bei einer Wasserstoffzugabe von 20 % erfolgt die Selbstentzündung sogar bei einem Berstdruck von nur 1,79 MPa im Inneren des geraden Rohrs.

5.2 Physikalischer Mechanismus

5.2.1 Eine sofortige Öffnung

Der Mechanismus der Spontanzündung durch den Diffusionsmechanismus ist in Abbildung 8 dargestellt. Der Einfachheit halber wurden die Simulationen für den Fall einer sofortigen Öffnung einer Berstscheibe durchgeführt, die Wasserstoff und Luft bei derselben Anfangstemperatur, aber bei unterschiedlichen Anfangsdrücken (Wasserstoff bei 9,6 MPa und Luft bei 0,1 MPa) trennt [12].

Abbildung 8 zeigt die Dynamik der Temperatur (links) und des Wasserstoffmolanteils (rechts) während der ersten 56 μ s nach der sofortigen Öffnung der Berstscheibe (nicht träge Berstscheibe). Im Anfangszeitpunkt ($t=0$) wird die "Berstscheiben"-Grenze, die den Hochdruck-Wasserstoff von der atmosphärischen Luft trennt und sich bei $x=0$ befindet, augenblicklich aufgehoben, und eine Schockwelle breitet sich in die Luft aus und heizt sie aufgrund der Kompression auf. Auf die Stoßwelle folgt eine Kontaktfläche, die kalten Wasserstoff und erhitzte Luft voneinander trennt. Es zeigt sich, dass die Dicke der erwärmten Luftschicht zwischen der Stoßfront und der Kontaktfläche mit der Zeit zunimmt [3].

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Die Stoßwelle breitet sich entlang des Rohrs als ebene Welle ohne Krümmung außerhalb der Grenzschicht aus. Die Form der Kontaktfläche ändert sich anfangs von einer ebenen zu einer leicht konvexen Form, da die Rohrwände nicht rutschen. Die höchste Temperatur wird in der Grenzschicht aufgrund der Geschwindigkeitsabnahme (Stagnationsbedingungen) beobachtet. Aufgrund einer Gegendiffusion von Wasserstoff und Luft an der Kontaktfläche und einer daraus resultierenden Wärmediffusion von heißer Luft zu kaltem Wasserstoff durch die Kontaktfläche kommt es zur Selbstentzündung, wenn die kritischen Bedingungen für die chemische Reaktion erreicht sind. Die chemische Reaktion breitet sich in Richtung der Wand zur Rohrachse aus, während sich die Kontaktfläche stromabwärts ausbreitet. Nach 45 μs ab dem Beginn des Prozesses im Abstand von 20 mm von der trägheitslosen "Berstscheibe" nimmt die Verbrennung die gesamte Querschnittsfläche des Rohrs ein. Die Einleitung der chemischen Reaktionen in der Grenzschicht beschleunigt die Ausbreitung der Reaktionsfront entlang der Wand im Vergleich zum axialen Teil, was dazu führt, dass sich die konvexe Form der Kontaktfläche im größten Teil des Rohrquerschnitts in eine leicht konkave Form ändert [3].

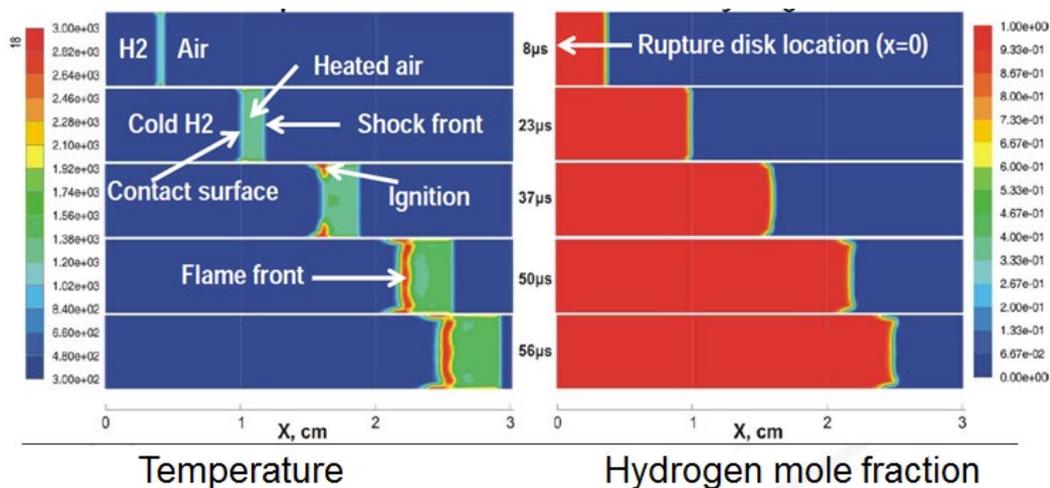


Abbildung 8. Die Dynamik der Selbstentzündung: Temperatur (links) und Wasserstoffmolanteil (rechts) [62].

5.2.2 Auswirkung der Öffnungsrate eines Ventils

Abbildung 9 zeigt die Dynamik der Temperatur und des Wasserstoffmolanteils in einem Anfangsstadium der Wasserstofffreisetzung in die Luft in einem PRD-Modell mit sofortiger Öffnung (links) und mit träger Öffnung (rechts) der Berstscheibe bei einem Anfangsdruck von 1,35 MPa in der Hochdruckkammer [63]. Die Trägheitsöffnung der Berstscheibe geht mit der Bildung eines unterexpandierten Strahls aus einer mit der Zeit zunehmenden offenen Fläche der Scheibe einher. Für den Fall der Trägheitsmembranöffnung ist eine tonnenförmige Struktur zu erkennen (Abbildung 9, rechts). Die Trägheitsöffnung der Scheibe führt zu einer niedrigeren Temperatur und einer anderen Form der Wasserstoff-Luft-Grenzfläche im Vergleich zur sofortigen Membranöffnung, was Bragin et al. [63] zu der Annahme veranlasste, dass eine "langsame Öffnung auch bei schnellen Ventilen" manchmal die Zündung verhindert.

Das Modell der Trägheitsscheibe hatte 10 radiale Abschnitte, und ihr Bruch wurde durch ein einzelnes aufeinanderfolgendes Öffnen jedes der 10 Abschnitte der Berstscheibe modelliert,

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

wodurch sich der Durchmesser des Zylinders vergrößerte und das Temperaturfeld dem für diesen Druckbereich charakteristischen mehrfachen rautenförmigen Muster ähnelte. Im Falle der sofortigen Öffnung einer imaginären Nicht-Trägheitsmembran ist die stoßerhitzte Zone in Luft (rote Farbe) fast dreimal so dick wie im Falle des Trägheitsmembranbruchs zum gleichen Zeitpunkt. Es ist offensichtlich, dass die träge Öffnung der Membran eine intensivere Vermischung von Wasserstoff und Luft erzeugt, auch in der Grenzschicht der axialen Kanalwände. Die maximale Temperatur in der stoßerhitzten Luft ist im Fall der trägen Membranöffnung um 50 K niedriger. Daher ist die Modellierung der Trägheitsöffnung der Berstscheibe ein wichtiger Bestandteil von Vorhersagesimulationen der Spontanzündung in komplexen Geometrien [3].

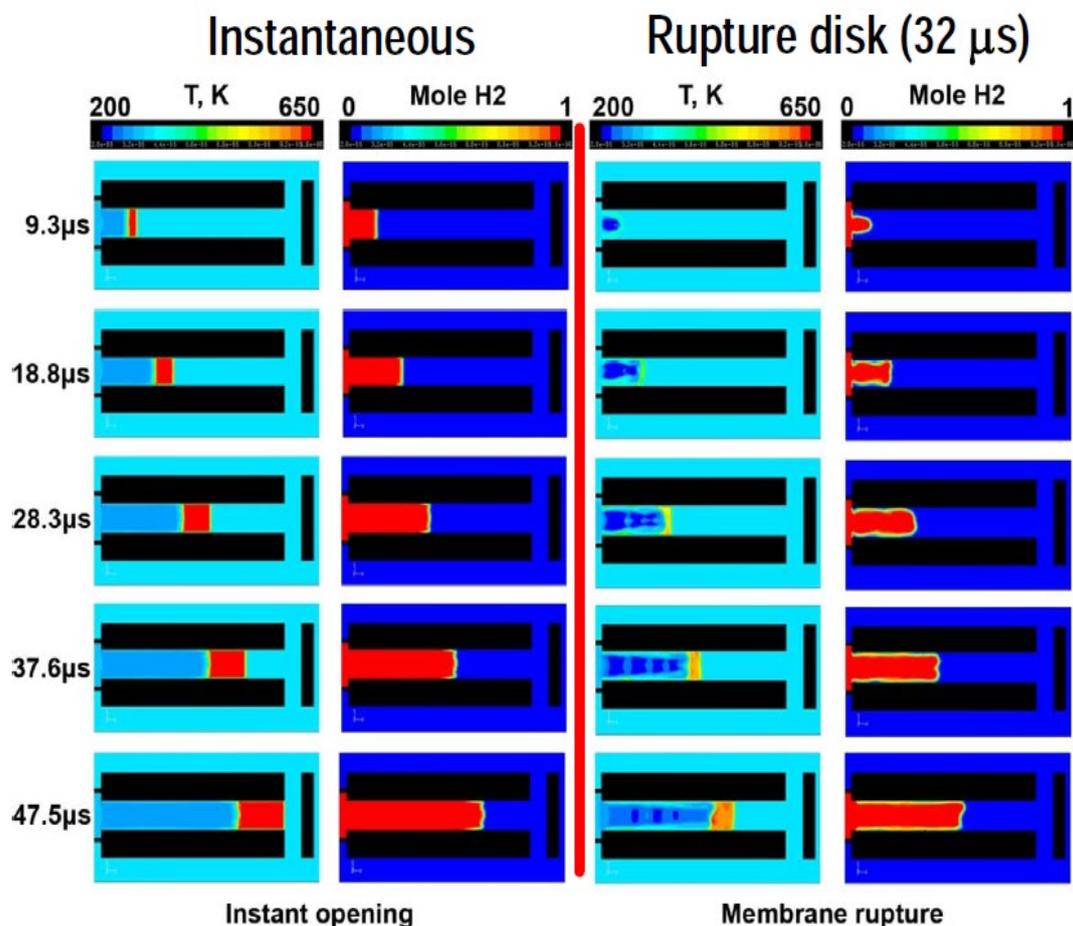


Abbildung 9. Dynamik der Temperatur und des Wasserstoffmolanteils in der Anfangsphase nach einer sofortigen Berstscheibenöffnung (links) und einer trägen zehnstufigen Berstscheibenöffnung (rechts) für den Fall einer Hochdruckkammer mit 1,35 MPa [3].

5.2.3 Übergang zu einem anhaltenden Feuer

In der von Bragin und Molkov [64] durchgeführten Simulationsreihe wurde der Schwerpunkt von der Auflösung der Spontanzündung auf den Übergang von der Zündung innerhalb des Rohrs zur Verbrennung außerhalb des Rohrs in der Atmosphäre verlagert. In dieser Studie wird die Flamme durch den Molanteil der Hydroxylgruppen OH identifiziert. Die Hydroxylkonzentration in Verbindung mit einer hohen Temperatur gilt allgemein als

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Anzeichen für eine stattfindende Verbrennung. Bragin und Molkov [64] identifizierten die sichtbare Flamme anhand des Hydroxyl-Molanteils von mehr als 0,001.

Abbildung 10 zeigt die Dynamik von Temperatur, Geschwindigkeit, Wasserstoff (H_2) und Hydroxyl (OH)-Molfraktionen bei Simulationen der Freisetzung von Hochdruckwasserstoff aus einem Rohr in die freie Atmosphäre [64]. Der für die numerischen Simulationen gewählte Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 9,7 MPa, die Rohrlänge 145 mm und der Rohrdurchmesser 5 mm. Das Sichtfeld wird in allen numerischen Schnappschüssen konstant gehalten, wobei die gezeigte Kanallänge 66,5 mm entspricht und der Bereich außerhalb des Rohrs 148 mm lang und 130 mm breit ist. Alle Schnappschüsse stellen einen 2D-Querschnitt entlang der Rohrachse dar. Die Maximal- und Minimalwerte in jeder Serie wurden festgelegt, um die Beziehung zwischen den Farben und den entsprechenden Parametern in allen Bildern zu fixieren. Die Minimal- und Maximalwerte in jeder Reihe von Bildern wurden auf 0-2400 K für die Temperatur, 0-3000 m/s für die Geschwindigkeit, 0-1 für den Wasserstoffmolanteil und 0,001-0,01 für den Hydroxylmolanteil festgelegt. Wenn Werte außerhalb dieser Grenzen liegen, werden sie entsprechend der Farbe der Grenzen eingefärbt: rot für Werte oberhalb der oberen Grenze und blau für Werte unterhalb der unteren Grenze [3].

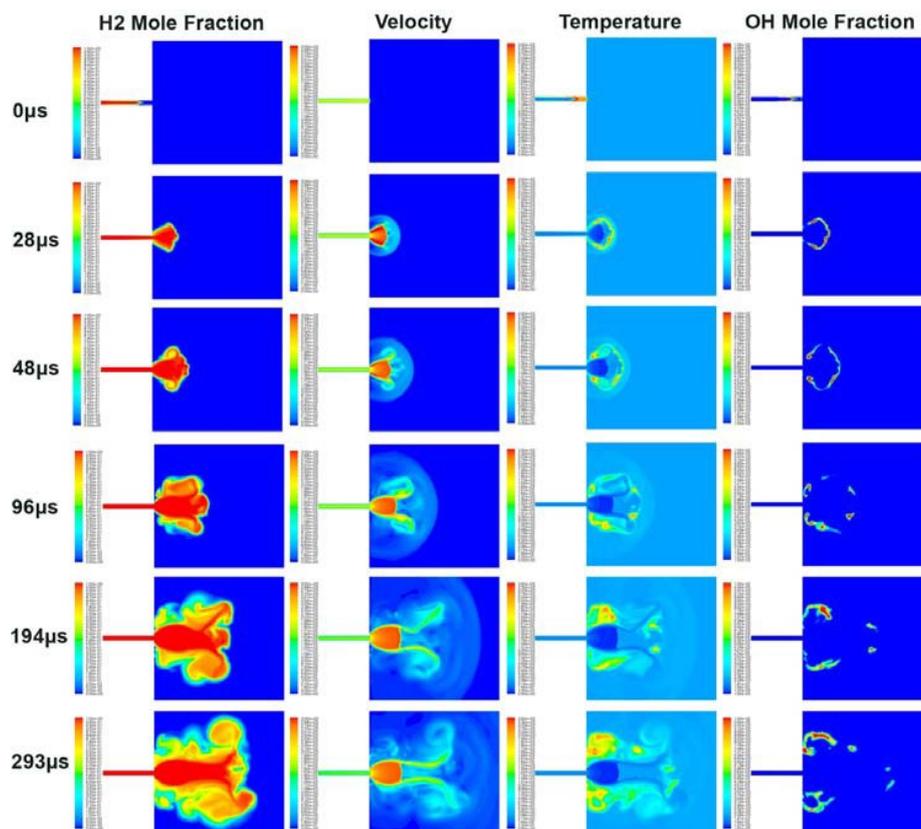


Abbildung 10. Dynamik der Geschwindigkeit, Temperatur und Molanteile von Wasserstoff und Hydroxyl in einem 2D-Schnitt entlang der Rohrachse [64].

Die resultierende Flammenfront ist etwa 7 mm hinter der Stoßwelle vom Ende des Rohrs entfernt. Die Flammenfront ist in der Nähe der Rohrachse etwa 3 mm breit, während sie in der Nähe der Wand bis zu 35 mm lang ist. Die Verbrennung ist in Wandnähe ausgeprägter und

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

weist breitere Bereiche mit hoher Temperatur auf. Das erste Bild in der Zeitreihe entspricht der Zeit von $131,5 \mu\text{s}$ ab dem Zeitpunkt der Öffnung der "Berstscheibe". Um die Interpretation des Übergangsprozesses zu erleichtern, wurde die Referenzzeit zu diesem Zeitpunkt auf $0 \mu\text{s}$ gesetzt (siehe Abbildung 10) [3].

Abbildung 10 zeigt, dass sich die Stoßwelle beim Austritt aus dem Rohr beugt und von einer ebenen in eine halbkugelförmige Form übergeht. Der Schock breitet sich nach außen aus und verliert schnell an Kraft. Ihm folgt die Flammenfront, die durch den expandierenden Wasserstoff angetrieben wird. Sobald der Wasserstoff das Rohr verlässt, beginnt die Expansion, und die Flammenfront folgt der Expansion. Kurz darauf beginnt die Bildung einer Mach-Scheibe (siehe "28 μs "-Rahmen in Abbildung 10), und die Expansion des Wasserstoffs wird zurückgehalten, wodurch sich der Abstand zwischen dem führenden Stoß und der Kontaktfläche vergrößert. Die plötzliche Verlangsamung des Wasserstoffs stimuliert die turbulente Vermischung, und die Kontaktfläche wird turbulent [64].

5.2.4 Wirkung einer Flammentrennung durch Wirbel

Parallel zur Mach-Scheibenbildung bildet sich die äußere Ringströmung am Rand der Mach-Scheibe aus. Aufgrund viskoser Kräfte erzeugt diese Überschall-Ringströmung einen großflächigen Wirbel, der die Strömung zum Rohrausgang zurückdreht. Durch die Wirbelbildung wird das brennende Gas in zwei Teile zerlegt: einen stromabwärts und einen stromaufwärts gelegenen Teil - siehe die Bilder von $48 \mu\text{s}$ in Abbildung 10. Der Molenbruch des OH-Radikals (das als Indikator für die Verbrennungsreaktion dient) und der Vergleich mit den experimentellen Schnappschüssen in Abbildung 11 unten, die einen Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten Schnappschüssen zeigt. Die numerische Flammenausbreitung kann durch vertikale Linien, die im Abstand von 10 mm angeordnet sind, auf die experimentellen Abmessungen bezogen werden. In der Zwischenzeit ist das Stoßfass noch nicht stabilisiert. Der stromaufwärts gelegene Verbrennungsbereich wird von der Wirbelspitze zurückgedrängt ($96 \mu\text{s}$), während der stromabwärts gelegene Verbrennungsbereich in der Nähe der Strahlachse nach außen gedrückt wird. Wenn sich der Wirbel aufrichtet, versiegt die Zufuhr von Wasserstoff in den Rezirkulationsbereich, und die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht die für die Intensivierung der Verbrennung erforderliche Induktionszeit. Es ist zu erkennen, dass die Verbrennung die gasdynamische Entwicklung des Strahls beeinflusst und zu einer nicht achsensymmetrischen Strömung bis zu einem gewissen Grad jenseits der Mach-Scheibe ($194 \mu\text{s}$) führt. Das Schockfass stabilisiert sich um $200 \mu\text{s}$. Der ringförmige Wirbel nimmt an Größe zu und vergrößert den Abstand zur Achse, in der Wasserstoff vorhanden ist. Zum Zeitpunkt des letzten Bildes in Abbildung 10 ($293 \mu\text{s}$) ist die Verbrennung stromabwärts des Wirbels vollständig beendet (keine OH-Radikale), während die Verbrennung stromaufwärts in der Rezirkulationszone fortgesetzt wird.

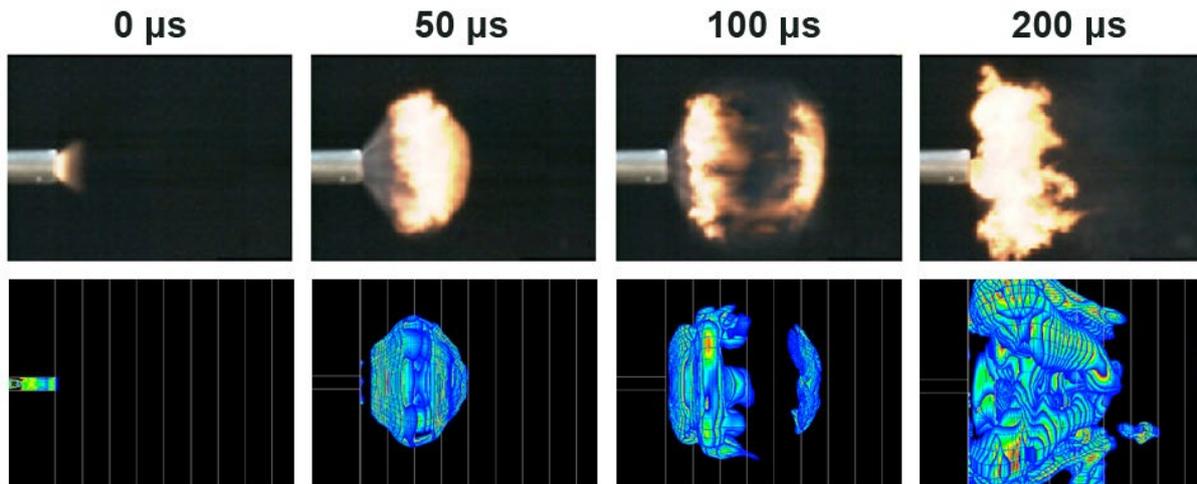


Abbildung 11. Experimentelle Aufnahmen einer Hochgeschwindigkeits-Videokamera (oben) [33] und numerische 3D-Schnappschüsse (unten) [64].

Eine Abfolge von Aufnahmen, die mit einer Hochgeschwindigkeits-Videokamera gemacht wurden und die Flamme zeigen, die aus einem Rohr austritt, in dem es zu einer spontanen Entzündung gekommen ist, wurde von Mogi et al. [33] veröffentlicht und ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Diese Abfolge von Schnappschüssen zeigt die Verbrennung eines spontan entzündeten Wasserstoff-Luft-Gemischs, das nach außen dringt und sich in der Nähe des Rohraustritts stabilisiert. Die Autoren beobachteten, dass die Flamme, sobald sie aus dem Rohr austritt und sich in der Nähe der Düse stabilisiert, als Pilotflamme fungiert und das Strahlfeuer anschließend entzündet/unterhält. Daher kann die numerisch simulierte "Stabilisierung" der Flamme in der Nähe des Rohraustritts [64] als Hinweis auf den Übergang von der Spontanzündung zum anhaltenden Strahlfeuer gewertet werden.

Abbildung 11 zeigt, dass der im Rohr gezündete Strahl bei 0 μs in die Atmosphäre austritt. Sie entwickelt sich zu einem Kokon aus brennendem Gemisch (50 μs). Kurz danach bewirkt der Ringwirbel, der hier nicht zu sehen ist (siehe Abbildung 10), dass der Kokon in einen stromaufwärts und einen stromabwärts gelegenen Verbrennungsbereich aufbricht (100 μs). Während der stromabwärts gelegene Verbrennungsbereich weggeblasen wird, stabilisiert sich der stromaufwärts gelegene Bereich in der Nähe des Rohraustritts (200 μs). Die Größe dieses Bereichs ist in den Simulationen jedoch größer. Dafür gibt es drei mögliche Erklärungen. Erstens die gewählte Grenze für die numerische Darstellung der Flammenfront von 0,001 OH (sie wird oft als 0,01 OH angenommen). Zweitens herrschen im Experiment und in den Simulationen unterschiedliche Bedingungen für den Lufteintrag. So wurden die Simulationen der Wasserstofffreisetzung nicht für ein Rohr mit 5 mm Innendurchmesser und 4 mm Wandstärke durchgeführt, sondern für einen Kanal von 5 mm in einer Wand mit "unendlichen" Abmessungen. Der dritte Grund für die Abweichung in der Größe der stabilisierten Flamme könnte die Benetzung der Innenfläche des Rohrs zwischen der Berstscheibe und dem Austritt in die Atmosphäre durch die wässrige Na₂CO₃-Lösung (1 %) sein³, um die Sichtbarkeit der

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Flamme zu ermöglichen. Diese Lösung könnte die Wärmeübertragung und die Chemie der Wasserstoffverbrennung beeinträchtigt haben und die sichtbare Flammengröße verringern [3].

In Anlehnung an die experimentellen Beobachtungen und numerischen Simulationen wird angenommen, dass der Übergang zur anhaltenden Strahlflamme weitgehend von der anfänglichen Strahlbildungsphase abhängt, in der sich entwickelnde ringförmige Wirbel das brennende Gemisch stromaufwärts in die Rezirkulationszone drücken. Sobald sich die Flamme in der Nähe des Rohrausgangs stabilisiert hat, kann sie als Pilotflamme für das spätere Strahlfeuer dienen [3].

5.3 Spontane Zündung in einem T-förmigen PRD

5.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Geometrie des Versuchsaufbaus, einschließlich eines T-förmigen Kanals, der einen PRD nachahmt, wurde von Golub et al. [35] übernommen und ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Hochdrucksystem besteht aus einem 210 mm langen Rohr mit einem Innendurchmesser (ID) von 16 mm, gefolgt von einem 280 mm langen Rohr mit einem ID = 10 mm, an dessen Ende sich eine flache Berstscheibe aus Kupfer oder Aluminium mit versagensfreundlichen Einschnitten befindet, gefolgt von einer PRD-Attrappe (T-förmiger Kanal), die zur Atmosphäre hin offen ist.

Der PRD hat einen 48 mm langen axialen Kanal mit einem Innendurchmesser von 6,5 mm und einem flachen Ende sowie zwei radiale Kanäle auf gegenüberliegenden Seiten des axialen Kanals zur Entlüftung von Wasserstoff in die Atmosphäre. Jeder Radialkanal hat eine Länge von 6,25 mm und einen Innendurchmesser von 4 mm (der Abstand zwischen dem mit der Atmosphäre verbundenen Ende des einen und dem Ende des anderen Radialkanals beträgt 19 mm). Die radialen Kanäle sind mit der Endwand des axialen Kanals bündig und so angeordnet, dass der Rand jedes radialen Kanals die flache Endwand des axialen Kanals tangiert. Die Öffnung der Berstscheibe wurde von Golub et al. [35] auf etwa zehn Mikrosekunden geschätzt, wodurch die Bedingungen für eine bessere Vermischung des Wasserstoffs mit der Luft während der Öffnung im Vergleich zu einer unrealistischen sofortigen Öffnung geschaffen werden. Zur Registrierung der Spontanzündung wurde ein Lichtsensor entlang der Achse der radialen Kanäle des PRD installiert. Die Temperatur hinter der von der flachen Stirnwand reflektierten Stoßwelle wurde von den Autoren als mehr als doppelt so hoch wie die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle geschätzt. Golub et al. [35] stellten fest, dass der Lichtsensor kein Signal aufzeichnete, wenn der Anfangsdruck in einer Hochdruckkammer 1,2 MPa nicht überstieg, und dass die Zündung registriert wurde, wenn der Druck 2,9 MPa betrug.

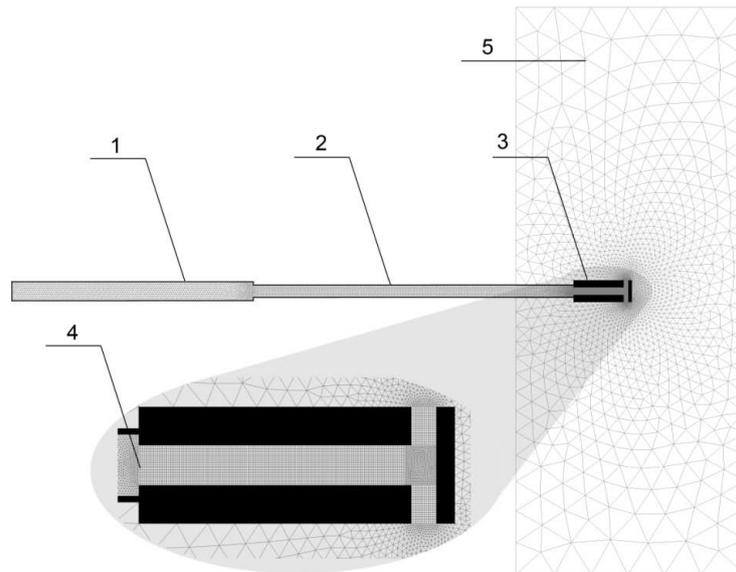


Abbildung 12. Geometrie und Berechnungsgebiet: 1 und 2 - Hochdruckrohre, 3 - ein PRD-Muster (T-förmiger Kanal), 4 - Berstscheibe, 5 - externes Berechnungsgebiet.

5.3.2 Wirkung eines Speicherdrucks

5.3.2.1 Simulationsergebnisse für 1,35 MPa (keine Selbstentzündung)

Abbildung 13 zeigt ein Strömungsmuster und gibt einen Einblick in den Prozess der Wasserstofffreisetzung aus einem Speicher mit einem Druck von 1,35 MPa durch einen T-förmigen Kanal, der eine PRD-Vorrichtung nachahmt, bei der keine Zündung beobachtet wurde. Der erste Schnappschuss mit der Bezeichnung "60 μ s" zeigt eine Kontaktfläche zwischen Wasserstoff bei nahezu Raumtemperatur (in hellblauer Farbe) und der durch die Druckwelle erhitzten Luft (in grün-gelb) innerhalb des horizontalen axialen Kanals. Die Kontaktfläche befindet sich zu diesem Zeitpunkt innerhalb des axialen Kanals und ist durch die Rayleigh-Taylor-Instabilität gestört. In der Nähe des flachen Endes des axialen Kanals befindet sich ein Luftvolumen, das durch den reflektierten Stoß (in roter Farbe) weiter aufgeheizt wird. Im nächsten Schnappschuss '63 μ s' sind neue Bereiche der erhitzten Luft (in rot) in radialen Kanälen zu sehen, zusammen mit dem zunehmenden Volumen der heißen Luft am axialen Kanalende. Diese neuen Bereiche sind wahrscheinlich auf die zweite Reflexion an einer Wand des radialen Kanals zurückzuführen, die dem flachen Ende des axialen Kanals gegenüber liegt. Zum Zeitpunkt von 67 μ s beginnt "kalter" Wasserstoff aus dem axialen Kanal auszutreten und entlang einer Seite des radialen Kanals zu fließen. Die Temperatur der heißen Luft vor dem Wasserstoff wird gesenkt (siehe die Schnappschüsse von '67 μ s' bis '77 μ s'). Die Temperatur der erwärmten Luft fällt ab, wenn die heiße Luft den radialen Kanal in Richtung Atmosphäre verlässt. Der reflektierte Stoß ist bei einem Speicherdruck von 1,35 MPa schwach, und die heiße Luft, die der reflektierten Druckwelle folgt, kann nicht in den axialen Kanal eindringen (nur in geringem Umfang an der axialen Kanalachse). Zum Zeitpunkt von 77 μ s beginnt der Wasserstoff in die Atmosphäre zu entweichen, und seine Temperatur sinkt während dieser Ausdehnung weiter ab (dunkelblaue Farbe) [12].

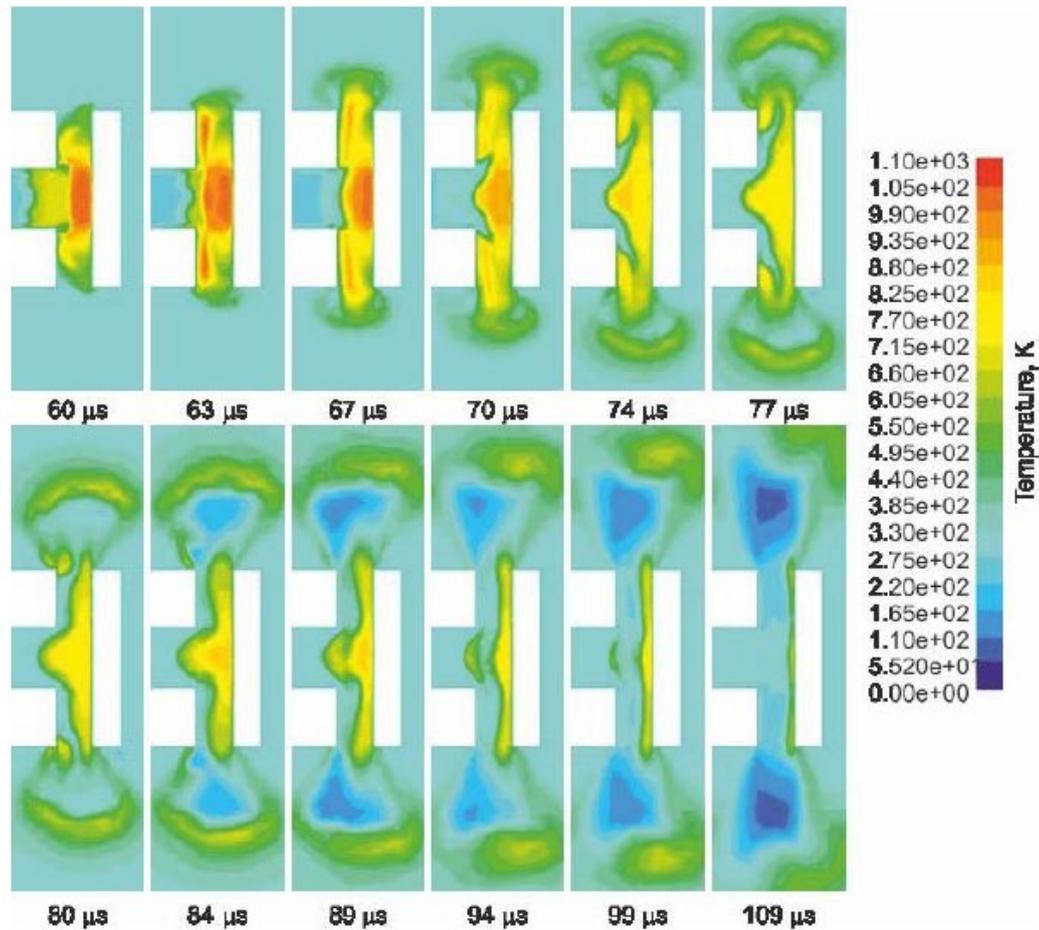


Abbildung 13. Temperaturdynamik einer Wasserstofffreisetzung in den T-förmigen Kanal bei einem Speicherdruck von 1,35 MPa - keine Zündung (gelb - durch die Schockwelle erwärmte Luft; rot - durch die reflektierte Schockwelle erwärmte Luft; hellblau im Rohr - strömender Wasserstoff; dunkelblau - bei der Expansion in die Atmosphäre abgekühlter Wasserstoff) [12].

5.3.2.2 Simulationsergebnisse für 2,9 MPa (Zündung) und für 2,43 MPa

Die Profile der Temperatur und des Hydroxyl-Molanteils im axialen Querschnitt für den Fall mit einem Anfangsdruck von 2,9 MPa in der Hochdruckkammer sind in Abbildung 14 dargestellt. Abbildung 15 zeigt außerdem die Temperatur- und Hydroxyl-Molenbruchprofile im axialen Querschnitt für den Fall mit einem anfänglichen Wasserstoffdruck von 2,43 MPa in der Hochdruckkammer.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

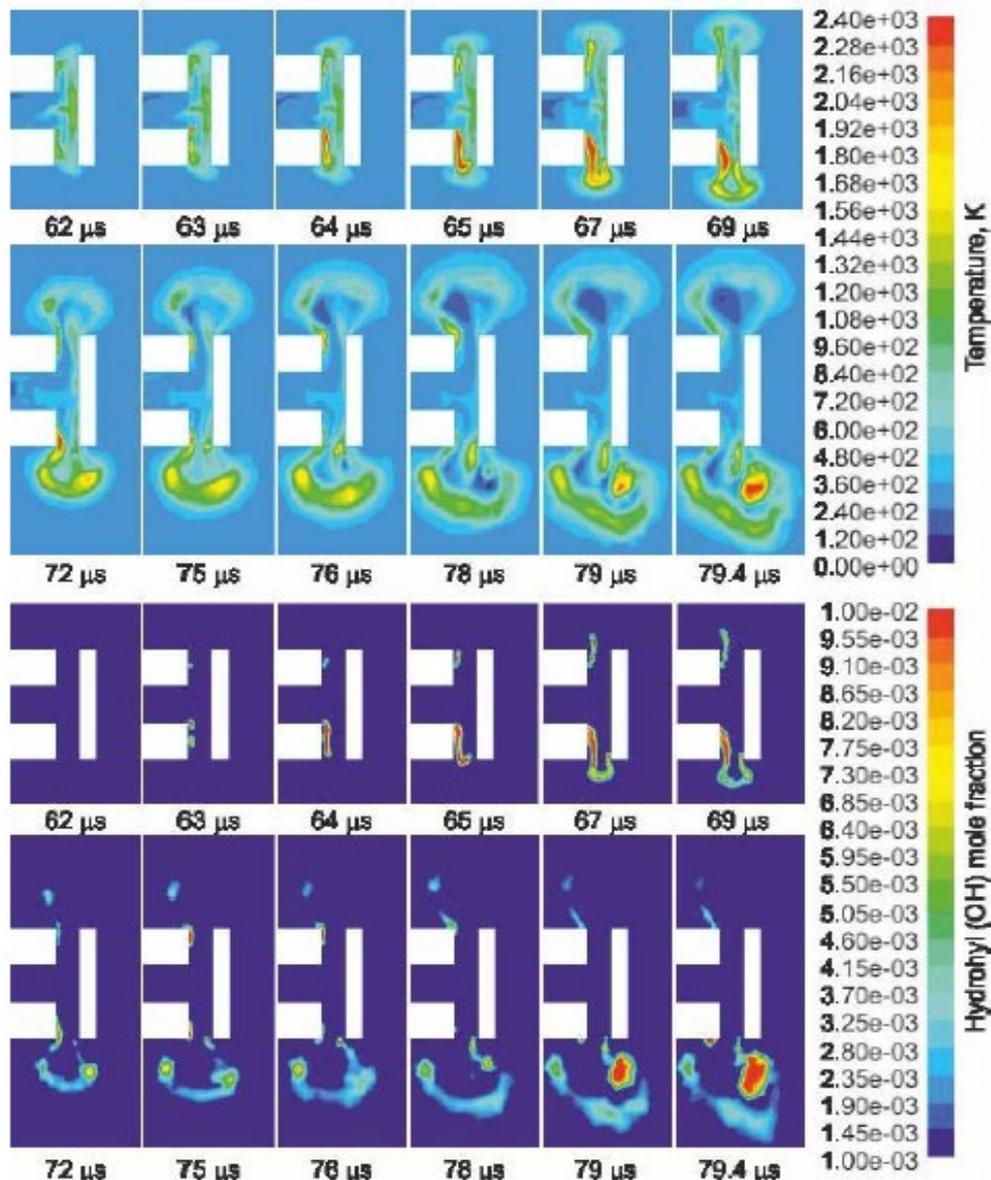


Abbildung 14. Temperatur (oben) und Hydroxyl-Molanteil (unten) für 2,9 MPa Wasserstoffspeicherdruck.

In der Anfangsphase der Wasserstofffreisetzung wird die höchste Temperatur an der Stelle der führenden Stoßreflexion am flachen Ende des axialen Kanals erreicht, siehe Schnappschüsse für 62 μs und 63 μs in Abbildung 14. Es ist jedoch klar, dass die Zündung an dieser Stelle nicht möglich ist, da in diesem Bereich noch kein Wasserstoff zugeführt wird. Sobald sich der Wasserstoffstrom um die Kante vom axialen Kanal in die radialen Kanäle beugt, beginnt er sich mit der durch die Stöße erhitzten Luft zu vermischen. Dadurch werden die für die Zündung des Wasserstoff-Luft-Gemischs erforderlichen "Feuerdreieck"-Bedingungen (d. h. Brennstoff-Oxidator-Hochtemperatur) geschaffen. Es ist zu erkennen, dass die chemische Reaktion sowohl bei 2,9 MPa (Abbildung 14) als auch bei 2,43 MPa (Abbildung 15) Speicherdruck im Radialkanal an einer Stelle nahe der stromaufwärts gelegenen Wand eingeleitet wird, was durch einen von Null abweichenden Hydroxyl-Molenbruch angezeigt wird, der ab 63 μs bzw. 67 μs zu wachsen beginnt.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

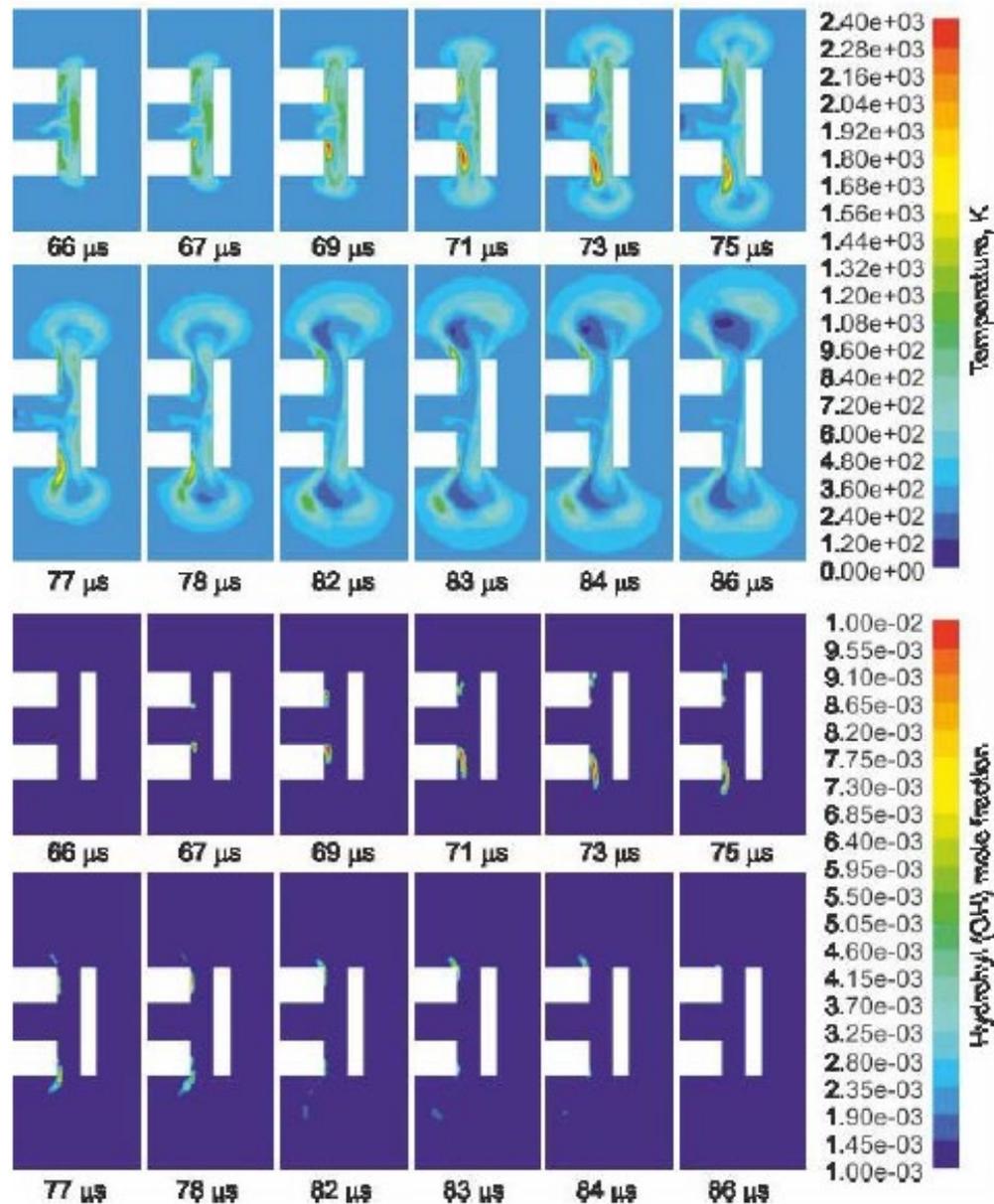


Abbildung 15. Temperatur (oben) und Hydroxyl-Molanteil (unten) für 2,43 MPa Wasserstoffspeicherdruck.

Große Hochtemperaturbereiche sind bei einem Speicherdruck von 2,9 MPa (Abbildung 14) im Vergleich zu einem Druck von 2,43 MPa (Abbildung 15) zu beobachten. Der Unterschied wird deutlich, wenn das brennende Gemisch nach außen gedrückt wird. Bei einem Druck von 2,9 MPa bildet sich außerhalb des PRD ein halbkugelförmiger Kokon aus einem bis zu kritischen Bedingungen erhitzten, brennbaren Wasserstoff-Luft-Gemisch, dem der expandierende Wasserstoff folgt. Die Verbrennung wird an mehreren Stellen innerhalb des Kokons eingeleitet (wie in den Momentaufnahmen der Temperatur und des OH-Molanteils bei 79 µs angegeben). Die Wasserstoffkonzentration an diesen Stellen außerhalb der PRD liegt kurz vor der Zündung im Bereich zwischen 29 und 36 Vol.-% (nicht in der Abbildung dargestellt). Daraus lässt sich schließen, dass die Zündung durch den Diffusionsmechanismus in den reaktionsfreudigsten nahezu stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischen erfolgt [12].

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

Bei einem Speicherdruck von 2,43 MPa (Abbildung 15) ist die Verbrennung im Vergleich zu einem Druck von 2,9 MPa eher schwach, und das reagierende Gemisch wird vom angrenzenden Wasserstoffstrom mitgerissen, was zu einer Verlängerung der Verbrennungsbereiche führt. Nach dem Austritt aus den radialen Kanälen des PRD dehnt sich der Strom aus und die Hochtemperaturbereiche verschwinden, wodurch die Reaktion und die OH-Konzentration beendet werden, einschließlich der kühlenden Wirkung des sich ausdehnenden reinen Wasserstoffstrahls auf das brennbare Gemisch [12]. Der gesamte Prozess vom Beginn der Verbrennung bis zur Selbstauslöschung (d. h. Verschwinden der Hochtemperatur- und OH-Molfraktionsbereiche, Abbildung 15) dauert etwas länger als 10 μ s. Diese Zeit reicht aus, um die chemische Reaktion mit einem Lichtsensor in den Experimenten zu registrieren. Dies erklärt die Unsicherheit bei der Interpretation der experimentellen Beobachtungen von Golub et al. [35]. In der Tat ist die Verbrennung bei einem Druck von 2,9 MPa recht ausgeprägt, aber bei einem Druck von 2,43 MPa ist der Punkt der Selbstentzündung schwach und verschwindet aufgrund der Selbstauslöschung. Die Lichtsensoren registrierten jedoch weiterhin ein Signal während der Selbstzündung. In voller Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bestätigten die Simulationen also die Selbstentzündung bei einem Speicherdruck von 2,43 MPa (der nicht aufrechterhalten wird) [12].

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen, dass der Prozess asymmetrisch verläuft, d. h. die Zündung im oberen Radialkanal ist schwächer als im unteren Kanal. Bei einem Druck von 2,9 MPa überlebt die Zündung die Ausdehnung nur im unteren Radialkanal, während der obere Teil erloschen ist. Dies ist auf die asymmetrische Öffnung der Berstscheibe in den Simulationen zurückzuführen. Die Ergebnisse unterstützen die frühere Schlussfolgerung über die Empfindlichkeit der Spontanzündung gegenüber dem Berstscheibenbruchprozess, der zusammen mit den Auswirkungen anderer Faktoren wie der Luftfeuchtigkeit usw. weiter untersucht werden sollte. [12]. Ausführlichere Informationen über die Spontanzündung in einem T-förmigen PRD finden sich in [3].

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 [65]:

- 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 [66].

6.2 Verhinderung der elektrostatischen Funkenbildung

Wasserstoff gehört zu den brennbaren Gasen der Gruppe IIC. Das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung [67] beschränkt die Breite von schmalen Materialien (Rohre, Kabelummantelungen usw.) in Abhängigkeit von den Zonen und Gaskategorien, die in Tabelle 2 aufgeführt 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

CENELEC 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 [12]. 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 [12].

Verschiedene Richtlinien wie [68] und [69] beschreiben die Methoden zur Verhinderung von Ladungserzeugung und -akkumulation sowie elektrostatischer Entladung, wie sie von ATEX [70] 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 und 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 [70] 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 Atmosphärendruck, die in [Tabelle 4 \[71\]](#) 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 [66]. 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, [66]:

- 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 [66]:

- 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. Blanchard, DC (1963). Electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea. *Progress in Oceanography*. Vol. 1, pp. 71–202.
5. Pratt, TH (1993). Electrostatic ignitions in enriched oxygen atmospheres: a case history. *Process Safety Progress*. Vol. 12, pp. 203-205.
6. Metzler, AJ (1952). Minimum ignition energies of six pure hydrocarbon fuels. NACA Report RM E52 F27.
7. Potter, AE (1960). Flame quenching. *Progress in Combustion Science and Technology*. Vol. 1, pp. 145–181.
8. Cassutt, L, Biron, D and Vonnegut B (1962). Electrostatic hazards associated with the transfer and storage of liquid hydrogen. *Advances in Cryogenic Engineering*. Vol. 7, pp. 327–35.
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. Gibson, N and Harper, DJ (1988). Parameters for assessing electrostatic risk from non-conductors - a discussion. *Journal of Electrostatics*. Vol. 21, pp. 27–36.
11. Ackroyd, GP and Newton, SG (2003). An investigation of the electrostatic ignition risks associated with a plastic coated metal. *Journal of Electrostatics*. Vol. 59, pp. 143–51.
12. 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].
13. Cross, S and Jean, A (1987). *Electrostatics principles, problems and applications*. Bristol: Adam Hilger.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

14. Bulewicz, EM, et al. (1977). Zapłon mieszaniny wodorowo-tlenowej od gorącej powierzchni [The ignition of hydrogen–oxygen mixtures from a hot surface]. *Archiwum Termodynamiki i Spalania*. Vol. 8(1), pp. 85–93.
15. Ungut, A and James, H (2001). Autoignition of gaseous fuel-air mixtures near a hot surface. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*. Vol. 148, pp. 487–502.
16. Pan, L, Fisher, SA, Jayanti, S and Hewitt, GF (1995). Measurement and prediction of temperature rise following sudden compression in a high-pressure pipeline. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. Vol. 73 (Part B), pp. 18–20.
17. Cain, TM (1997). Autoignition of hydrogen at high pressure. *Combustion and Flame*. Vol. 111, pp. 124–32.
18. Bond, J (1991). *Sources of ignition: flammability characteristics of chemicals and products*. Oxford: Butterworth Heinemann.
19. Reider, R, Otway, HJ and Knight HT (1965). An unconfined large volume hydrogen/air explosion. *Pyrodynamics*. Vol. 2, pp. 249-261.
20. 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.
21. 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.
22. Michels, A, de Graaf, W and Wolkers GJ (1963). Thermodynamic properties of hydrogen and deuterium between 175°C and 150°C and at pressures up to 2500 atmospheres (Part A). *Applied Science Research*. Vol. 12, pp. 9–32.
23. 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.
24. 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.
25. 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].
26. 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

27. 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].
28. 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.
29. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY and Homer, CJ (2007). Spontaneous ignition of pressurized releases of hydrogen and natural gas into air. Combustion Science and Technology. Vol. 179, pp. 663-694.
30. Golub, VV, Baklanov, DI, Bazhenova, TV, Bragin, MV, Golovastov, SV, Ivanov, MF and Volodin, VV (2007). Hydrogen auto-ignition during accidental or technical opening of high pressure tank. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol. 20(4-6), pp. 439-446.
31. Golub, VV, Baklanov, DI, Golovastov, SV, Ivanov, MF, Laskin, IN, Saveliev, AS, Semin, NV and Volodin, VV (2008). Mechanisms of high-pressure hydrogen gas self-ignition in tubes. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol. 21(2), pp. 185-198.
32. Pinto, D, Aizawa, K, Liu, YF, Sato, H, Hayashi, AK and Tsuboi, N (2007). Auto-ignition of high pressure hydrogen release. Proceedings of the 21st International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 23-27 July 2007, Poitiers, France.
33. Mogi, T, Kim, D, Shiina, H and Horiguchi, S (2008). Self-ignition and explosion during discharge of high-pressure hydrogen. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol. 21(2), pp. 199-204.
34. Bazhenova, TV, Bragin, MV, Golub, VV and Ivanov, MF (2006). Self-ignition of a fuel gas upon pulsed efflux into an oxidative medium. Technical Physics Letters. Vol. 32(3), pp. 269-271.
35. Golub, VV, Volodin, VV, Baklanov, DI, Golovastov, SV and Lenkevich, DA (2010). In: Physics of Extreme States of Matter, ISBN 978-5-901675-96-0, Chernogolovka, 2010, pp.110-113.
36. Mogi T, Wada Y, Ogata Y, Hayashi AK (2009). Self-ignition and flame propagation of high-pressure hydrogen jet during sudden discharge from a pipe. Int J Hydrogen Energy 34:5810-5816.
37. Lee HJ, Kim YR, Kim S-H, Jeung I-S (2011). Experimental investigation on the self-ignition of pressurized hydrogen released by the failure of a rupture disk through tubes. Proc Combust Inst 33:2351-2358.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

38. Kitabayashi N, Wada Y, Mogi T, Saburi T, Hayashi AK (2013). Experimental study on high pressure hydrogen jets coming out of tubes of 0.1e4.2 m in length. *Int J Hydrogen Energy* 38:8100-8107.
39. Golovastov S, Bocharnikov V (2012). The influence of diaphragm rupture rate on spontaneous self-ignition of pressurized hydrogen: experimental investigation. *Int J Hydrogen Energy* 37:10956-10962.
40. Kaneko W, Ishii K (2016). Effects of diaphragm rupturing conditions on self-ignition of high-pressure hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 41:10969-10975.
41. Duan Q, Xiao H, Gao W, Gong L, Sun J (2016). Experimental investigation of spontaneous ignition and flame propagation at pressurized hydrogen release through tubes with varying cross-section. *J Hazard Mater* 320:18-26.
42. Gong L, Duan Q, Sun Q, Jin K, Sun J (2017). Effects of the geometry of downstream pipes with different angles on the shock ignition of high-pressure hydrogen during its sudden expansion. *Int J Hydrogen Energy* 42:8382-8391.
43. Gong L, Duan Q, Jiang L, Jin K, Sun J (2016). Experimental study on flow characteristics and spontaneous ignition produced by pressurized hydrogen release through an Omega-shaped tube into atmosphere. *Fuel* 184:770-779.
44. Gong L, Duan Q, Liu J, Li M, Jin K, Sun J (2019). Effect of burst disk parameters on the release of high-pressure hydrogen. *Fuel* 235:485-494.
45. Duan Q, Xiao H, Gong L, Jin K, Gao W, Chai H, et al (2018). Experimental study on spontaneous ignition and subsequent flame development caused by high-pressure hydrogen release: coupled effects of tube dimensions and burst pressure. *Fire Saf J* 97:44-53.
46. Kim YR, Lee HJ, Kim S, Jeung I-S (2013). A flow visualization study on self-ignition of high pressure hydrogen gas released into a tube. *Proc Combust Inst* 34:2057-2064.
47. Yamashita K, Saburi T, Wada Y, Asahara M, Mogi T, Hayashi AK (2017). Visualization of spontaneous ignition under controlled burst pressure. *Int J Hydrogen Energy* 42:7755-7760.
48. Wen JX, Xu BP, Tam VHY (2009). Numerical study on spontaneous ignition of pressurized hydrogen release through a length of tube. *Combust Flame* 156:2173-2189.
49. Xu BP, Wen JX (2014). The effect of tube internal geometry on the propensity to spontaneous ignition in pressurized hydrogen release. *Int J Hydrogen Energy* 39:20503-20508.
50. Xu BP, Wen JX, Tam VHY (2011). The effect of an obstacle plate on the spontaneous ignition in pressurized hydrogen release: a numerical study. *Int J Hydrogen Energy* 36:2637-2644.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

51. Bragin MV, Molkov VV (2011). Physics of spontaneous ignition of high-pressure hydrogen release and transition to jet fire. *Int J Hydrogen Energy* 36:2589-2596.
52. Bragin M, Makarov D, Molkov V (2013). Pressure limit of hydrogen spontaneous ignition in a T-shaped channel. *Int J Hydrogen Energy* 38:8039-8052.
53. Terashima H, Koshi M, Miwada C, Mogi T, Dobashi R (2014). Effects of initial diaphragm shape on spontaneous ignition of high pressure hydrogen in a two-dimensional duct. *Int J Hydrogen Energy* 39:6013-6023.
54. Lee BJ, Jeung I-S (2009). Numerical study of spontaneous ignition of pressurized hydrogen released by the failure of a rupture disk into a tube. *Int J Hydrogen Energy* 34:8763-8769.
55. Lee HJ, Park JH, Kim SD, Kim S, Jeung I-S (2015). Numerical study on the spontaneous-ignition features of high-pressure hydrogen released through a tube with burst conditions. *Proc Combust Inst* 35:2173-2780.
56. Yamada E, Kitabayashi N, Hayashi AK, Tsuboi N (2011). Mechanism of high-pressure hydrogen auto-ignition when spouting into air. *Int J Hydrogen Energy* 36:2560-2566.
57. Yamada E, Watanabe S, Hayashi AK, Tsuboi N (2009). Numerical analysis on auto-ignition of a high pressure hydrogen jet spouting from a tube. *Proc Combust Inst* 32:2363-2369.
58. Rudy W, Dabkowski A, Teodorczyk A (2014). Experimental and numerical study on spontaneous ignition of hydrogen and hydrogen-methane jets in air. *Int J Hydrogen Energy* 39:20388-20395.
59. Rudy W, Teodorczyk A, Wen J (2017). Self-ignition of hydrogen-nitrogen mixtures during high-pressure release into air. *Int J Hydrogen Energy* 42:7340-7352.
60. Golovastov SV, Bocharnikov VM, SamoiloVA AA (2016). Experimental investigation of influence of methane additions on spontaneous self-ignition of pulsed jet of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 41:13322-13328.
61. Gong L, Duan Q, Liu J, Li M, Li P, Jin K, Sun J (2018). Spontaneous ignition of high-pressure hydrogen during its sudden release into hydrogen/air mixtures. *Int J Hydrogen Energy* 43:23558-23567.
62. Bragin, MV and Molkov, VV (2011). Physics of spontaneous ignition of high-pressure hydrogen release and transition to jet fire. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 36(3), pp. 2589-2596.
63. Bragin, MV, Makarov, DV and Molkov, VV (2011). Proceedings of the 4th International Conference on Hydrogen Safety, 12-14 September 2011, San Francisco, USA.

Lektion 8: Zündquellen und Zündvermeidung

64. Bragin, M and Molkov, V (2009). Physics of spontaneous ignition of high-pressure hydrogen release and transition to jet fire, *Proceedings of the 3rd International Conference on Hydrogen Safety*, 16-18 September 2009, Ajaccio, France.
65. 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].
66. Saffers, JB (2010). Principles of hydrogen safety engineering. PhD thesis. University of Ulster.
67. CENELEC (2003). Electrostatics – Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity, PD CLC/TR 50404:2003.
68. NFPA (2000). Recommended Practice on Static Electricity. 77.
69. British Standards Institution. Electrostatics (2003). Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity. PD CLC/TR 50404: 2003.
70. 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).
71. IEC, Electrical apparatus for explosive gas atmospheres – Part 0: General requirements. EN60079-0 (2006).