

Wasserstoff Sicherheitsthemen

Dr.-Ing. Thomas Jordan

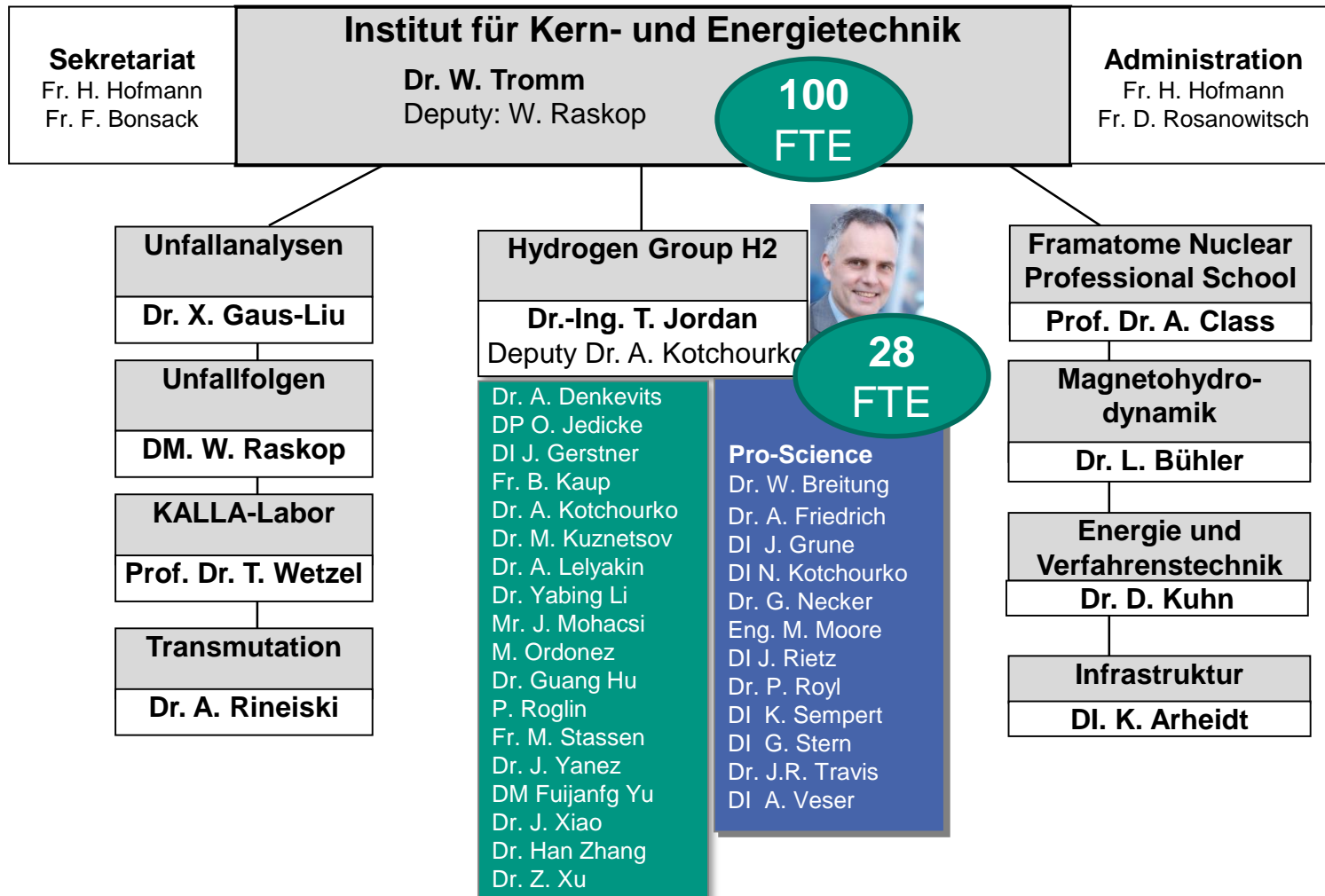
Storage and Cross-linked Infrastructure



- Gruppe Wasserstoff
- Einführung Wasserstoffsicherheit inklusive
Myth Busting
- Ausgewählte Arbeiten zur Wasserstoffsicherheit
- Zusammenfassung

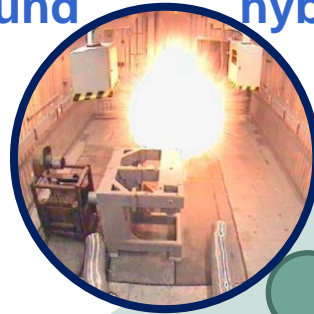
- Gruppe Wasserstoff
- Einführung Wasserstoffsicherheit inklusive
Myth Busting
- Ausgewählte Arbeiten zur Wasserstoffsicherheit
- Zusammenfassung

IKET - Gruppe Wasserstoff

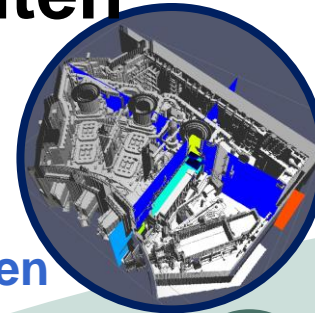


Spektrum der Forschungsarbeiten

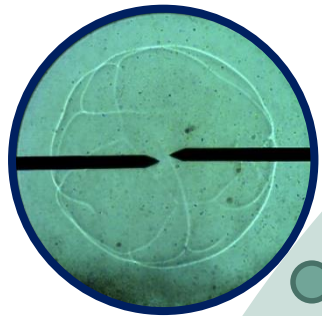
von
fundamentalen Untersuchungen
des Mischungs- und Brennverhaltens ...
bis zu integralen Sicherheitsuntersuchungen
von Gasen und hybriden Mischungen



Flexible Test Cells



Experimentals & Numerical Simulation for Risk Assessment

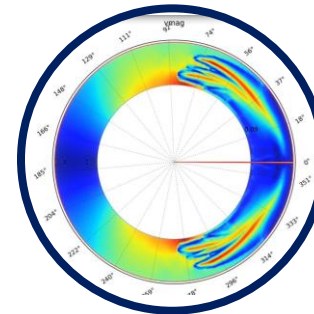


Explosion bombs

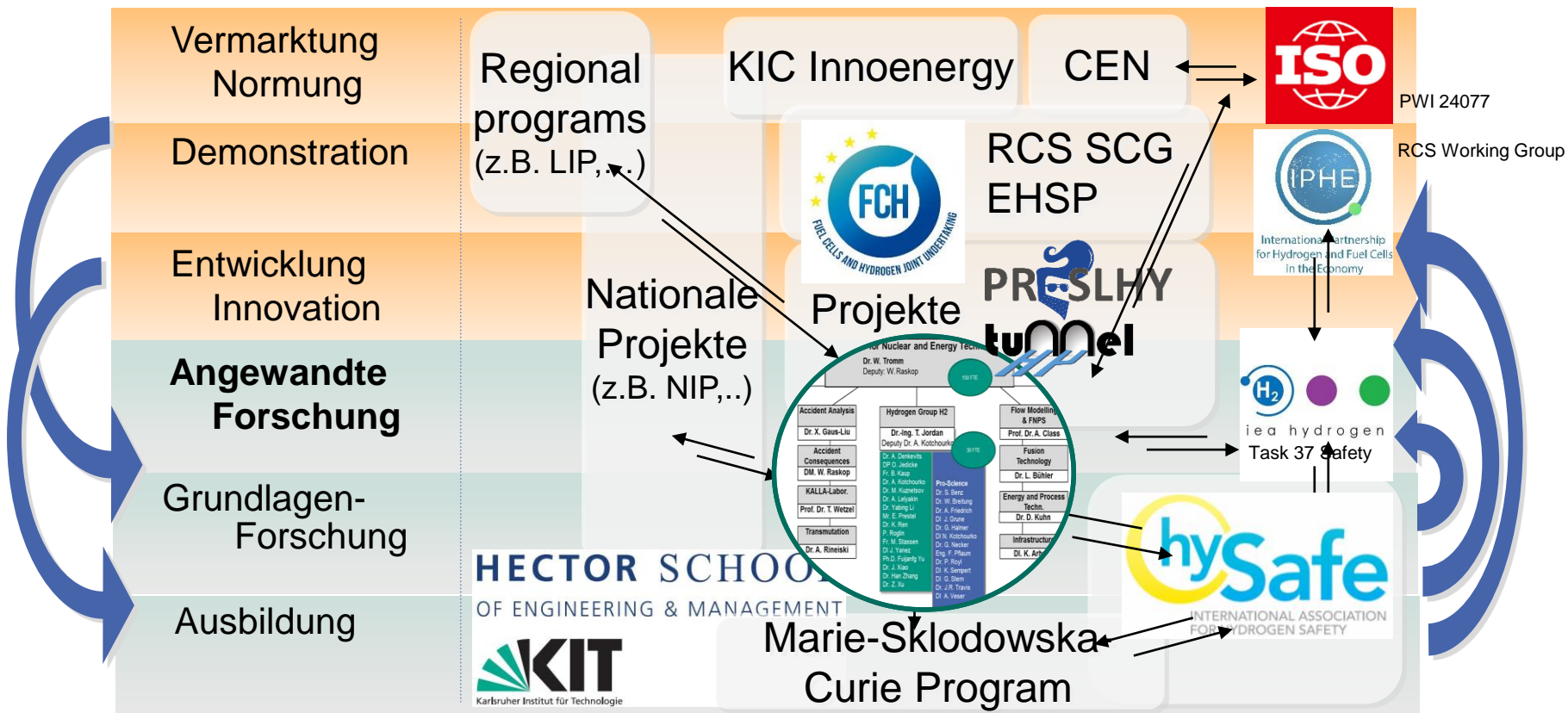
Combustion and Shock Tubes



Combustion Transients in Complex Geometries

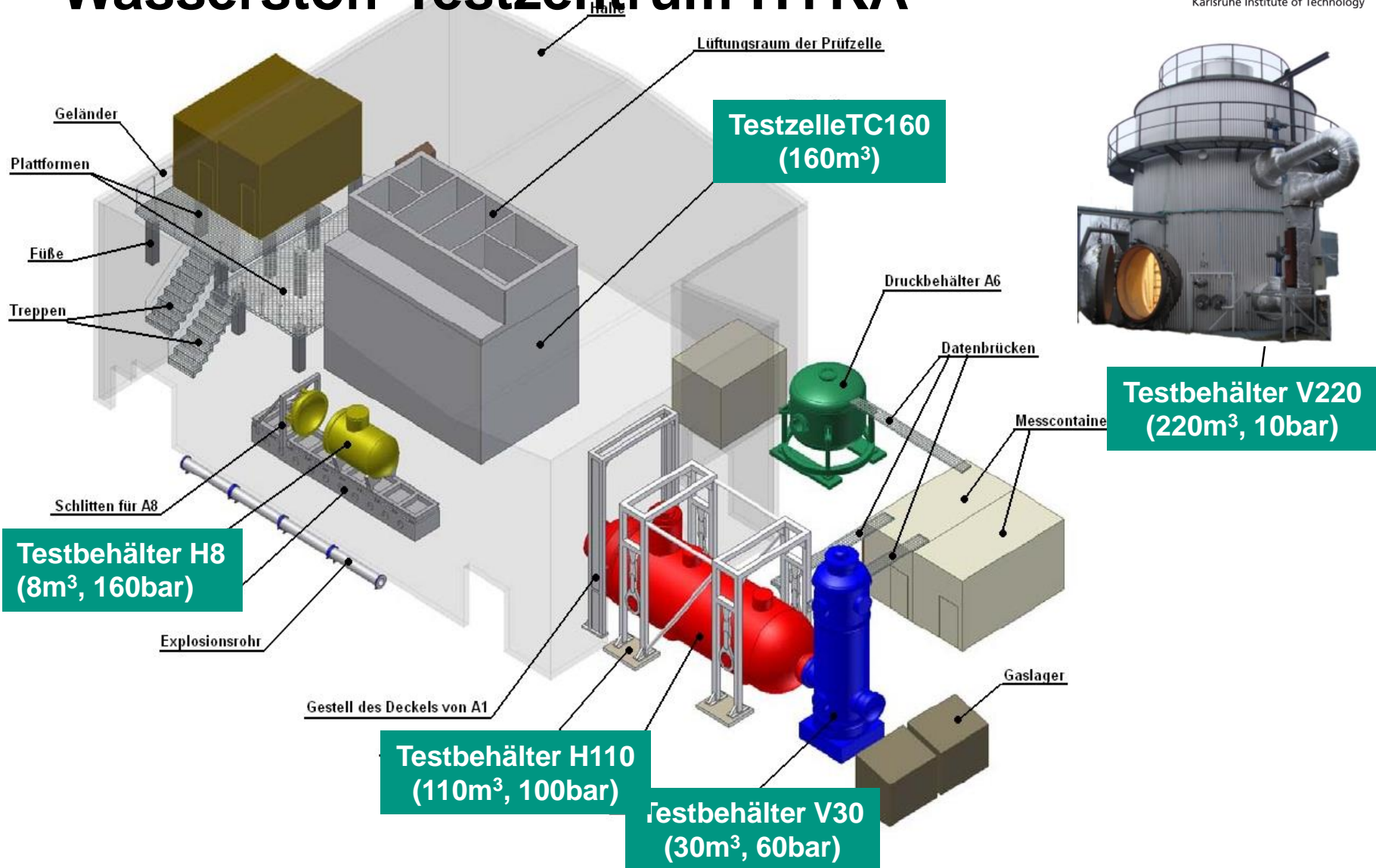


Vernetzung



Regional → National → Europäisch → Global

Wasserstoff-Testzentrum HYKA



GASFLOW-MPI

Simulation mehrstoffige, mehrphasige, kompressible Strömungen

GASFLOW ist hochgradig **verifizierte** und **validierte 3D CFD Software**

Geeignet für verlässliche Vorhersagen von Strömungen von Gasen und Partikelströmungen

Effiziente Lösung der **Navier-Stokes-Gleichungen**

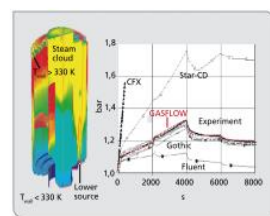

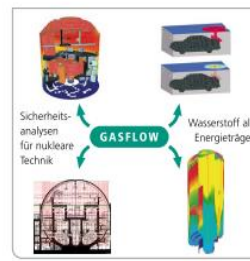
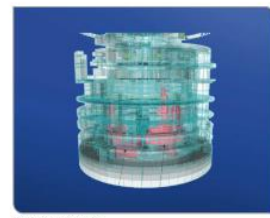

- auf kartesischen oder zylindrischen Gittern
- in **komplexen, mehrfach verbundenen Geometrien**
- **Wärmetransport** durch Konvektion, Leitung, Strahlung
- Algebraische, k-e, k-w, **LES Turbulenzmodelle**

Spezielle Modelle zur Berücksichtigung von **Risikominderungs-Maßnahmen**

- Inertisierung und Ventilierung
- Passive Autokatalytische Rekombinatoren
- Zünder
- Wassersprays

Effizientes Preprocessing durch CAD Import und Schnittstellen zu den meisten Postprozessoren

Implementierung in Fortran 90 auf Linux basierten Compute-Servern und auf diversen Mainframes

| | | |
|---|--|---|
| <p>GASFLOW</p> <p>GASFLOW ist eine hoch zuverlässige 3D-CFD-Software zur Simulation von Gas- und Staubverteilungen.</p> <p>Löst 3D-kompressible Navier-Stokes-Gleichungen</p> <ul style="list-style-type: none"> • kartesisches oder zylindrisches Gitter <p>Verteilung von Dampf-Wasserstoff-Luft-Staubverteilungen in komplexer Geometrie</p> <ul style="list-style-type: none"> • Wärme-Masseabgabe an die Strukturen • Kondensation und Verdampfung • Strahlung <p>Modelle für Technologien zur Risikominderung</p> <ul style="list-style-type: none"> • Inertisierung, Katalysatoren, Zünder <p>Grafische Eingabe der 3D-Geometrie</p> <ul style="list-style-type: none"> • GUI (Graphical User Interface) <p>Post processing</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2D-, 3D-Felder und Sensoren <p>Fortran 90 Linux-Plattform</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cray, Fujitsu, IBM, NEC, HP, etc. | <p>Verifikation</p>  <p>THAI-Anlage Blinde vorausberechnung des Drucks in einem THAI-Experiment – Vergleich der Ergebnisse verschiedener Programme.</p> |  <p>Kernreaktorgebäude Dampfstratifikation in einem Reaktorgebäude nach der Wasserstoffverteilung bei einem Unfall.</p> |
|  <p>Sicherheitsanalysen für nukleare Technik</p> <p>Wasserstoff als Energieträger</p> |  <p>Batelle-Testanlage Helium-Jet in Batelle-Containment während des Hyjet-Tests Jx7 nach 50 Sekunden.</p> |  <p>Vakuumpfäß des Fusionsreaktors ITER Sicherheitsanalyse für den Fusionsreaktor ITER</p> |

COM3D

Simulation reaktiver Strömungen in komplexen 3D Geometrien

Hochgradig stabil und performante 3D CFD Software zur **Simulation turbulenter reaktiver Strömungen bis hin zu Detonationen** und als **Testbett für Verbrennungsmodelle**.

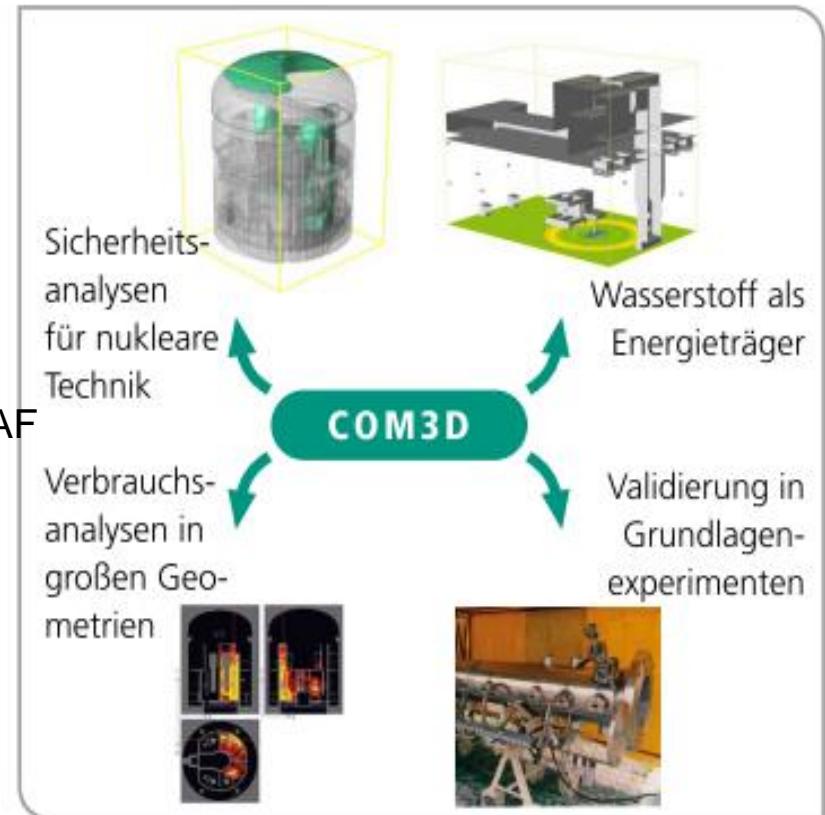
Äquidistantes kartesisches Gitter,
automatische Domänendekomposition
Große Bibliothek an expliziten Lösern (van Leer, Lax-Wendroff, TVD Schemes)

Thermodynamik: mehrstoffige Mischungen über spezifische Entalpien Wärmekapazitäten über JANAF
2-Wege-Kopplung für bewegte Wände mit ABAQUS

Chemische Modelle: Eddy Break-Up, presumed b-function PDF,...

Turbulenz: Standard k-e, RNG (Renormalization Group Theory), LES,...

Plattformen: Vectorised/parallelised for Cray, IBM (SP3, RISC), Fujitsu-Siemens VPP, Linux-Clusters

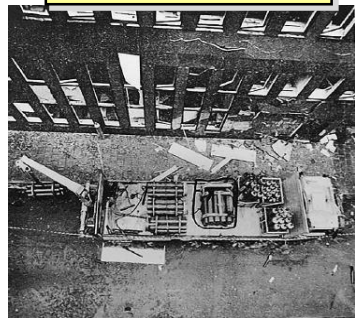


- Gruppe Wasserstoff
- Einführung Wasserstoffsicherheit inklusive
Myth Busting
- Ausgewählte Arbeiten zur Wasserstoffsicherheit
- Zusammenfassung

Akzeptanz und Unfälle

Verbraucher

Stockholm 1984



→
H₂-Quelle 180 Nm³,
16 Verletzte, Fahrzeuge und
Gebäude bis in 90m beschädigt

Detonation von ~5 kg,
2 Tote, Zerstörung des
gesamten
Industriegebäudes

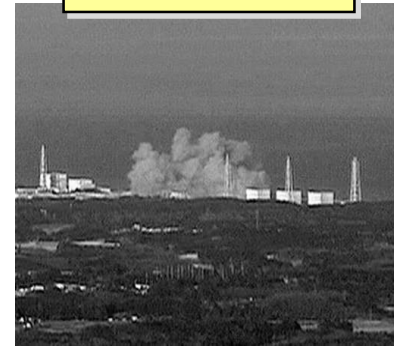


Norwegen 1984

Industrie

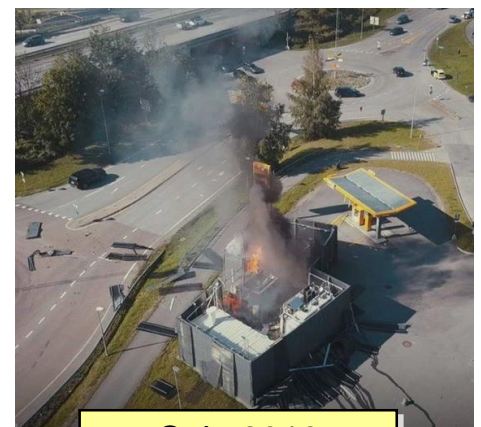
Nuklear

Fukushima 2011



Überhitzung des Kerns
Deflagration ~100 kg
→
Ende einer
Technologie
(zumindest in D)

Undichter Hochdruckbehälter
Deflagration ~2 kg
→
2 leicht Verletzte
~1 Mio € Schaden
Firmenbewertung, Reputation



Oslo 2019

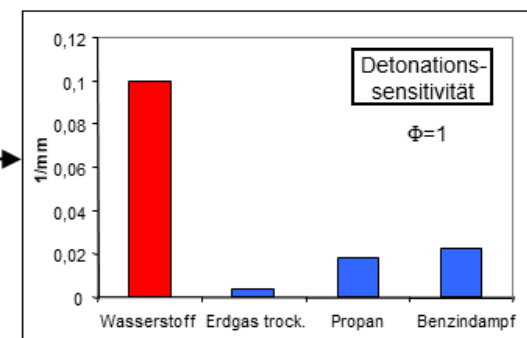
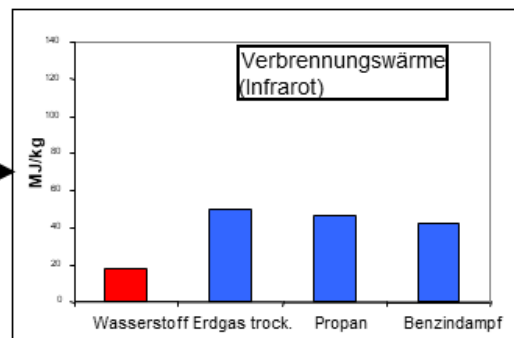
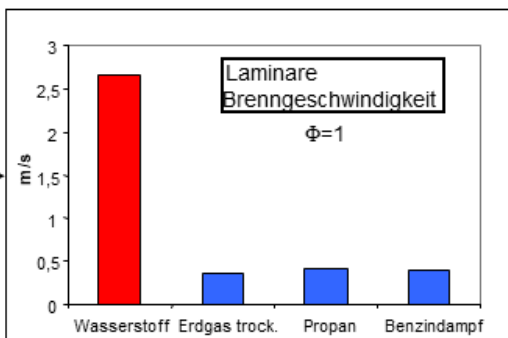
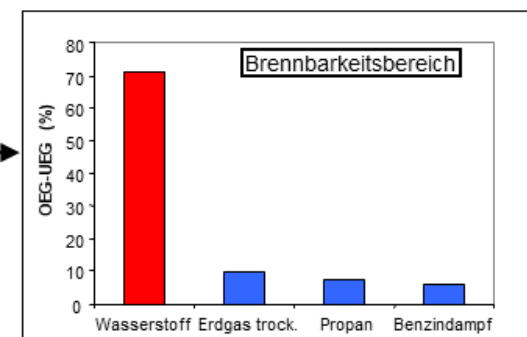
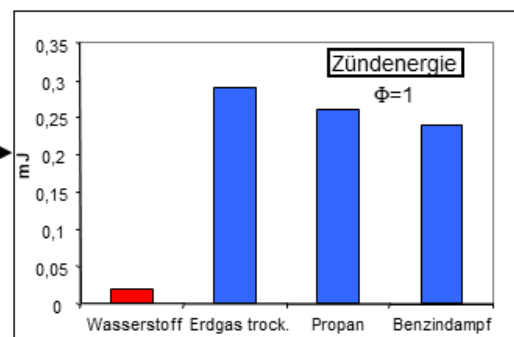
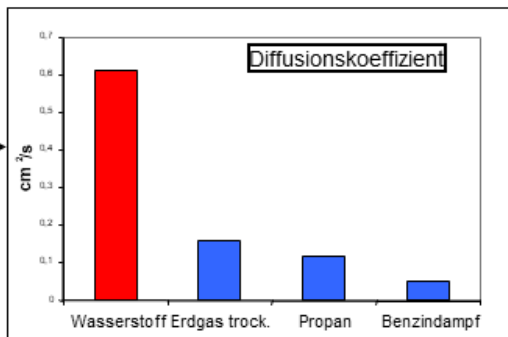
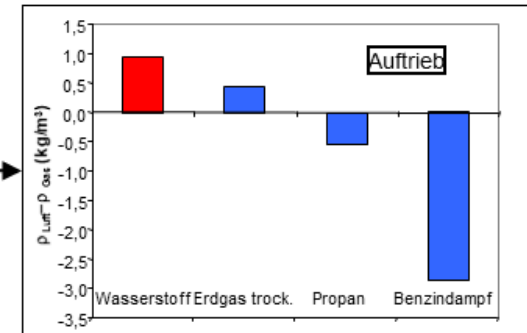
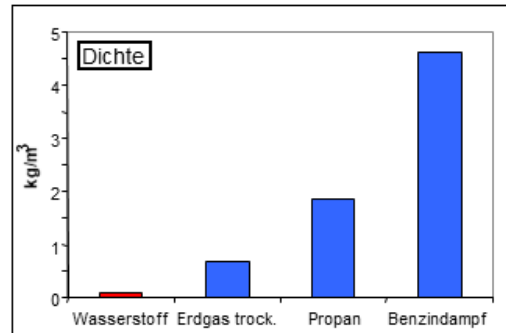
Energieträger

Wasserstoff ist anders

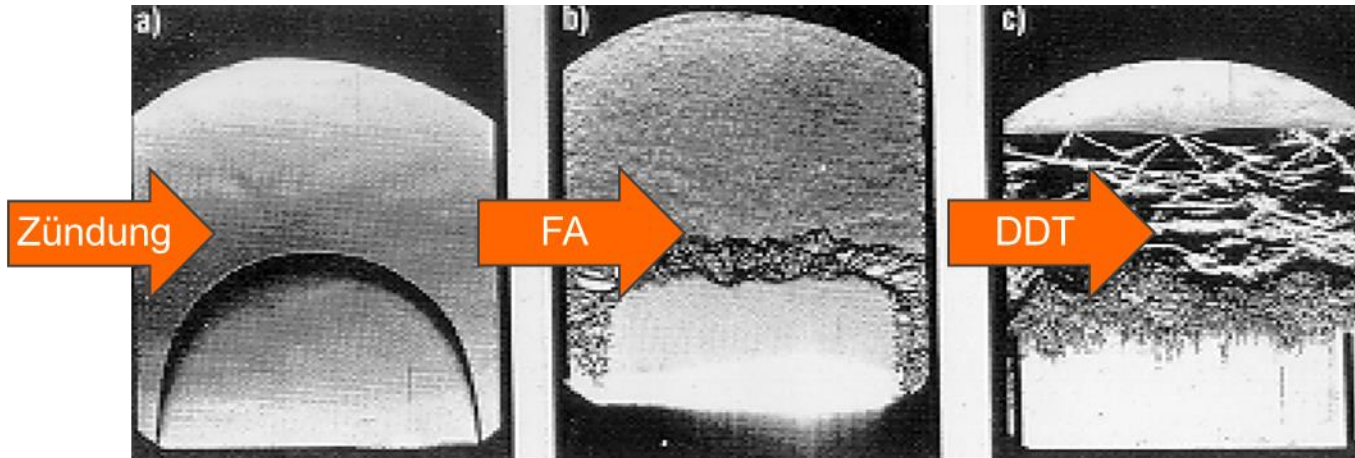
Sicherheitsrelevante Eigenschaften

von

- Wasserstoff
- Erdgas trocken
- Propan
- Benzindampf im Vergleich:



Transiente Flammenphänomene ...

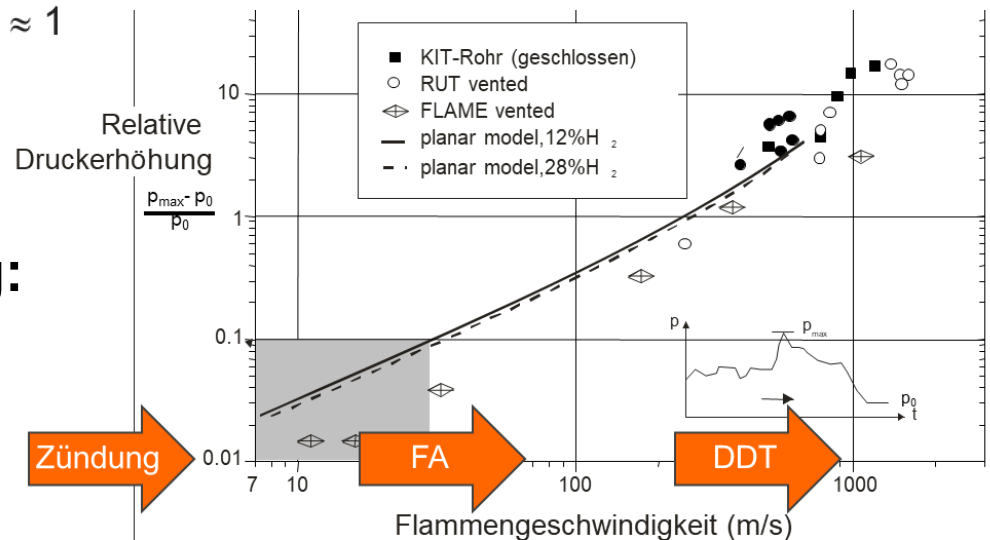


Langsame Deflagration
Laminare Flamme
 $v \approx 1 \text{ m/s}$, $Ma \ll 1$

Schnelle Deflagration
Turbulente Flamme
 $v \approx 300 \text{ m/s}$, $Ma \approx 1$

Detonation
 $v > 1000 \text{ m/s}$, $Ma > 1$

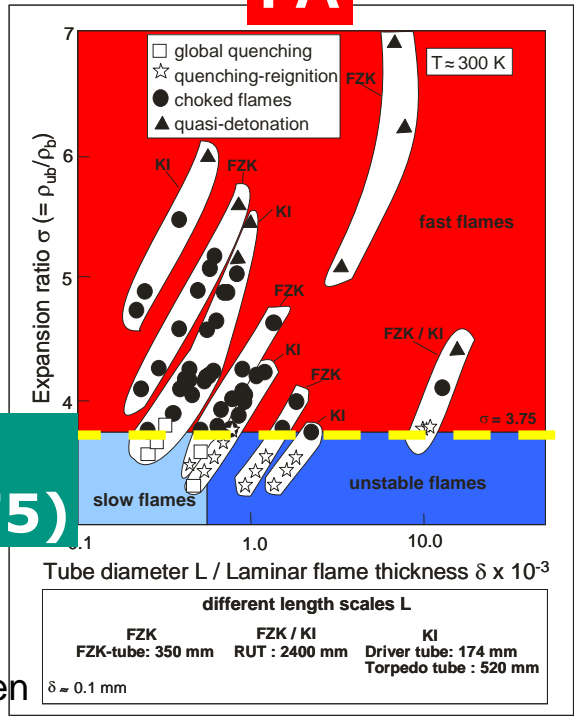
... und Druckwirkung:



“Engineering Correlations” für FA und DDT

Robuste Kriterien für **Flammenbeschleunigung** (Flame Acceleration FA) und **Deflagrations-Detonations-Umschlag** (Deflagration-to-Detonation-Transition DDT)
 Aus Rohrexperimenten gewonnen und in GASFLOW implementiert
 Ggw. auf inhomogene un teiloffene Geometrien erweitert (implemented in GASFLOW)

FA

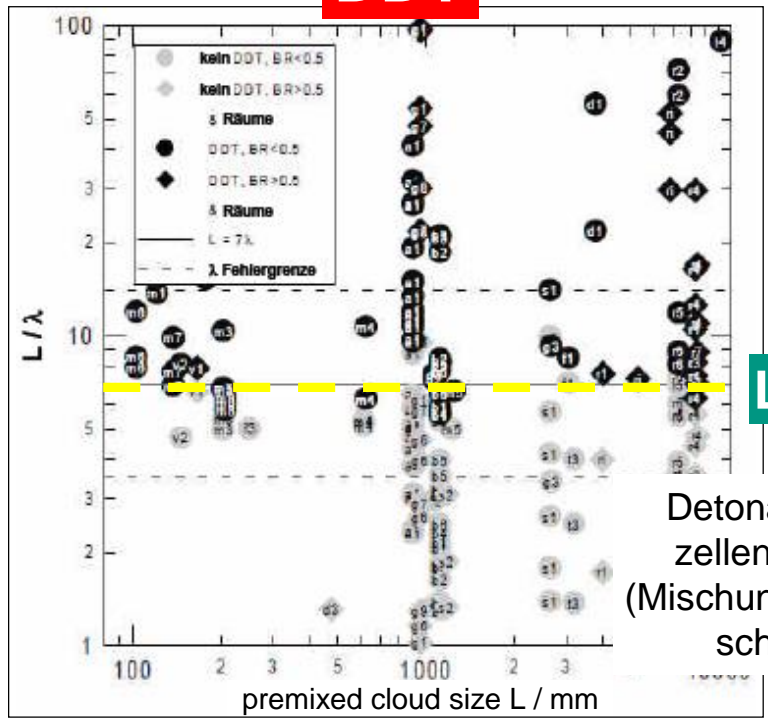


$\sigma \geq \sigma^* (= 3.75)$

Expansionsverhältnis (Mischungseigenschaft)

→ Lokales Kriterium

DDT



→ Skalen-abhängig



Mythos: “Wasserstoff ist explosiv”

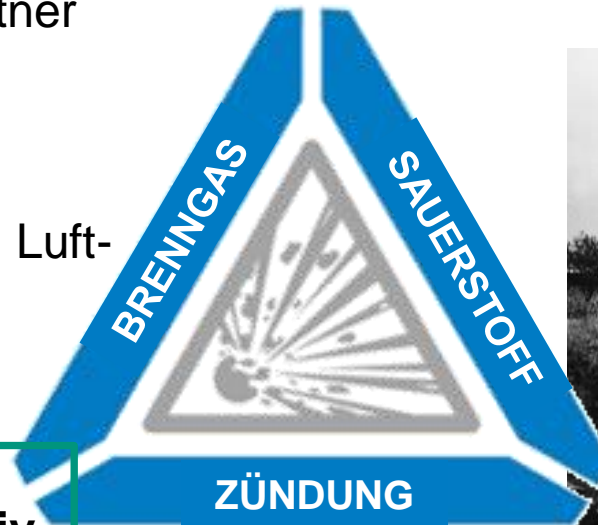
Explosivmittel können reagieren ohne zuvor mit einem Reaktionspartner vermischt zu werden.

Wasserstoff muss mit einem Oxidationsmittel (zum Beispiel Luft-Sauerstoff) gemischt werden



**Wasserstoff ist nicht explosiv
sondern brennbar!
Wasserstoff ist ein Brenngas!**

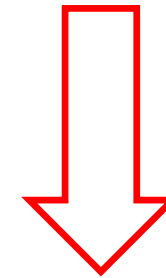
MYTH BUSTED



*Anmerkung:
Vorgemischte H₂/O₂/N₂
können sehr wohl explosiv
sein*

Mythos: Zündung / Zündquellen

- Reflektierte akustische Wellen oder Stöße (nur in sensitiv vorgemischten Systemen)
- Corona Entladungen (nicht sichtbar, schwache elektrische Entladungen ohne Ionisationseffekte)
- Heiße Oberflächen (Selbstzündungstemperatur)
- Diffusionszündung, starke Druckstöße
- Mechanisch induzierte Funken („fallender Hammer“)
- Elektrische Funken
- Feuer
- Explosionen (Zündkapseln, direkte Detonationsinitiierung)
-
- **Joule-Thomson-Effekt?**



Zunehmende
Zündstärke

**Wiederholte Behauptung:
„Negativer Joule-Thomson-Effekt ist sicherheitskritisch“**

Mythos: “Zündung durch Joule-Thomson-Effekt”

- Integration von $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ entlang der Drosselung aus einer 200 bar Flasche resultieren in einer

Temperaturerhöhung von nur ~ 6K !

- Weit entfernt von der Selbstzündungstemperatur von 580° C
- Unfallinduzierte Freisetzung weit entfernt von idealer Drosselung

→

Keine Zündung durch Joule-Thomson-Effekt!



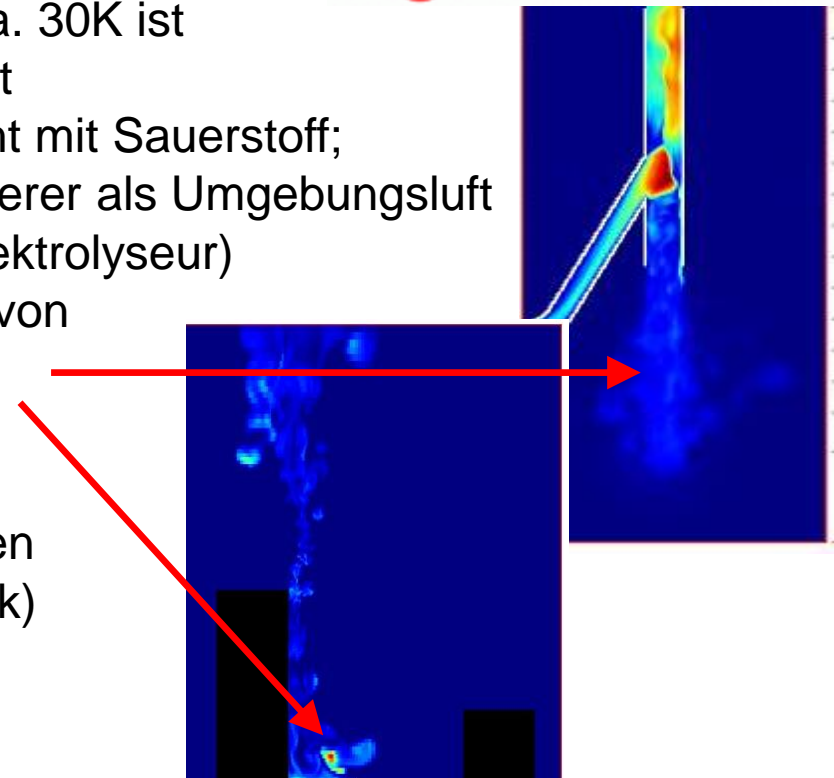
*Anmerkung:
Zündquellen bleiben in
vielen Unfällen ungeklärt!*

Mythos: Wasserstoff findet sich nie in Bodennähe

Überraschend kann Wasserstoff auch in Bodennähe auftreten

Mögliche Ursachen:

- Starke Diffusionskräfte transportieren Wasserstoff auch abwärts
- Freisetzungen von tiefkaltem LH2, bis ca. 30K ist Wasserstoff schwerer als Umgebungsluft
- Freisetzung von Wasserstoff vorgemischt mit Sauerstoff; bis ca. 10% H2 in O2 ist ebenfalls schwerer als Umgebungsluft (Szenario: Freisetzung aus defektem Elektrolyseur)
- Freisetzung von Wasserstoff überlagert von Kondensationsprozessen (z.B. Inertisierungsdampf) und/oder von konvektiven Schemata (Szenario: Abblasen von grossen Mengen von H2 als Nebenprodukt im Chemiepark)



Mythos: „Wasserstoff diffundiert durch Stahl und zerstört Druckbehälter“

- Generell kompatibel:
 - ✓ **Niedrig feste Stähle**
 - ✓ **Edelstähle** (auch für Kryoanwendungen)
<https://www.sandia.gov/matlsTechRef/>
 - ✓ Aluminium und technische Kupferlegierungen

- **Nicht geeignet:**
 - **Hochfeste Stähle** (stark empfänglich für Wasserstoffversprödung HE)
 - Palladium, Silber (hohe Permeabilität)



Insbesondere für Hochdruck-Anwendungen und hohe H₂-Reinheiten muss die Materialauswahl sorgfältig erfolgen (mangelndes Verständnis für HE, low cycle fatigue, keine Passivierung der Oberfläche, chemische Reaktionen....)

- Gruppe Wasserstoff
- Einführung Wasserstoffsicherheit inklusive
Myth Busting
- **Ausgewählte Arbeiten zur Wasserstoffsicherheit**
- Zusammenfassung

Beispiele für Drittmittel-Projektarbeiten

■ H2FC

Coordinated supply and further development of outstanding European research infrastructure for hydrogen and fuel cells

- **KIT (IKET)**, FZJ, BAM, CEA, UU, HSE, PSI, IFE, UNIPI,... (19 partners)
- Consultants: BMW, Daimler, Volvo, Air Liquide, Linde, Desertec...
- Period 2011-2015



H₂FC European Infrastructure

■ EC Network of Excellence HySafe

Coordination of integration of hydrogen safety expertise

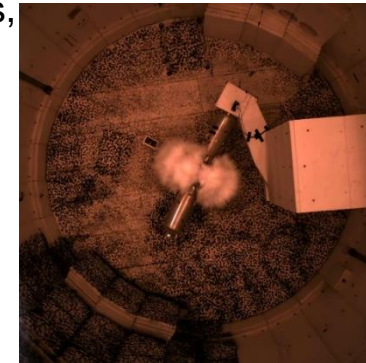
- 25 partners from research, academia, and industry (including Air Liquide, BMW, Volvo,...)
- 13 Mio € budget and 7 Mio € EC contribution
- 120 Deliverables → www.hysafe.net
- Main products ICHS, HIAD, BRHS, HySafe
- Period 2004-2009
- See www.hysafe.net and www.hysafe.info



■ CRYOSYS

Key experiments for evaluation of cryo-compressed storage system for automotive and aerospace application

- **BMW**, KIT (IKET), Airbus, ET EnergieSysteme
- Fire testing, vessel rupture testing, etc
- Period 2009-2011



■ HyTunnel CS

Safety of hydrogen in tunnels and confined spaces

- Task Force 1 coordination
- Key experiments for evaluating appropriateness of existing mitigation techniques and strategies
- Period 2019-2021



Weitere Beispiele...

■ NETTOOLS

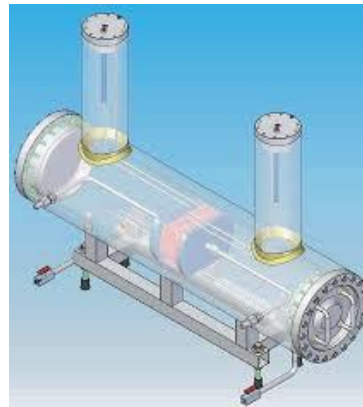
EU H2FC Development of e-Tools to support Education and Training related to Hydrogen und Fuel Cells Technologies

- **Coordination of the project**
- With 7 other University partners and Software developing expert
- Started 2018
- See <https://www.h2fc-net.eu/>

■ High Pressure Alkaline Electrolyser

Cooperation with ITBA

- 2 phase H2/electrolyte transport optimisation
- High pressure (→ 500 bar) catalytic cleaning of H2
- Since 2009



■ Flame Stability Fundamentals

- Transients in curved structures
- Effect of acceleration and counterflow on FA and DDT
- Ring channels in 2012

■ PRESLHY



EU H2FC Pre-normative research project on safe use of liquid hydrogen

- **KIT**, Air Liquide, HSE, NCSR, INERIS, Pro-Science, Uni Warwick, Uni Ulster, HySafe
- 1.8 Mio € budget
- Extensive experimental program on release, ignition and combustion
- Cooperation with KHI, SNL, SH2IFT
- Interface with ISO TC 197
- Period 2018-2020
- See www.preslhy.eu



Industrie finanzierte Forschung

FA und DDT in dünnen Schichten

Motivation

Zuverlässige Modelle für
Flammenbeschleunigung (FA) und
Detonationsumschlag (DDT) in Spalten und
Wechselwirkung mit flexibler Wand sind
wichtig zur Auslegung von Gehäusen von FC
Stacks

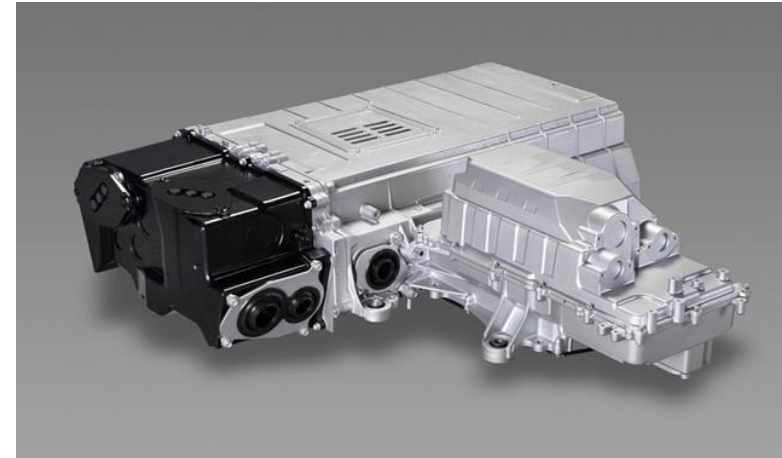
Zielsetzung

Bestimmung der Transienten im vorgemischten
System und Untersuchung des Feedbacks einer
Dünnen, flexiblen Wand

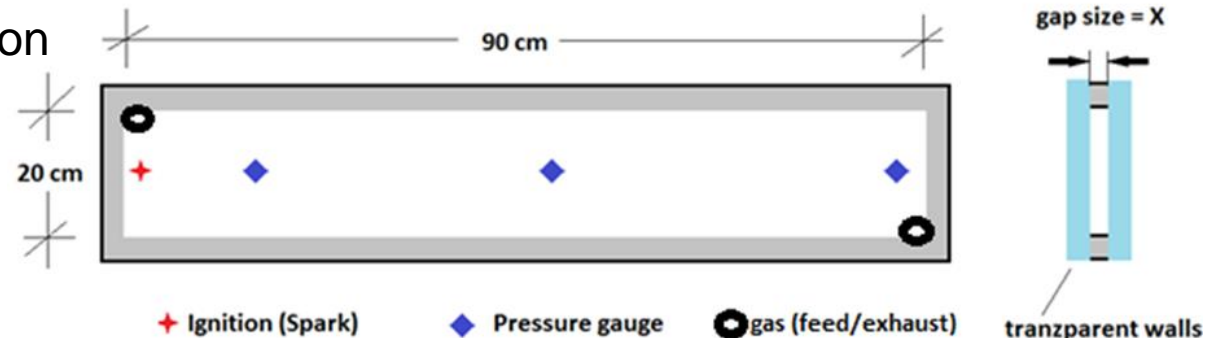
Experimentelles Programm

55 Experimente mit Variation
von

- Spaltweite (1 .. 10mm)
- Zündort
- Wandrauigkeit
- Stöchiometrie



Brennstoffzelle im Gehäuse
(Quelle: Toyota)



Industrie finanzierte Forschung

FA und DDT in dünnen Schichten

Einbringen der Gase

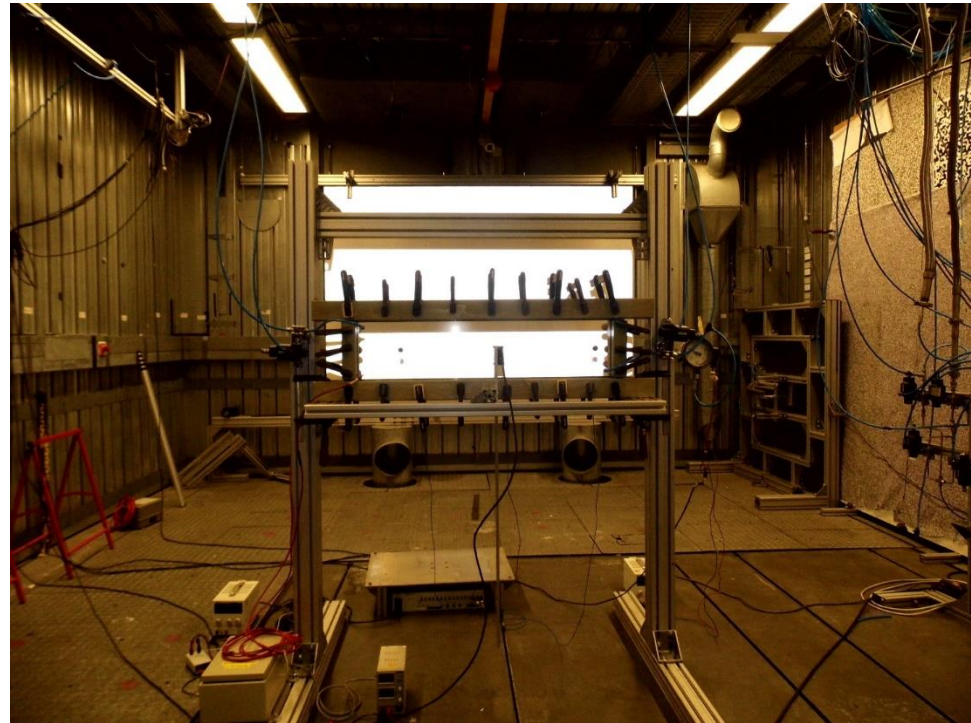
über Mass-flow-Controller (H₂-Luft) mit vorgegebenem Volumenstrom (25 NI/min) mit Online-Monitoring der H₂-Konzentration in der Einlassdüse (30% H₂ ±0.25%)

Zündung

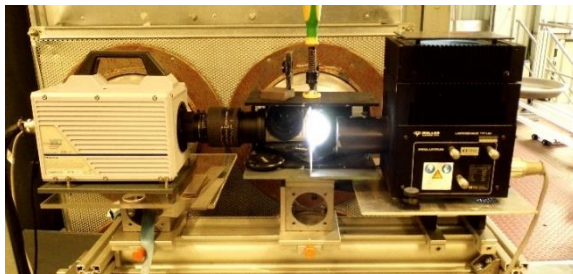
Zündkerze (<< 0.1 J)

Messungen

- 3 schnelle Drucksensoren Typ PCB (Anstiegszeiten 1µs)
- Laser-basierte Messung der Auslenkung der transparenten Wände (2kHz)
- High speed data acquisition (500kHz)



Experimenteller Aufbau
in Testzelle Q160



Optical Messtechnik

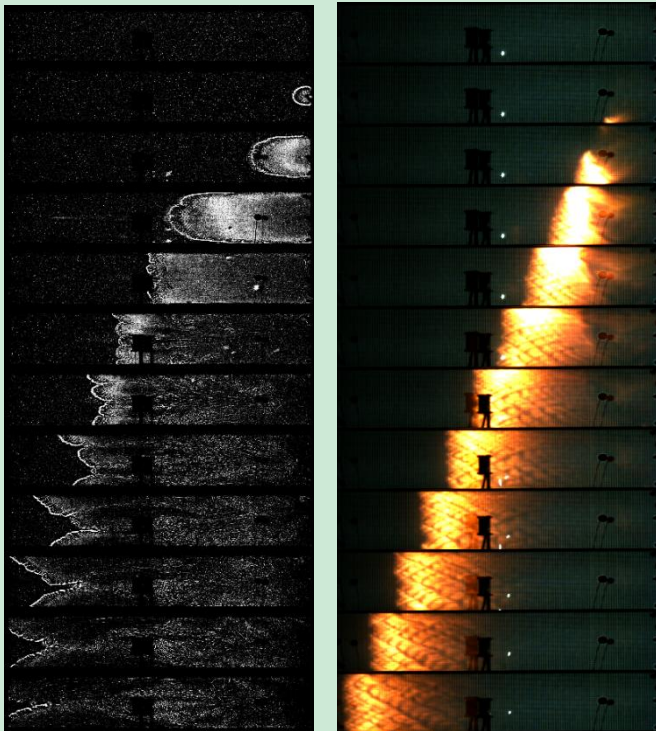
Großflächige Schattentechnik mit speziellem reflektierenden Hintergrund und Hochgeschwindigkeits-Videokamera

Industrie finanzierte Forschung

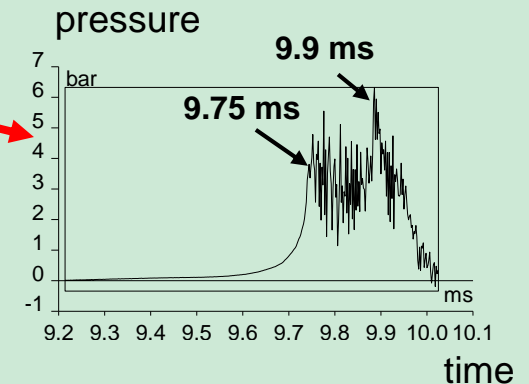
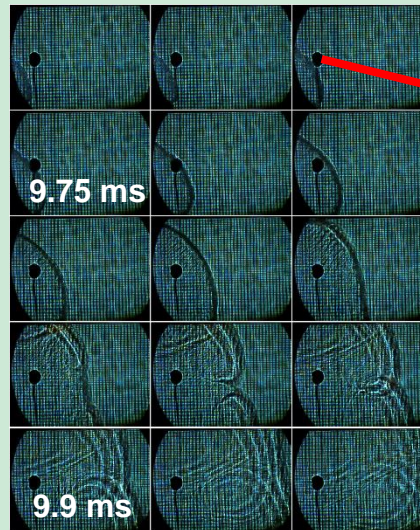
FA und DDT in dünnen Schichten

Beobachtungen abhängig von Anfangs- und Randbedingungen:
Flammen-Löschung, Oszillationen, schnelle Deflagrationen, DDT und stabile Detonation

Full scale shadowgraphs of
Slow flame Detonation



Sequence of detailed shadowgraphs for identification of DDT initiation and interpretation of pressure signals

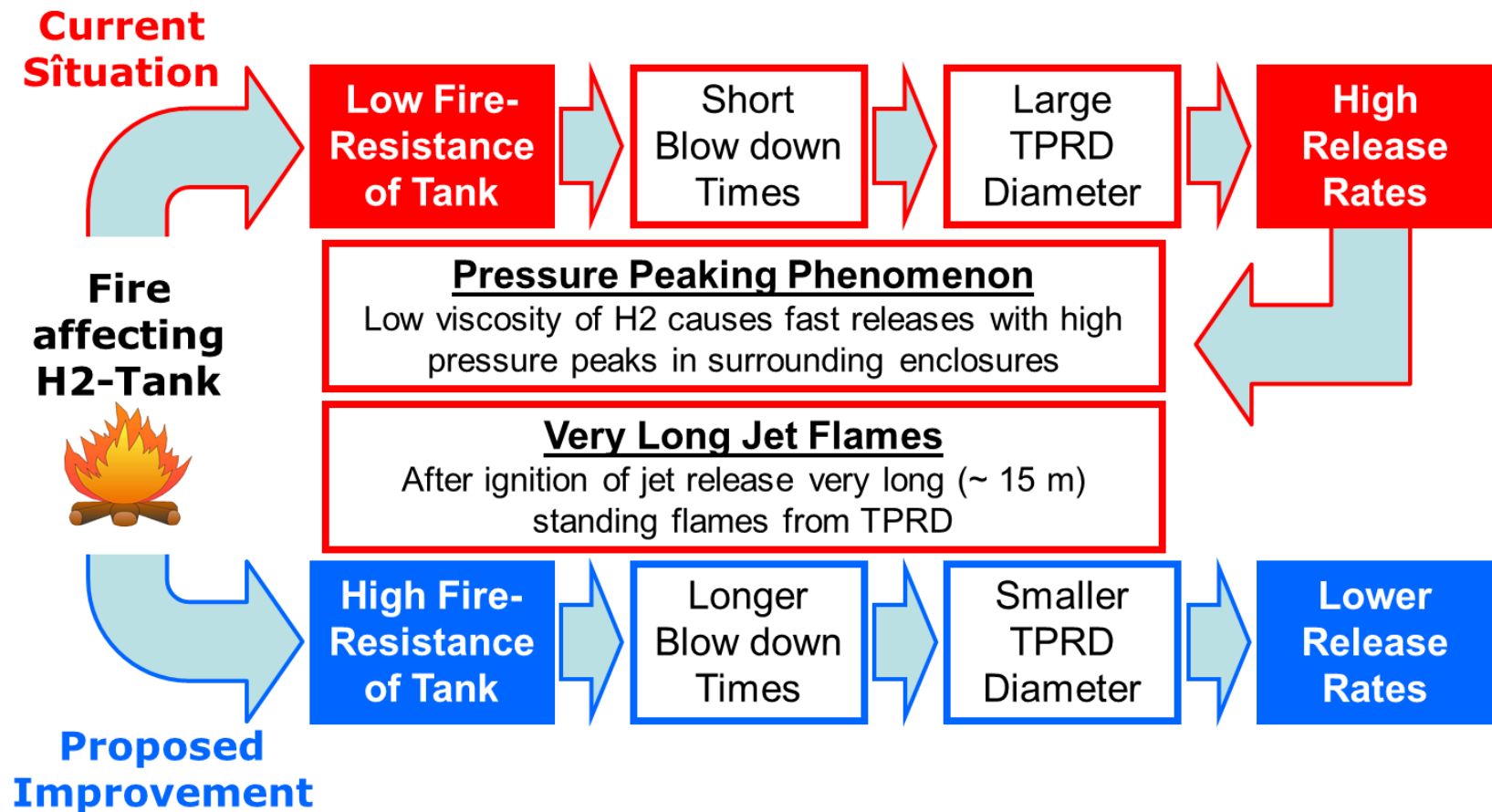


Gap size: 6 mm
(100 % area rough)
side center ignition

EC H2FC User Project 2038



F&E zu Druckbehältern mit erhöhtem Brandschutz



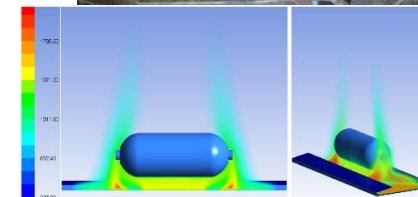
Weiterentwicklung der Brandtest-Norm

Ziel: Untersuchung des Einflusses der Art der Brandlast (HRR) und der Wärmeisolierung für die Versagenszeiten

Vorgehen: Brandtest mit echten Typ 4 Behältern (V = 36 NI) befüllt mit 700 bar H₂ bis zum Versagen (d.h. ohne **TPRD!**) unter Einhaltung der ggw. Anforderungen (GTR 2013)

Test Matrix:

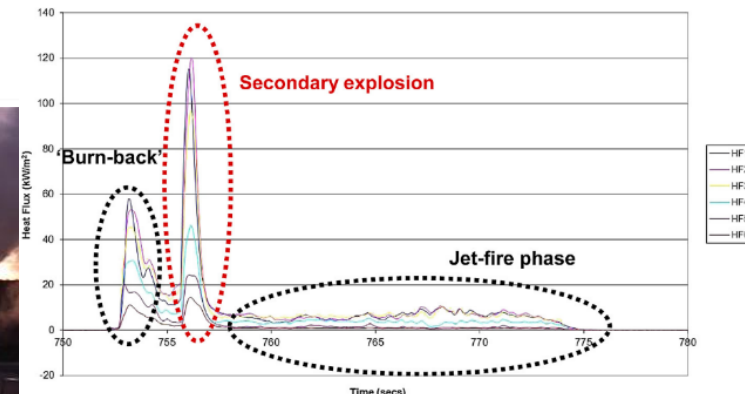
1. Ungeschützter Tank; HRR = 170 kW → **7 min**
2. Geschützter Tank mit 2 mm Schutzanstrich, HRR = 70 kW → **kein Versagen in 2h!**
3. Vorzyklierter ungeschützter Tank; HRR = 170 kW
4. Ungeschützter Tank; HRR = 70 kW
5. Geschützter Tank mit 0,5 mm Schutzanstrich, HRR = 170 kW
6. Voll geschützter Tank; HRR = 170 kW



Koordinierung EC (FCH JU) Projekt **PRE-SLHY** Pre-normative Forschung zum sicheren Umgang mit LH2

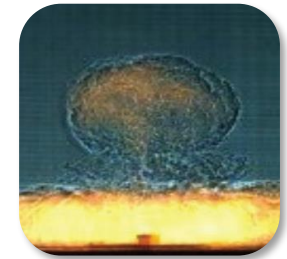


- Hochskalierung existierender Anwendung und Anwendung mit hohem Energiebedarf fordern höhere Dichten für Versorgungsinfrastruktur
- Flüssigwasserstoff (LH2) bietet höchste Systemdichte, Effizienzvorteile und unter Umständen Sicherheitsvorteile gegenüber verdichtetem Wasserstoff
- Teilweise mangelhafte Wissensbasis zu den unfallrelevanten Phänomenen und **inkonsistente, überkonservative Normierung** zu Sicherheitsabständen etc. (siehe NFPA 2, EIGA,...)



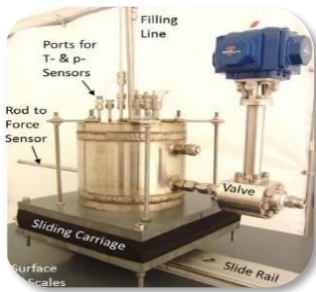
Koordinierung EC (FCH JU) Projekt **PRE-SLHY**

Pre-normative Forschung zum sicheren Umgang mit LH2



WP3 - RELEASE & MIXING

- Two-phase flow and dispersion
- Impinging and/or wall attached jets
- LH2 pool formation and evolution
- Wind effect on large-scale LH2 releases
- Release in congested/confined spaces



WP4 - IGNITION

- Electrostatic charge in cold jet/plume
- LFL, UFL and MIE for cryogenic H2
- H2/condensed O2 phase mixtures
- LH2 pool ignition



WP5 - COMBUSTION

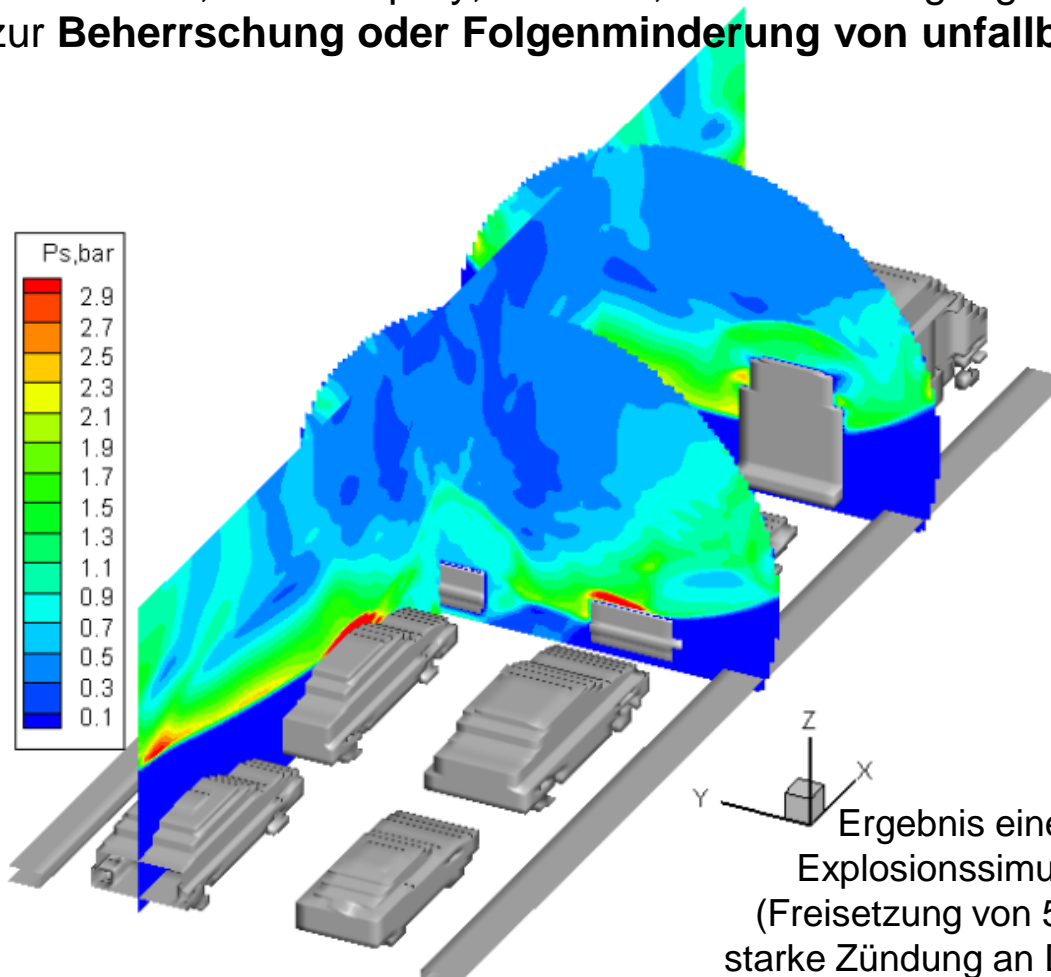
- Cryogenic and LH2 jet fires
- LH2 pool fires
- Flame propagation and DDT
- BLEVE
- Combustion in congested or confined areas



Überarbeitung des ISO/TR 15916:2015
“Basic considerations for the safety of hydrogen”
in der ISO PWI24077

Beiträge zum FCH2 JU HyTunnel-CS

Experimente, GASFLOW-MPI- und COM3D-Simulationen zur Wirksamkeit von konventionellen Brandschutzeinrichtungen und Taktiken in Tunnels (Ventilation, Wasserspray, Schaum, Feuerwehrzugang etc..) zur **Beherrschung oder Folgenminderung von unfallbedingten Explosionslasten**



Ergebnis einer integralen Verteilungs- und Explosionssimulation mit GASFLOW-MPI (Freisetzung von 5kg H2, axiale Ventilation, starke Zündung an Decke)

Erweiterung der FA- und DDT-Kriterien auf teil-offene Schichten mit Konzentrationsgradienten

Projekt 1501426 (Phase I + II) unterstützt durch



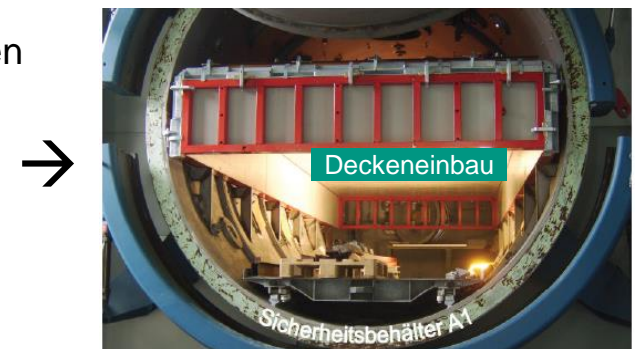
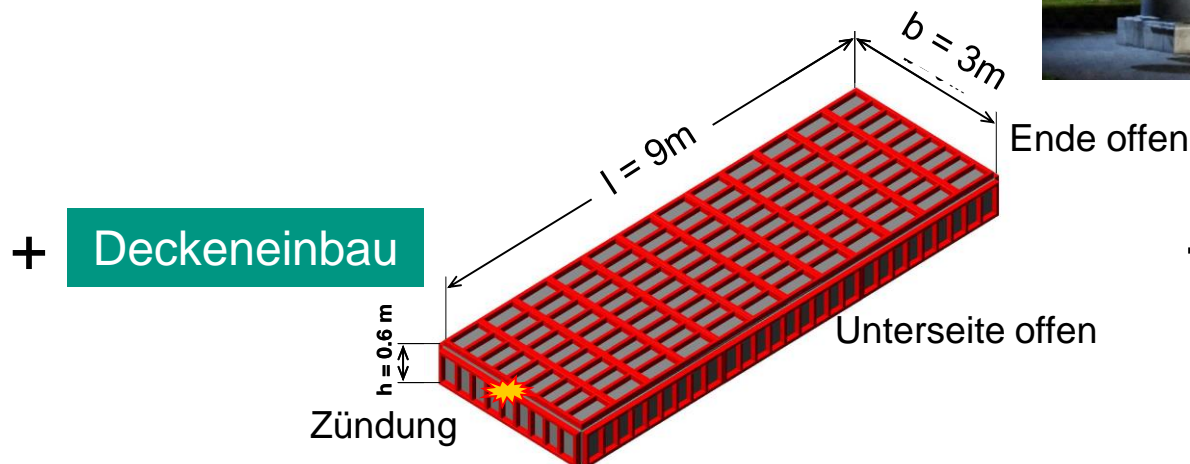
über die Forschungsbetreuung der



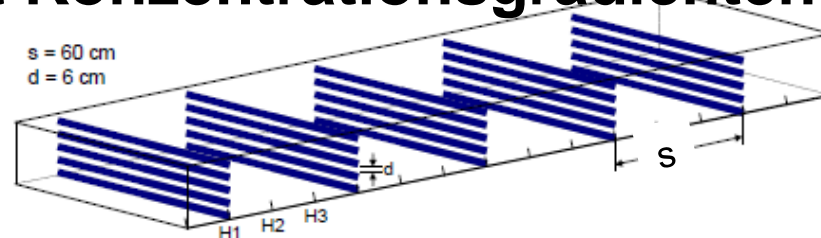
Ziel: Abhängigkeit von FA (σ) und DDT (L/λ) von

- Dicke der Gemischschicht δ ,
- Verbauungsgeometrie, und
- Konzentrationsgradient

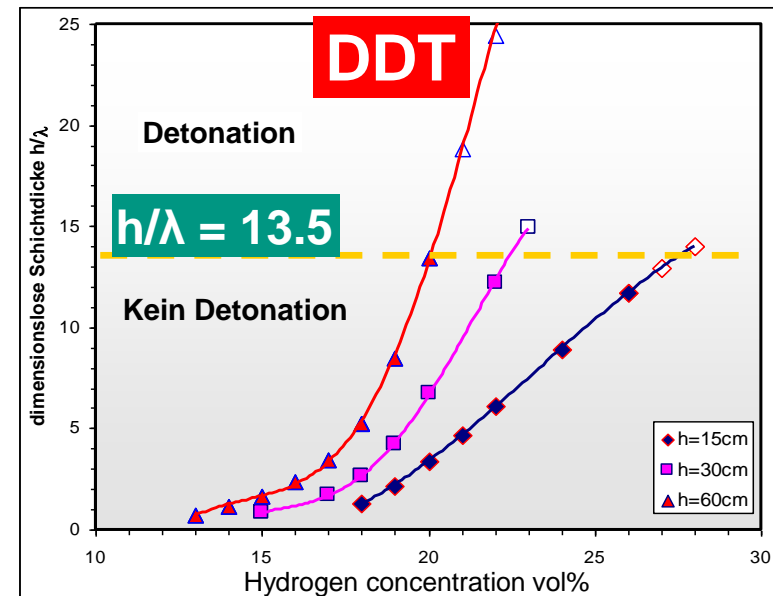
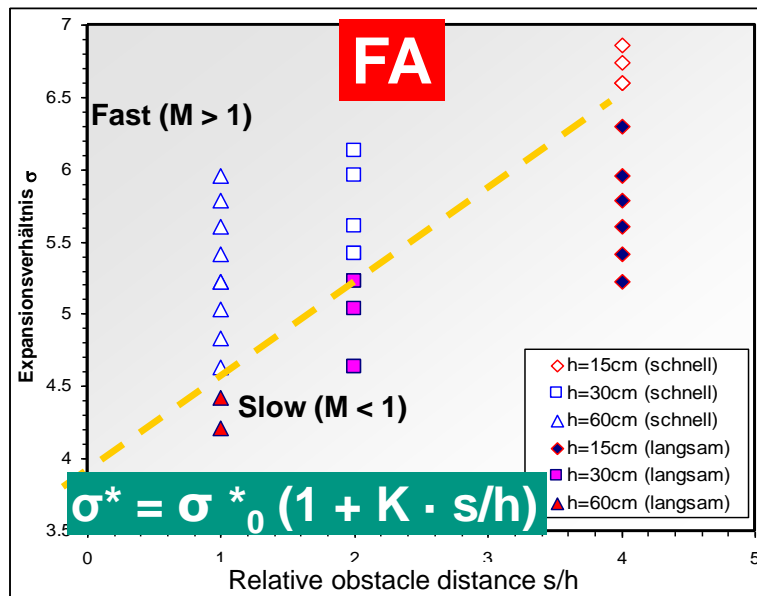
Testbehälter H110 von HYKA
Länge $L = 12\text{m}$;
Durchmesser $D = 3.5\text{m}$;
Freies Volumen $V = 110\text{m}^3 (+30\text{m}^3)$



Erweiterung der FA und DDT Kriterien auf teil-offene Schichten mit Konzentrationsgradienten



Erste Ergebnisse:



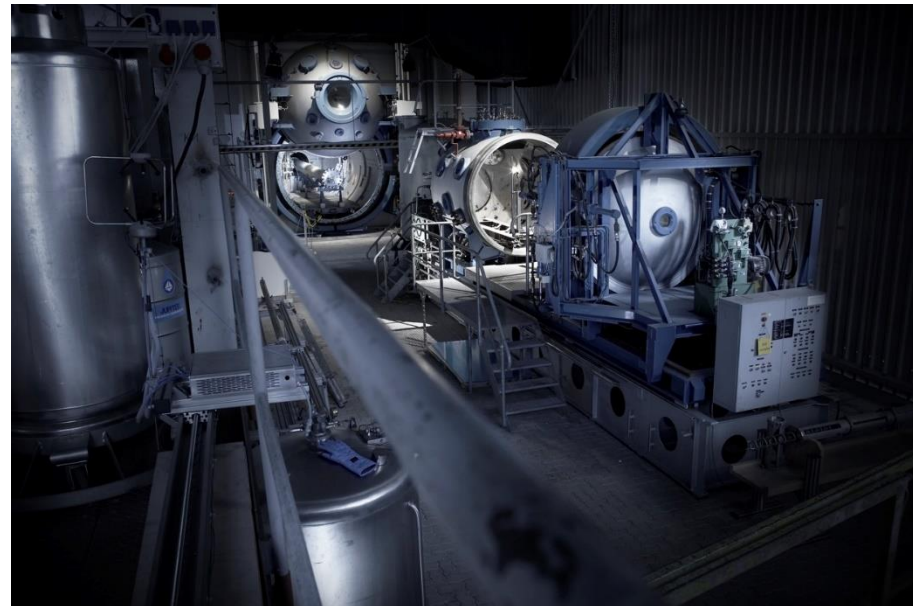
Überkonservative Kriterien reduziert:

- σ^* nähert sich an auf σ^*_0 ($= 3.75$) für große Schichtdicken
- Notwendige Schichtdicke für DDT $\sim 2x$ größer als mit 7λ -Regel

- Gruppe Wasserstoff
- Einführung Wasserstoffsicherheit inklusive
Myth Busting
- Ausgewählte Arbeiten zur Wasserstoffsicherheit
- Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Ca. 600 Personenjahre Erfahrung in Wasserstoffsicherheit in sicherheitssensitivem Umfeld
- Einzigartige Werkzeuge (Experiment + Simulation) für wissenschaftlich basierte, anwendungsnahe Untersuchungen von Verteilung und Verbrennung, bis hin zu Explosionen auf industrierelevanten Skalen
- Weitreichendes Netzwerk und viel Erfahrungen im nationalen und internationalen Projektgeschäft



Danke für Ihre Aufmerksamkeit.

Zusatzfolien

Theory – Analytical Tools

GASFLOW
COM3D

design

Experiments

validate

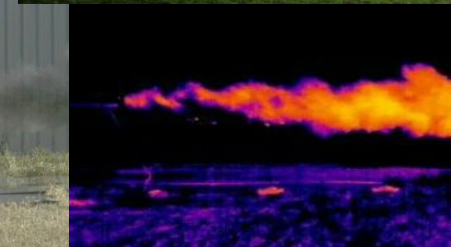
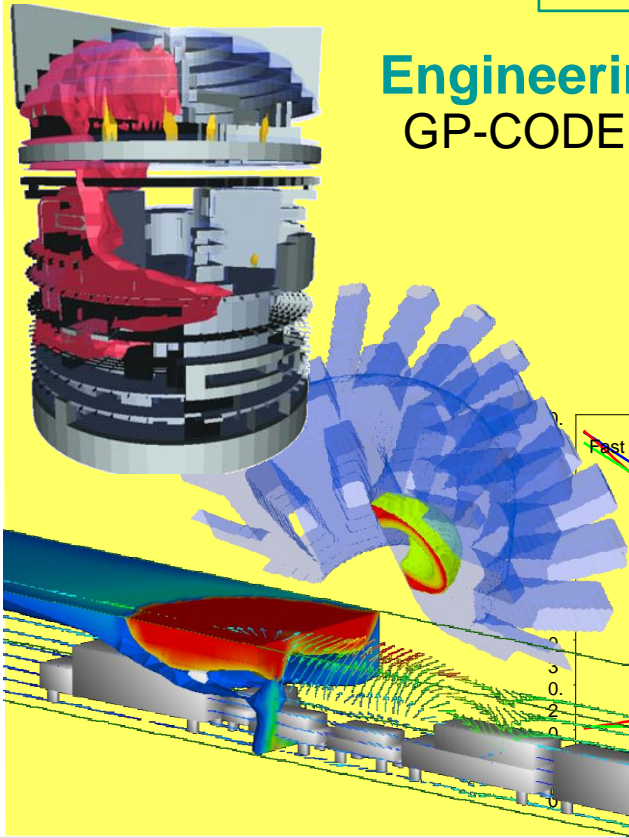
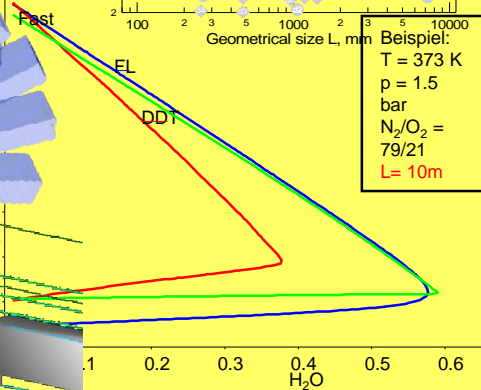
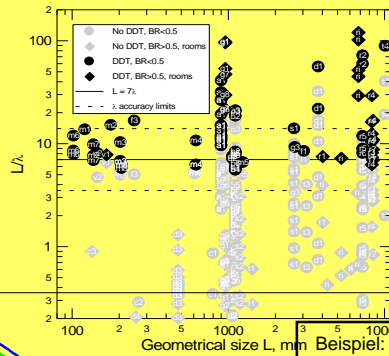
Hydrogen
Test Center

implement

Models –

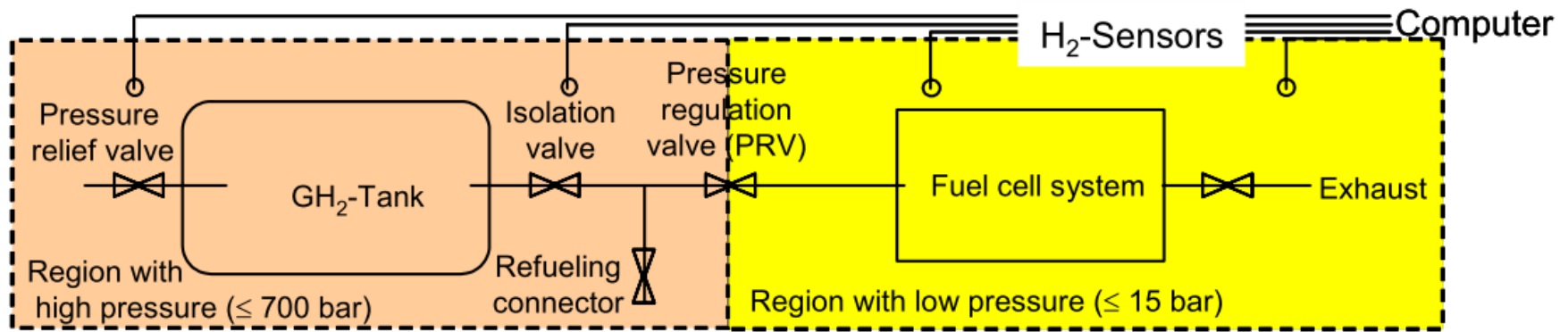
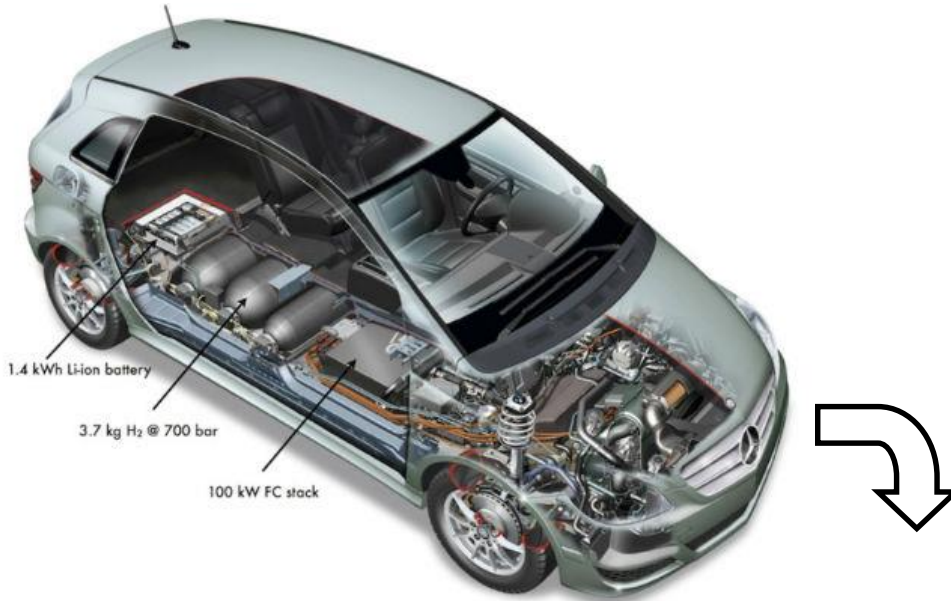
Engineering Correlations

GP-CODE



Beispiel: Festlegen der Systemgrenzen

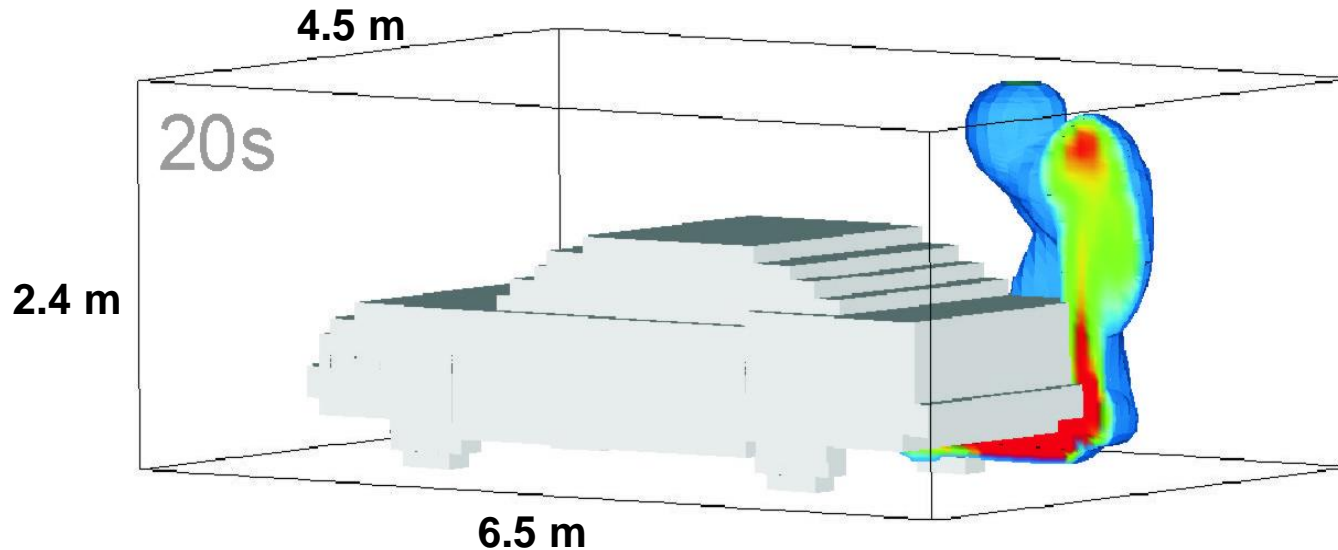
Brennstoffzellen-Fahrzeug



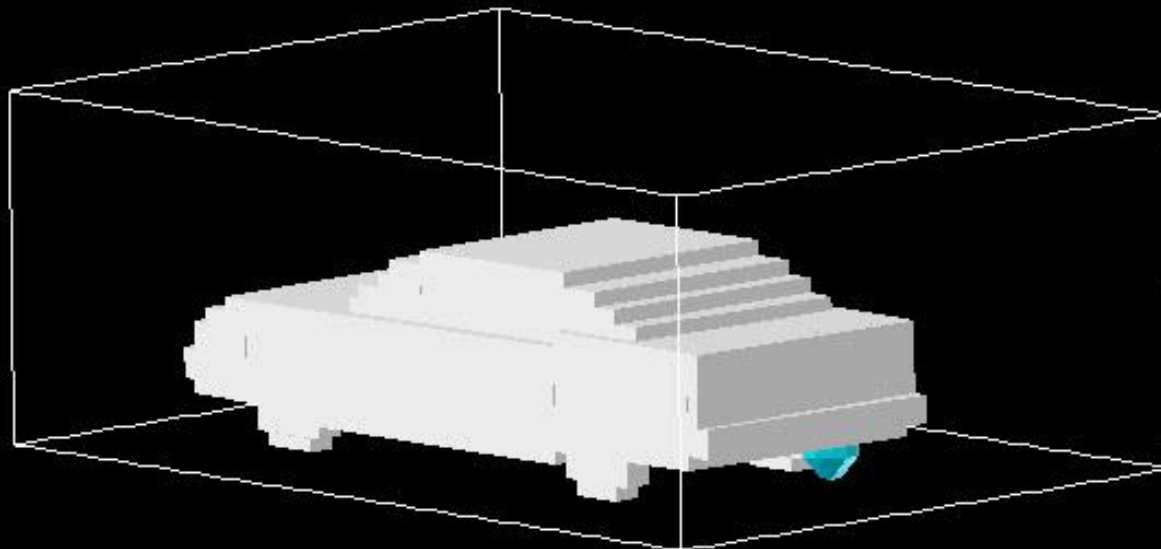
Beispiel für Szenarien

Wasserstoffleckage von 34 g an einem Brennstoffzellen-Fahrzeug in einer gasdichten Garage, keine Ventilation nur freie Konvektion

- Fall 1: Freisetzung von 3.4 g H₂ / s für 10 s
- Fall 2: Freisetzung von 0.34 g H₂ / s für 100s



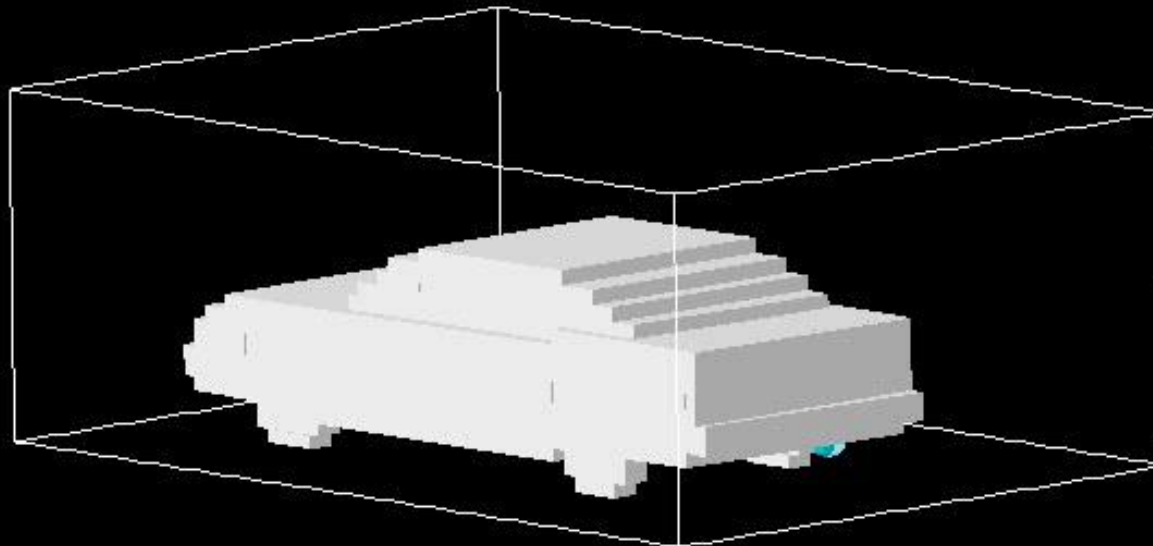
FALL 1: Freisetzung von $3.4 \text{ g H}_2 / \text{s}$ für 10 s



Zeit: 0.409



FALL 2: Freisetzung von $0.34 \text{ g H}_2 / \text{s}$ für 100s



Zeit: 0.204



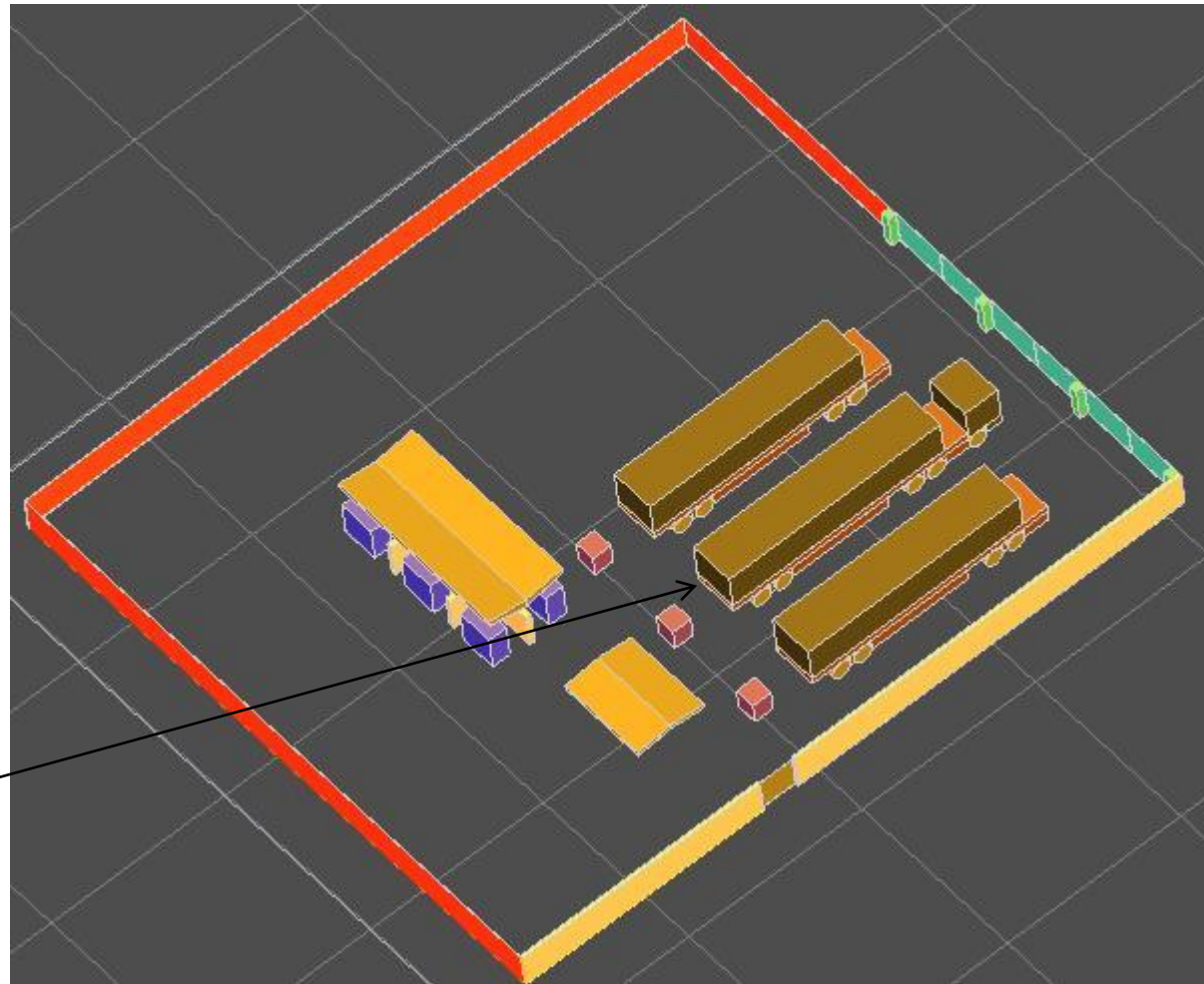
Isovolumen $> 4 \text{ vol\% H}_2$

HyApproval – HRS Worst Case Numerical Simulation

Scenario T1
“Trailer hose
disconnection”:

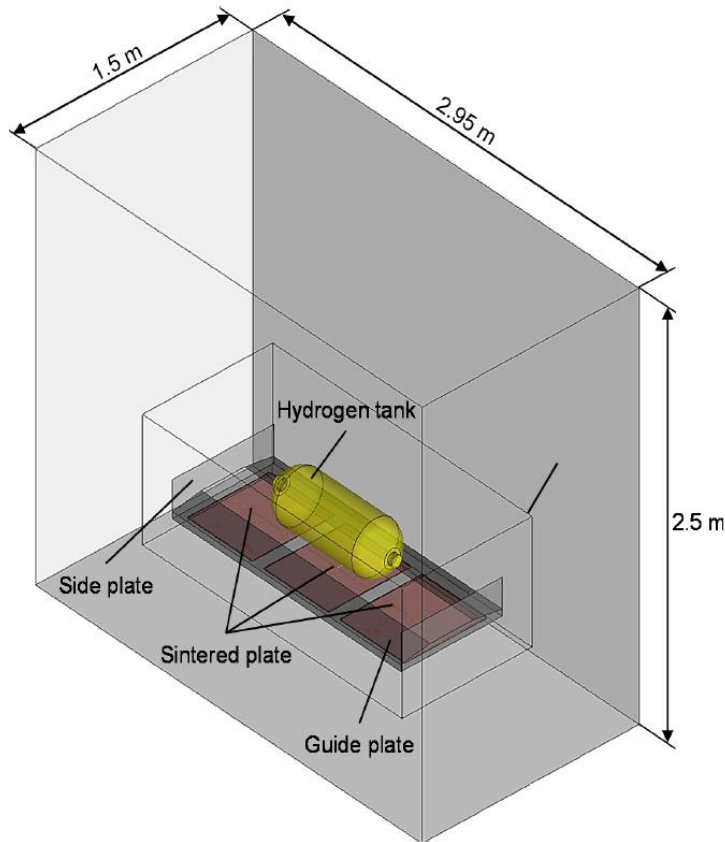
Assume all contents lost
250 kg H₂ released
~ 10 min release time
~ 1.3 kg/s initial release
rate

Leak location

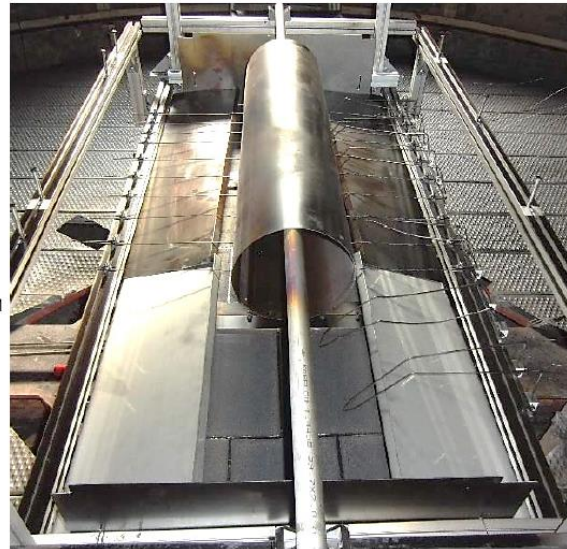


CGH2 Refuelling Station Side View (Luxembourg refuelling station)

Geometry and calculation domain



Experimental facility (KIT)

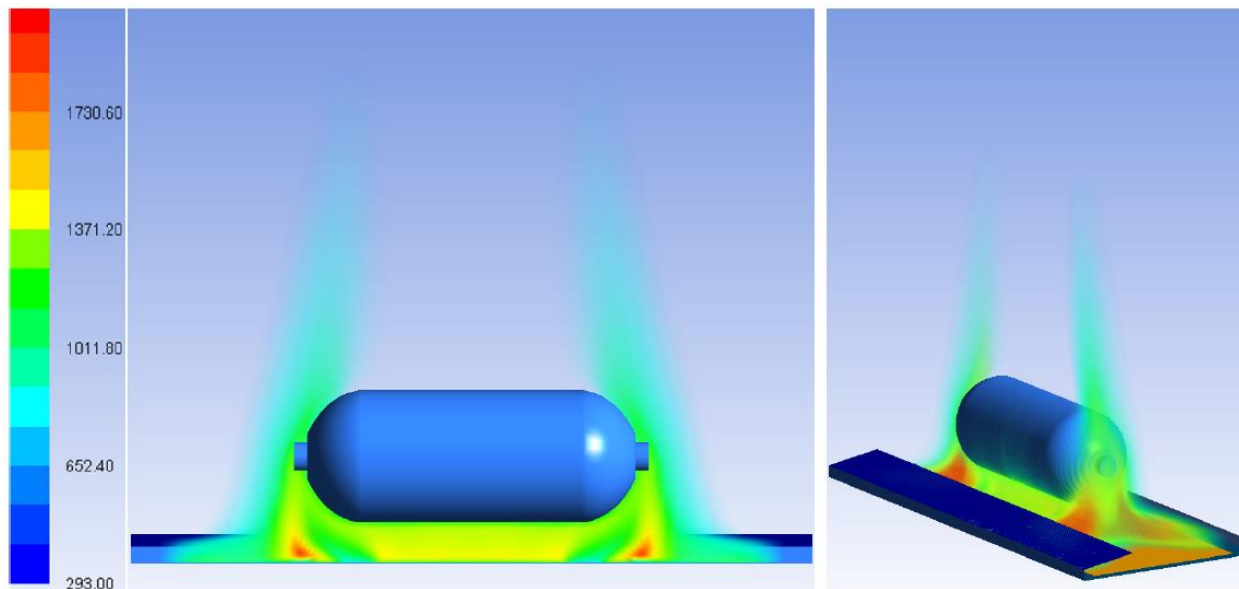


Hydrogen Safety: The state of the art;
Vladimir Molkov, 9th International Symposium
Hydrogen and Energy 2015 Emmetten (Switzerland)

KIT

Karlsruher Institute of Technology (KIT) Germany (12 user projects)

Bonfire tests with premixed methane-air burner in nitrogen atmosphere
(at KIT-HYKA)
Tests also in comparison with simulated bonfire heat release rate (HRR)
as low as 78kW according requirements of GTR 2013

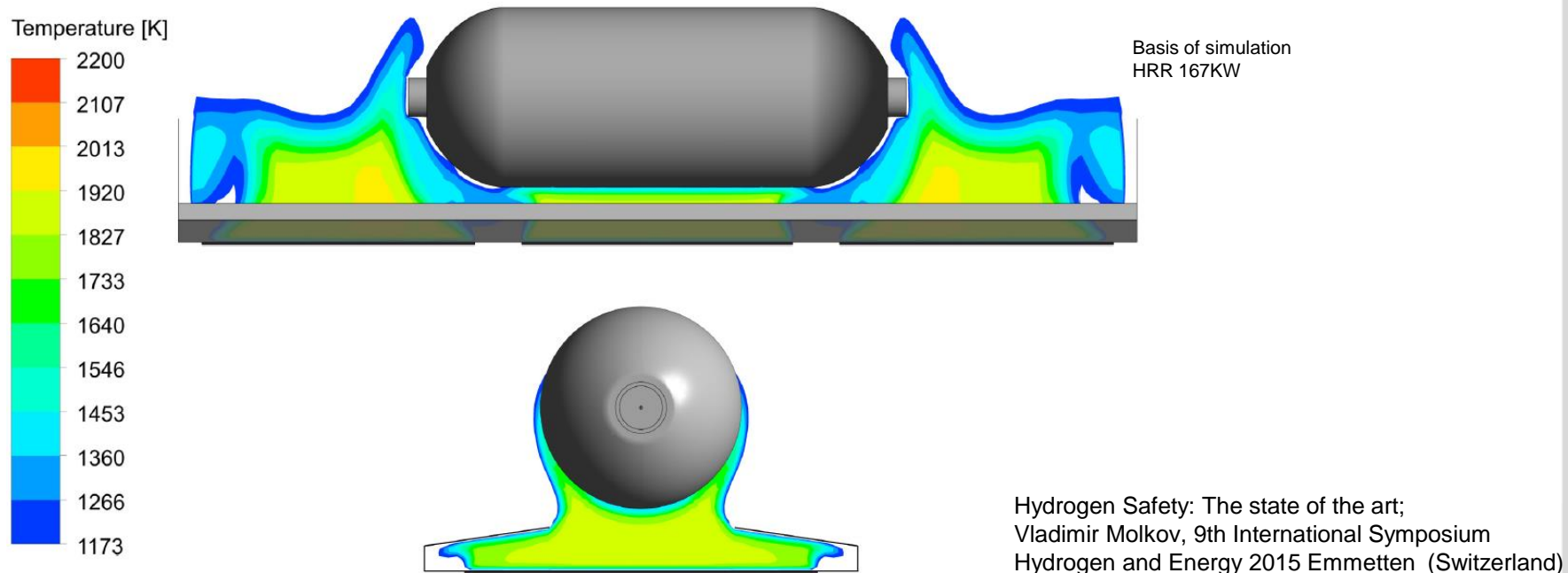


Hydrogen Safety: The state of the art;
Vladimir Molkov, 9th International Symposium
Hydrogen and Energy 2015 Emmetten (Switzerland)

KIT

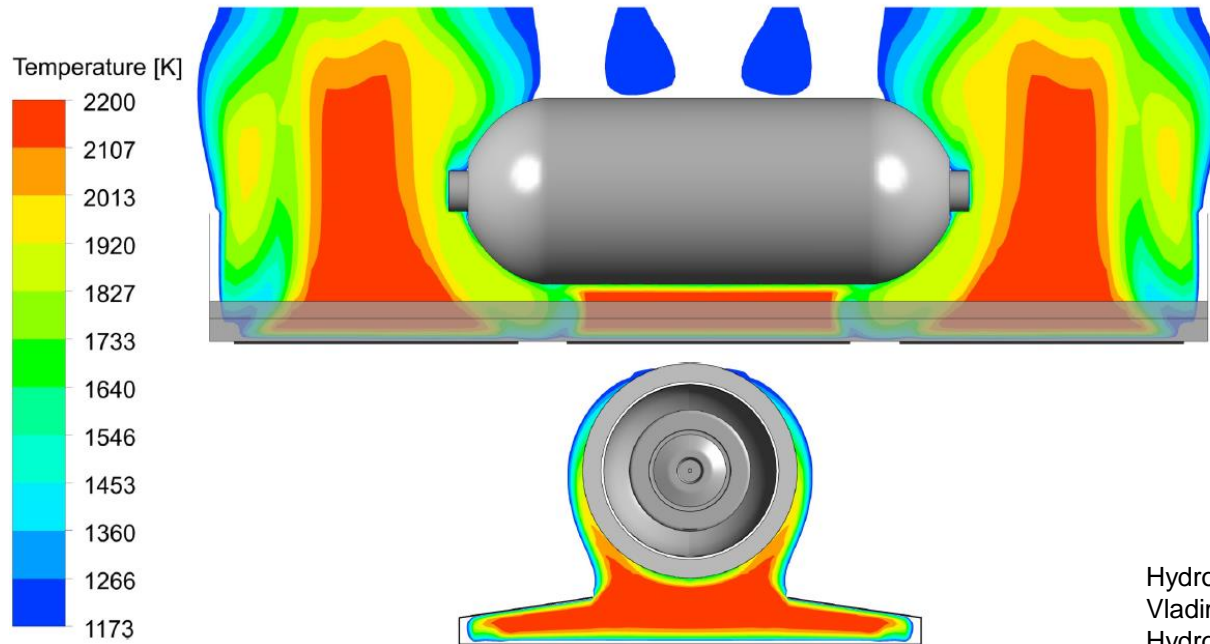
Karlsruher Institute of Technology (KIT) Germany (12 user projects)

Bonfire tests with premixed methane-air burner in nitrogen atmosphere
(at KIT-HYKA)



GRT 2013 requirement “flame impingement on the container surface across its entire diameter” **is satisfied (simulated temperature is above 590°C)!**

Bonfire tests with premixed methane-air burner in nitrogen atmosphere
(at KIT-HYKA)



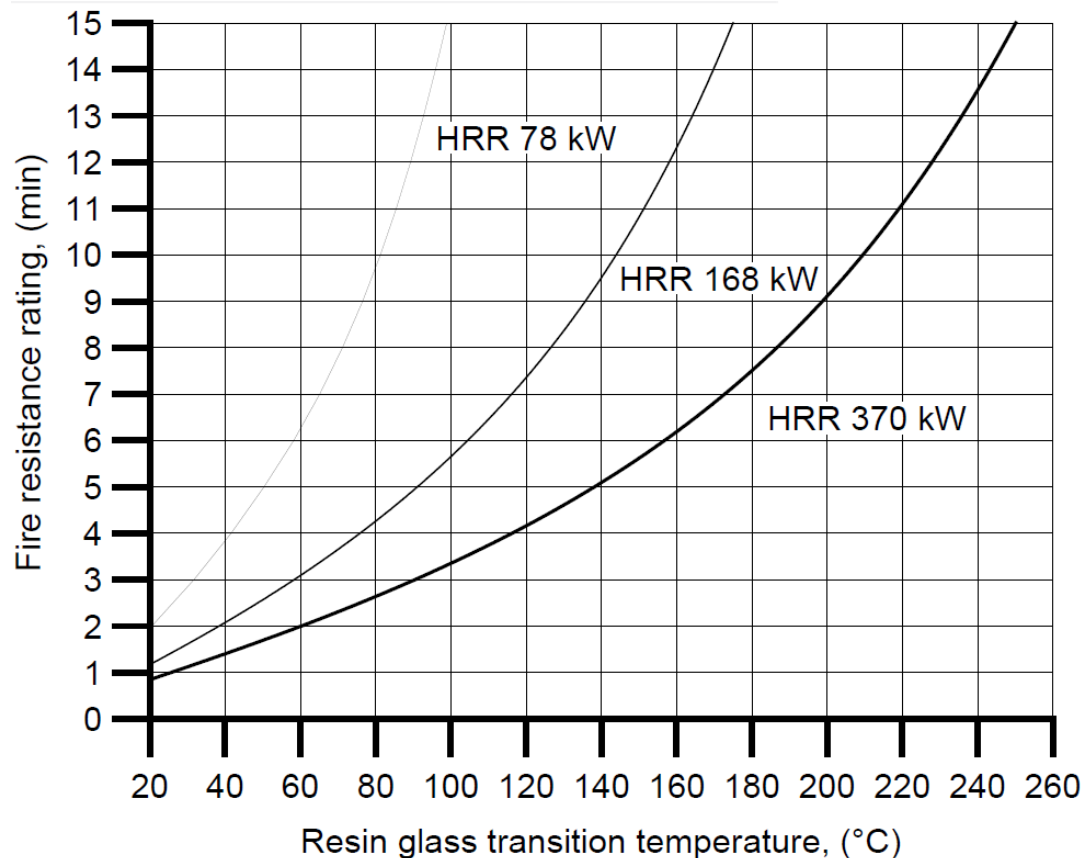
Basis of simulation
HRR 350KW

Hydrogen Safety: The state of the art;
Vladimir Molkov, 9th International Symposium
Hydrogen and Energy 2015 Emmetten (Switzerland)

GRT 2013 requirement “flame impingement on the container surface across its entire diameter” **is satisfied (simulated temperature is above 590°C)!**

Karlsruher Institute of Technology (KIT) Germany (12 user projects)

Bonfire tests with high pressure vessels (comparison between thermal protection by special coating and uncoated vessels)



Assumption: Correlation between resin glass transition temperature and failure

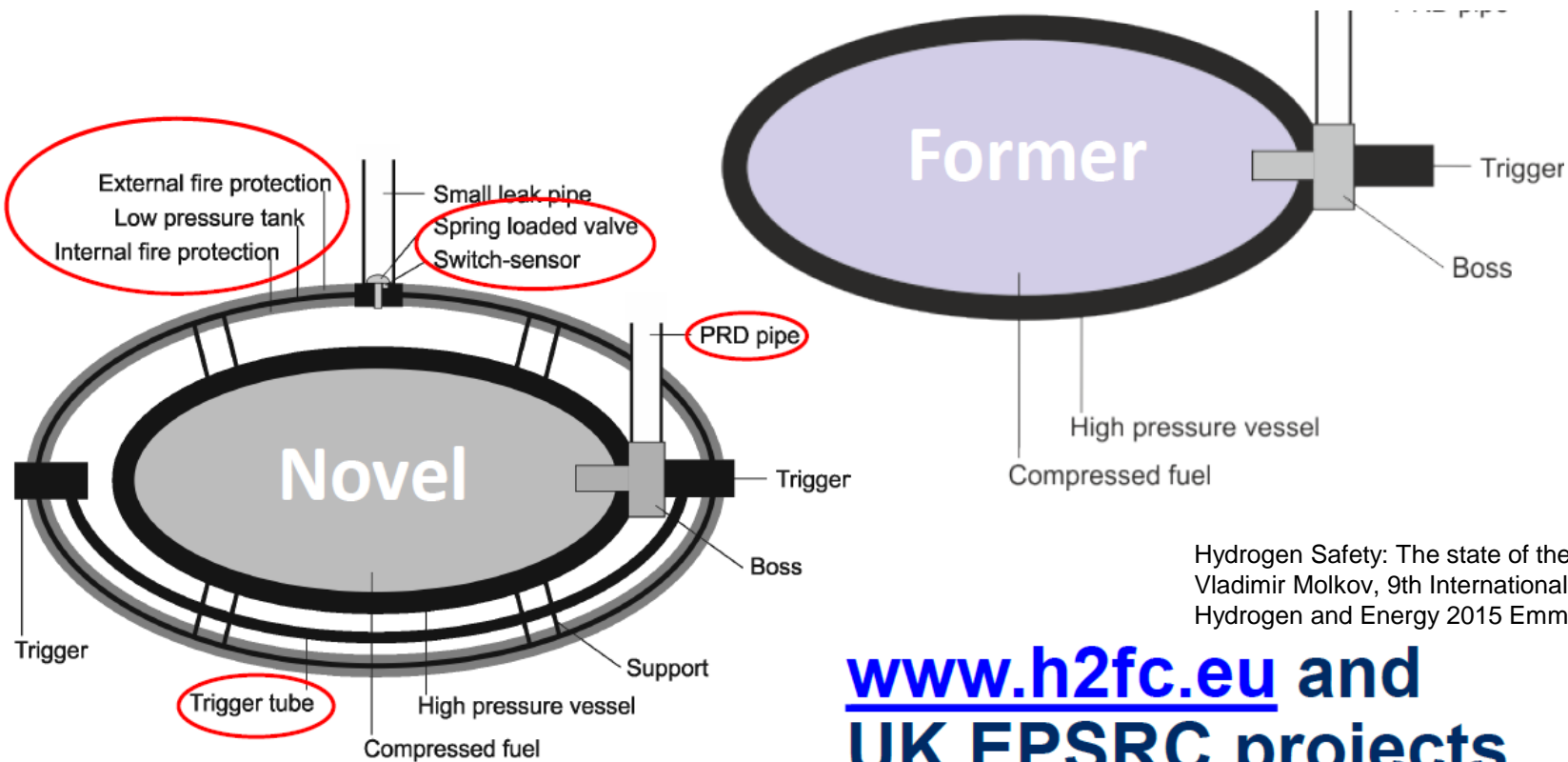
Hydrogen Safety: The state of the art;
Vladimir Molkov, 9th International Symposium
Hydrogen and Energy 2015 Emmetten (Switzerland)

Karlsruher Institute of Technology (KIT) Germany (12 user projects)

First results:

None coated high pressure vessels failure < 15min

Coated high pressure vessels > 120 min



Hydrogen Safety: The state of the art;
Vladimir Molkov, 9th International Symposium
Hydrogen and Energy 2015 Emmetten (Switzerland)

www.h2fc.eu and
UK EPSRC projects

Investigation of wall attached jets

Test Matrix Distribution Experiments

| Wall at BOTTOM | | | |
|-----------------------------|---|-------------------|--------------------|
| Distance | dp _(Nozzle-amb) for Release Rate He/H ₂ [mbar] | | |
| | Slow (19 m/s) | Fast (318 m/s) | Sonic (365 m/s) |
| | 4 mm (1 x d _N) | 0,3/0,15 | |
| 12 mm (3 x d _N) | 0,3/0,15 | 89,3/43 | 120/57 |
| 20 mm (5 x d _N) | | 89,3/43 | |

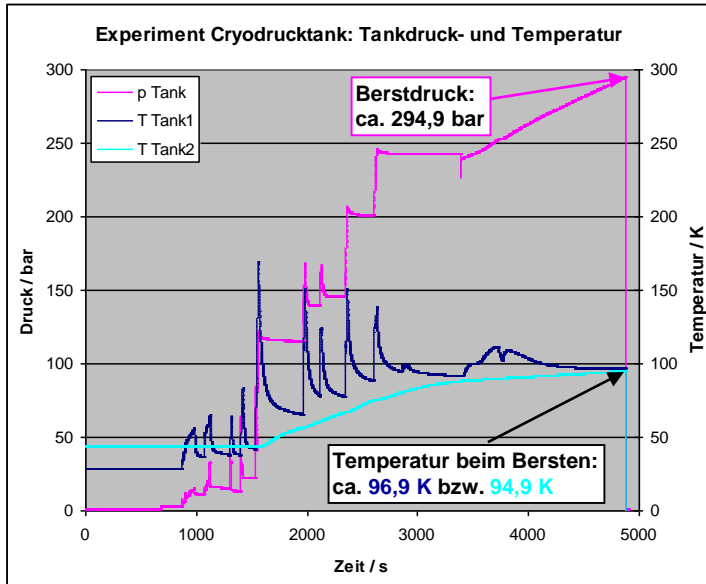
| Wall at SIDE | | |
|-----------------------------|---|-------------------|
| Distance | dp _(Nozzle-amb) for Release Rate He/H ₂ [mbar] | |
| | Slow (19 m/s) | Fast (318 m/s) |
| | 4 mm (1 x d _N) | 0,3/0,15 |
| 12 mm (3 x d _N) | 0,3/0,15 | 89,3/43 |
| 20 mm (5 x d _N) | | 89,3/43 |

Andreas Friedrich (PS)
Pierre Benard (UQTR)
Peter Oshkai (UVIC)

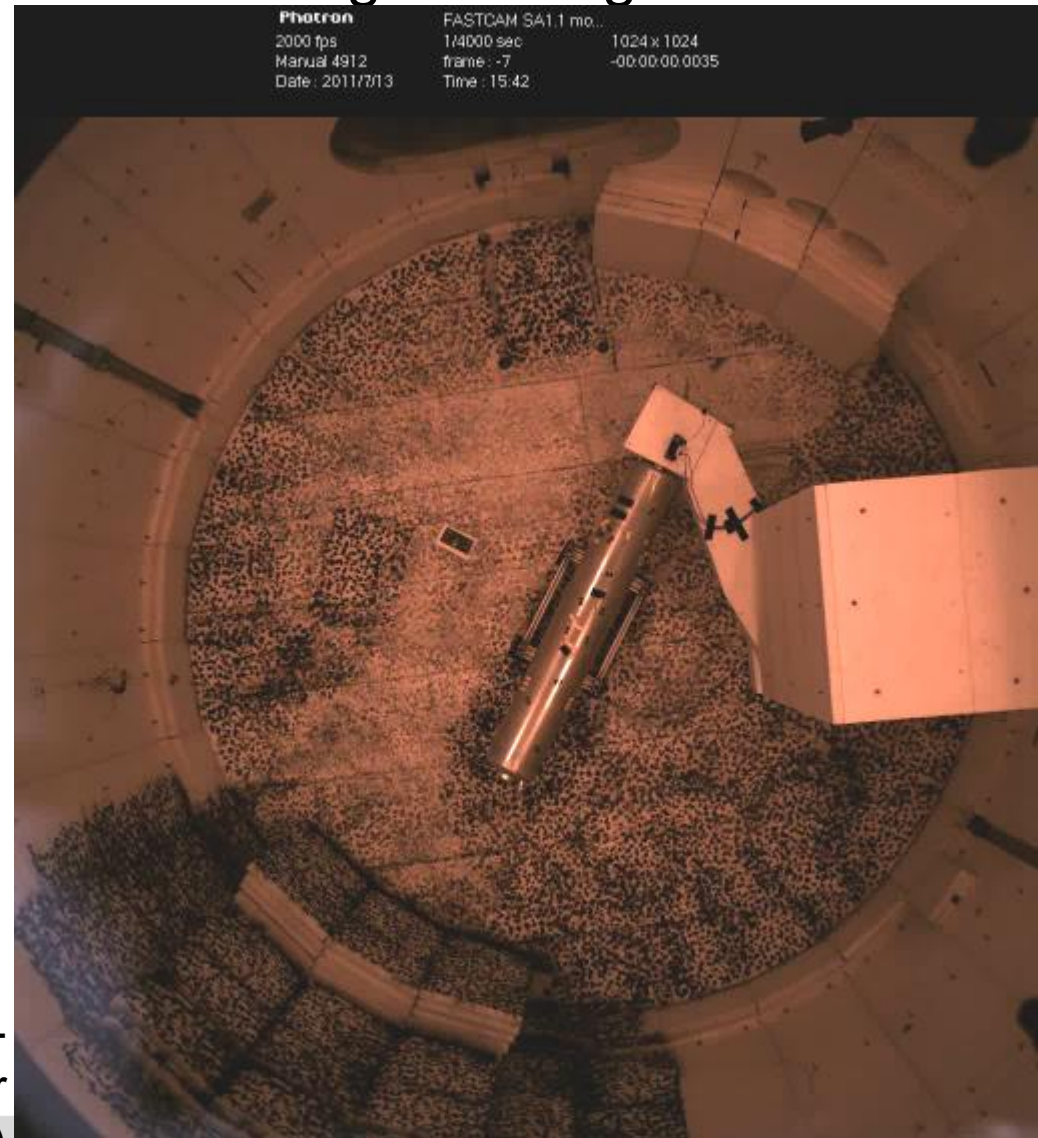
Experiment 2: Bersttest mit vorgeschädigtem Krvodrucktank



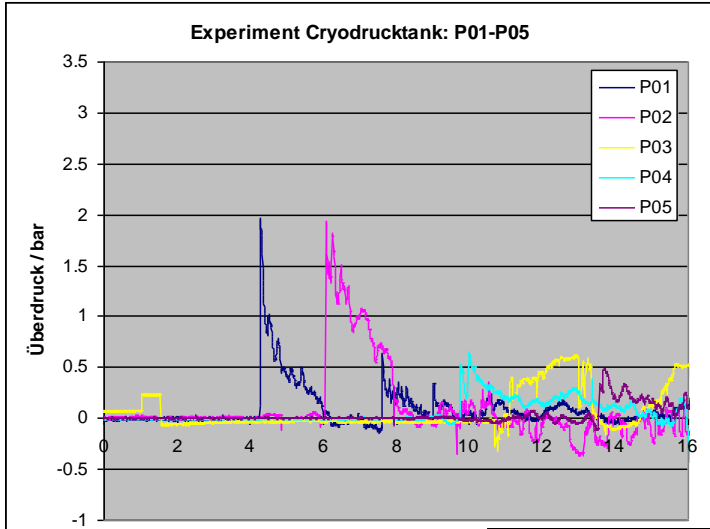
Vorschädigung durch eine Nut unter der Außenhülle



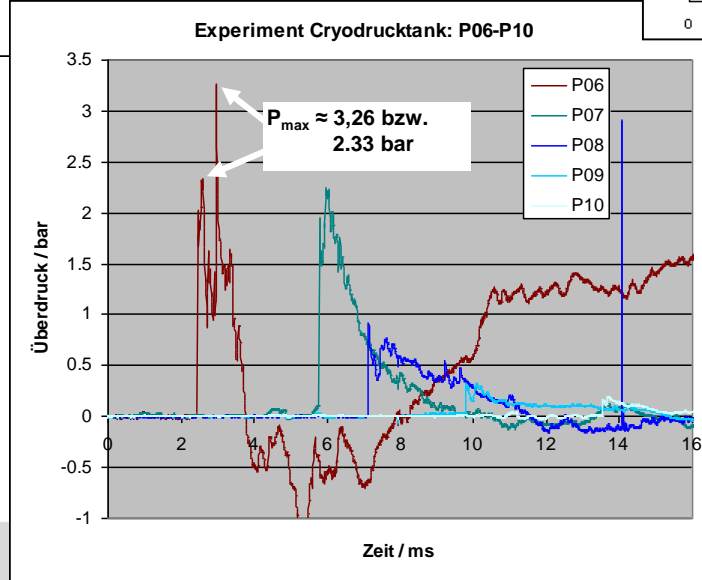
Aufnahme mit einer High-Speed-Kamera (2.000 fps) in 100-facher Zeitlupe (20 fps)



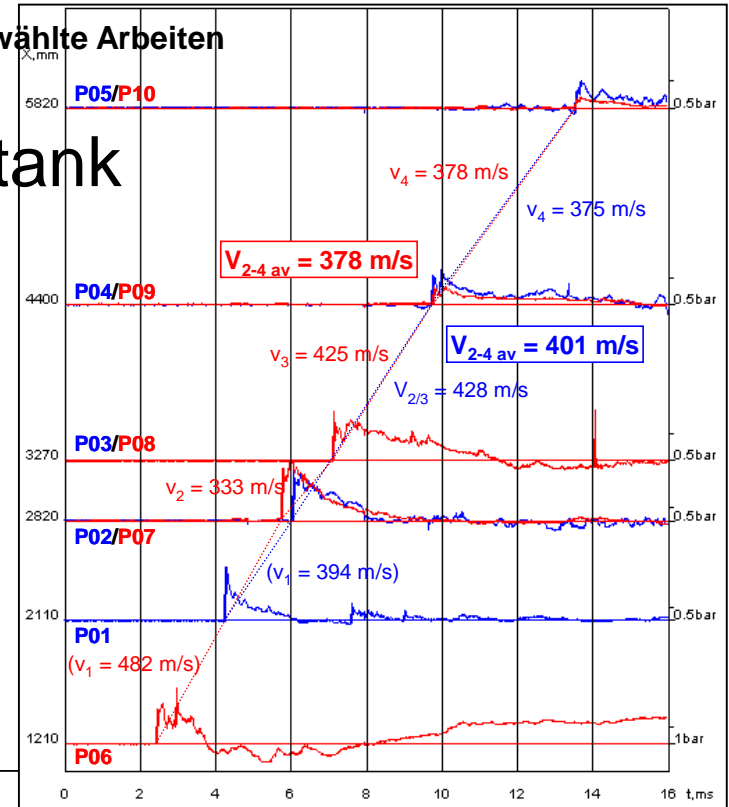
Experiment 2: Bersttest mit vorgeschädigtem Kryodrucktank



Zeit / ms



Zeit / ms



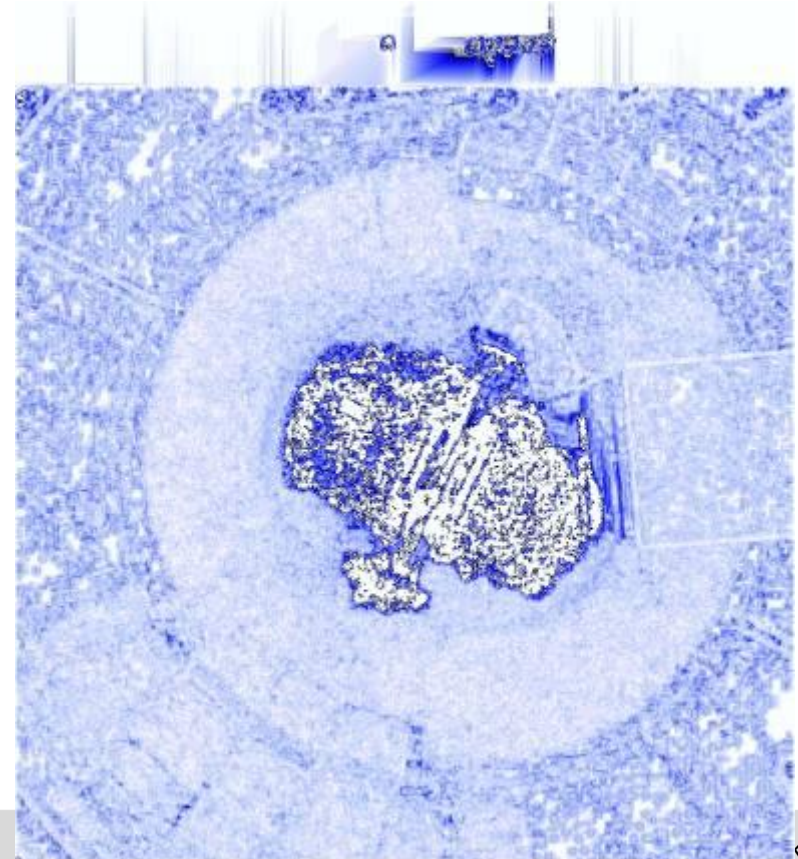
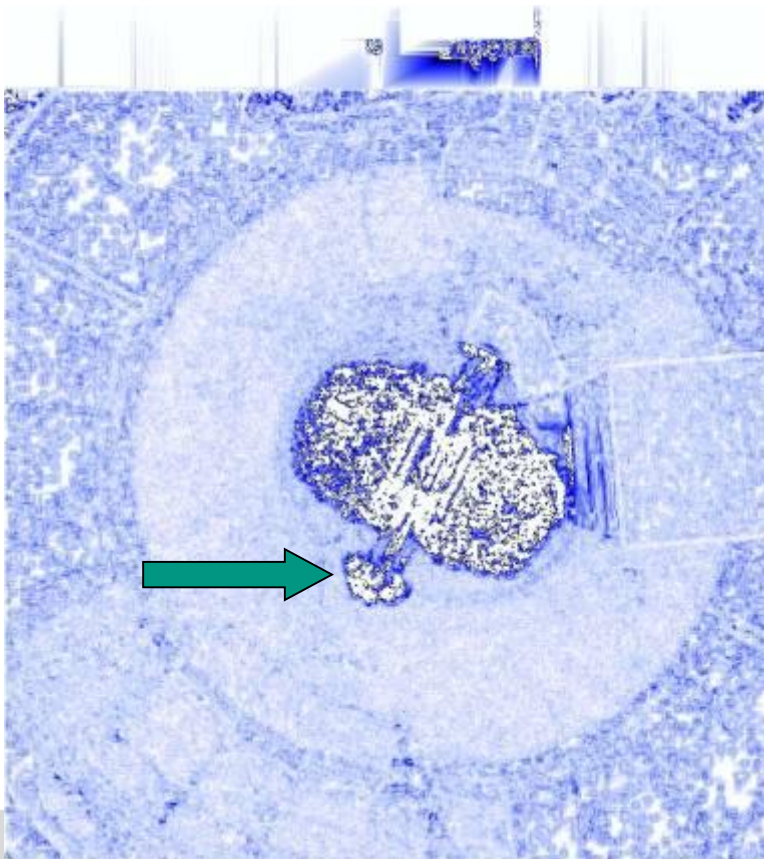
Druckwelle
expandierendes
Gas:

p_{max} : ca. 3,26 bar
 v_{av} : ca. 390 m/s

Experiment 2: Bersttest mit vorgeschädigtem Cryodrucktank

Qualität von BOS Bildern (1000 fps)

Beobachtung des Deckelabrisses, vermutlich auf Entlastungswelle und Reflektionen durch den Festkörper erklärbar

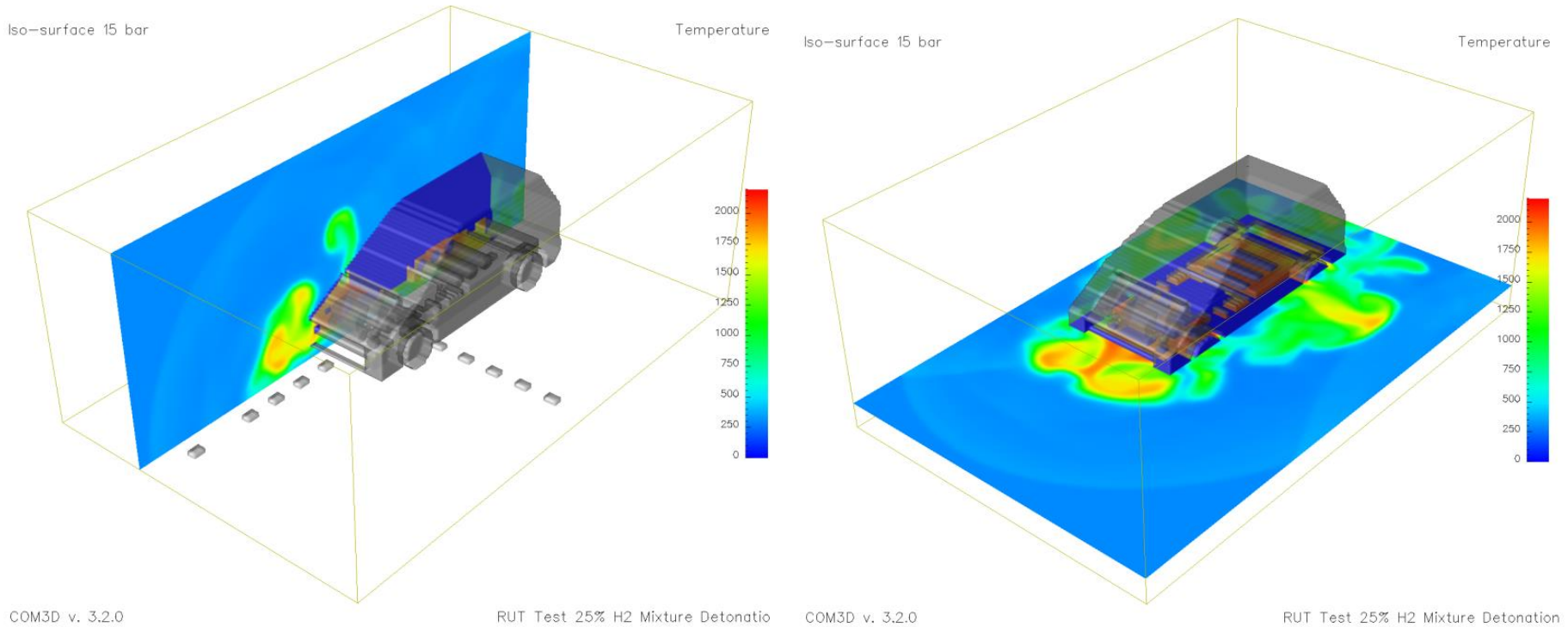


Experiment 2: Bersttest mit vorgeschädigtem Cryodrucktank

Schadensbilder:



COM3D Simulation of a hydrogen combustion beneath a FC car



Prenormative research to support risk-informed standards

Basic Research in SCI POFIll: **Experimental investigations of unconfined spherical flame behaviour in H₂/CH₄/O₂/N₂ mixtures**

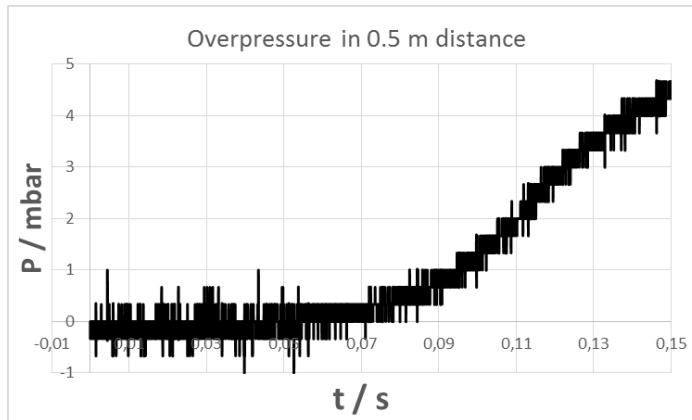
Large scale: Diameters up to 1 m of premixed spheres

Unconfined conditions:

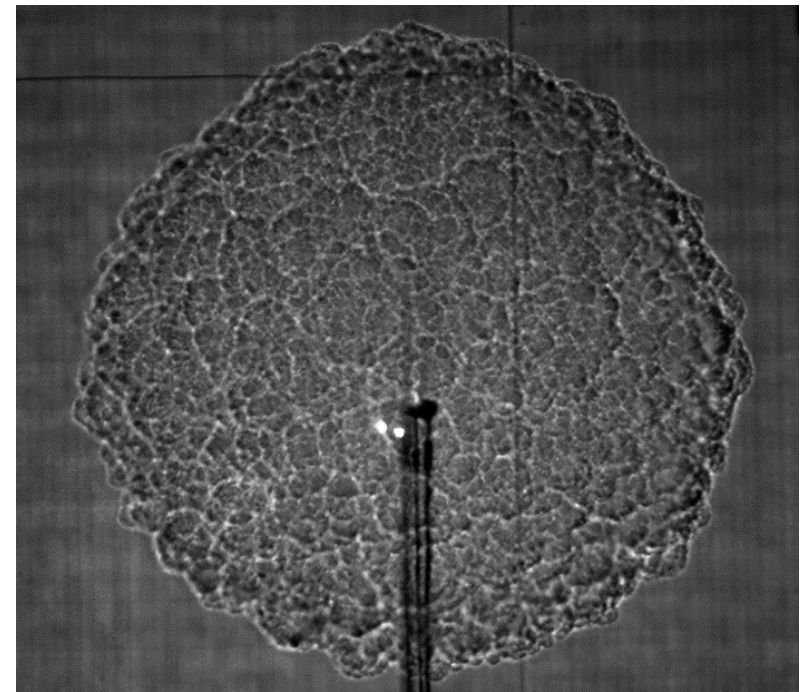
Low pressure rise in the combustion environment

Large scale shadow technique:

Observation area > 1 m²; frame rate up to 20000 f/s



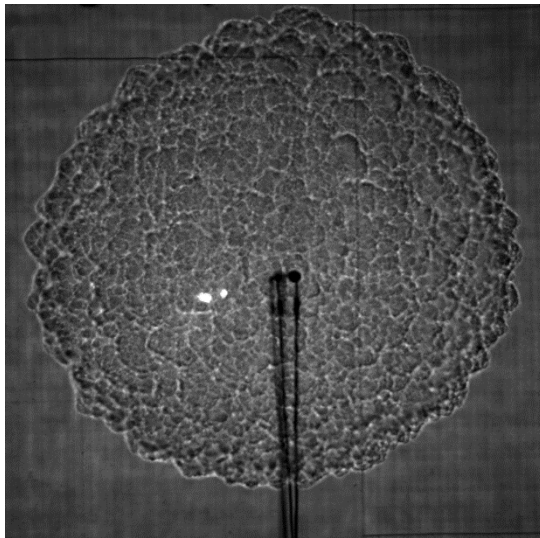
Overpressure in 0.5 m distance to point of ignition



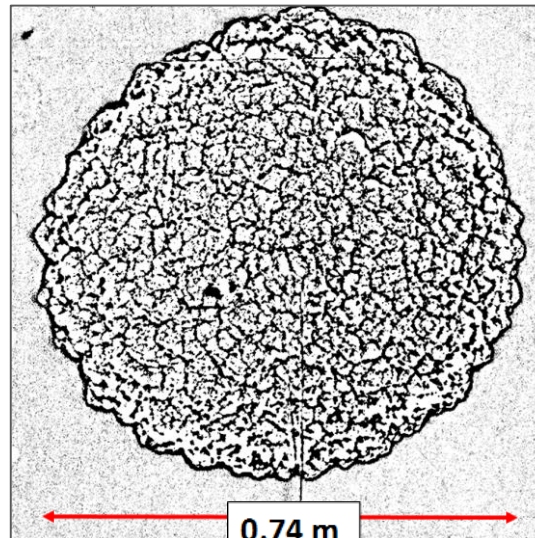
Large scale shadow picture (12% H₂-air)

Experimental investigations of unconfined spherical flame behaviour in $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures

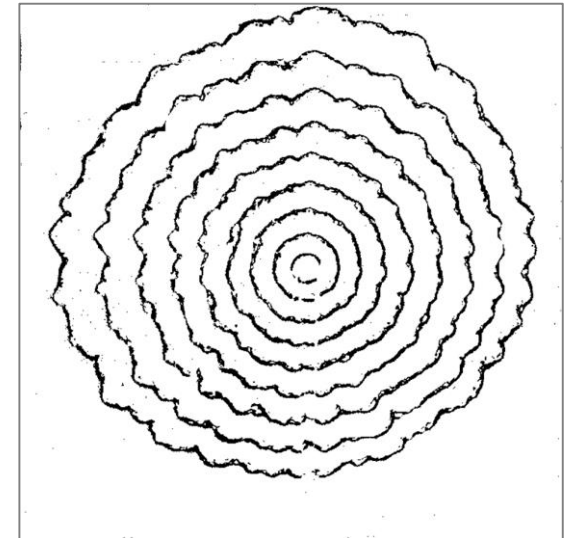
Example results – Image processing for 14% H_2 in air



Original image



Processed



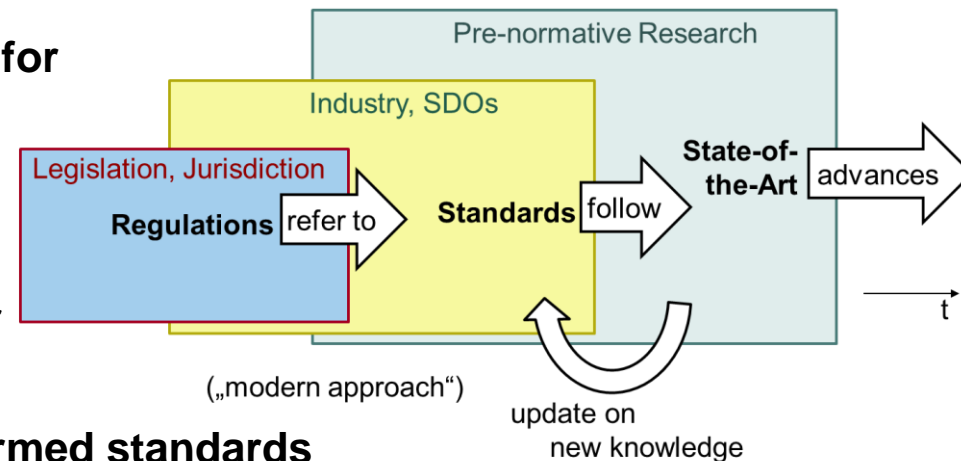
Flame front propagation:
14% H_2 ; time step = 16.6 ms:

Pre-normative Research for Safe Use of LH2

PRESLHY Objectives

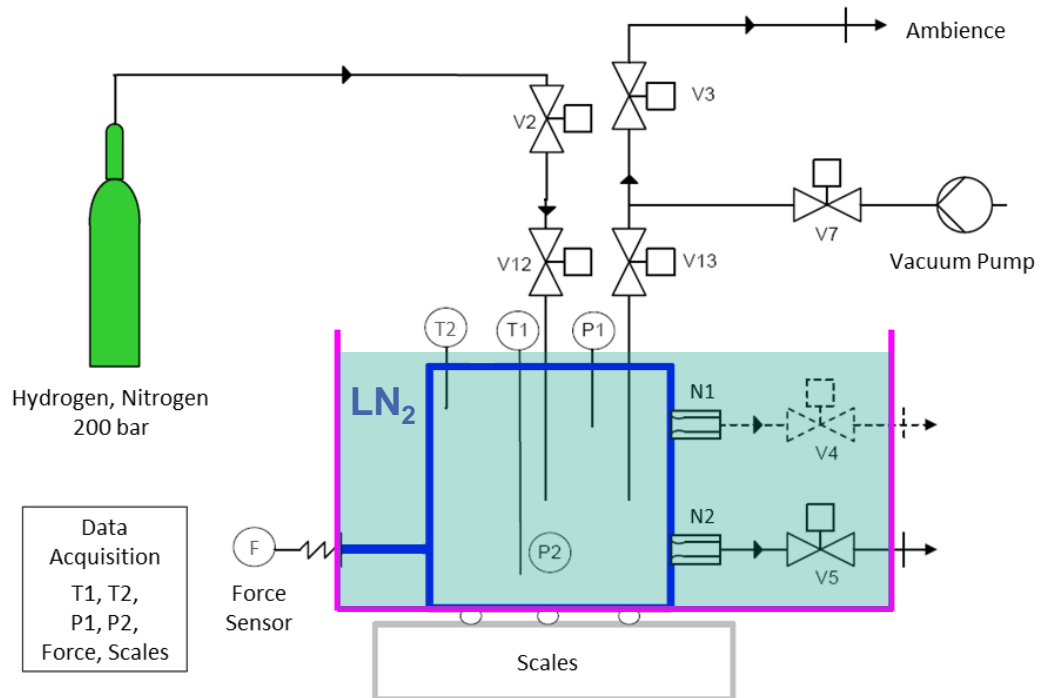
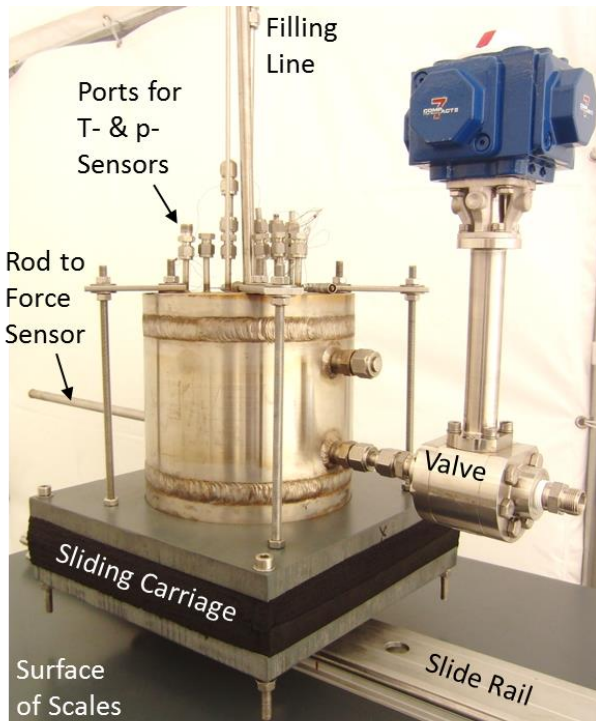


- Report on the **initial state-of-the-art and knowledge gaps** with priorities related to the envisaged use of LH2
- Execute adjusted **experimental program** addressing release, ignition and combustion phenomena with highest priorities
- Document and publish detailed, aggregated and interpreted data in a FAIR way
- Develop **suitable models and engineering correlations** and integrate them in a suitable open risk assessment toolkits
- Provide **enhanced recommendations for safe design and operations** of LH2 technologies
- **Support international SDOs** in
 - **updating of existing standards** or
 - **developing of new international performance based and risk informed standards**
- Document and disseminate the **enhanced state-of-the-art**



E3.1 DISCHA-Facility

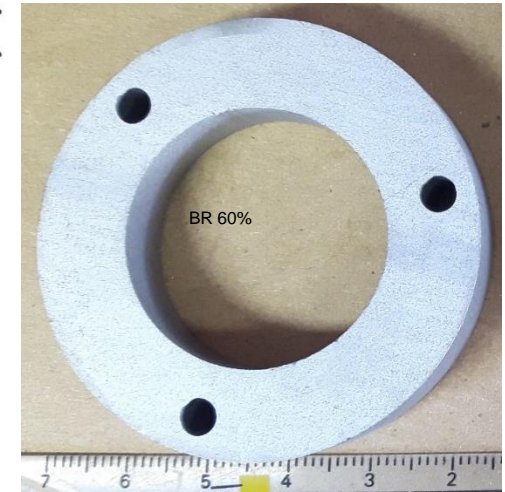
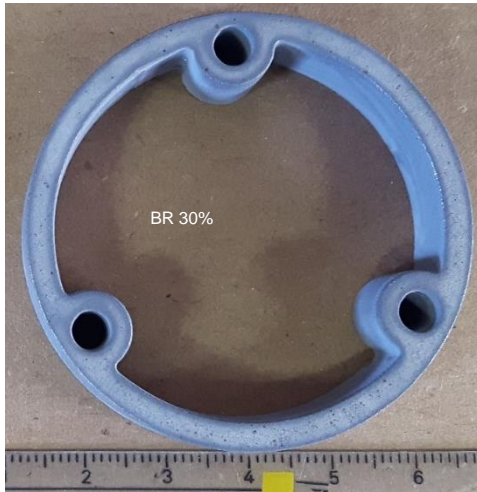
■ Preliminary Experimental Setup & Instrumentation “Cold” Tests



- Vessel and Valve will be cooled from outside by a bath of LN₂,
- Lowest temperature to be reached in vessel is 77 K,
- Release of LN₂ or GH₂ possible, **initial LH₂-release not possible!**

E5.2: Combustion-Tube-Facility

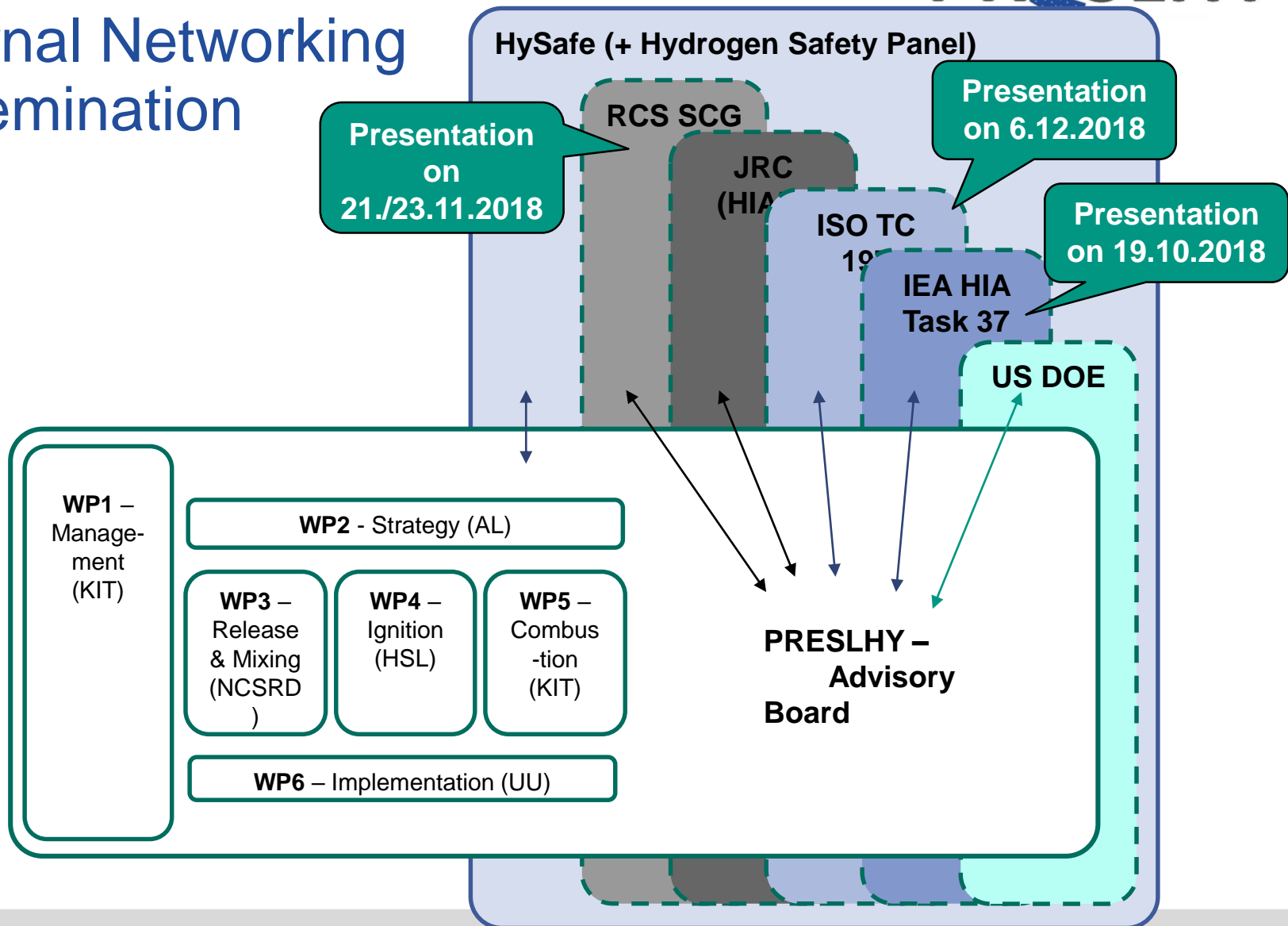
- Obstacles



- 2 different obstacles (BR 30% and BR 60%),
- obstacles will be positioned evenly along the complete tube length (spacing: 1 inner diameter of tube) via three thin threaded rods,
- obstacles were manufactured externally (already delivered).

PRESLHY

External Networking Dissemination



H2FC User Project 2051

Behavior of hydrogen jet releases close to surfaces

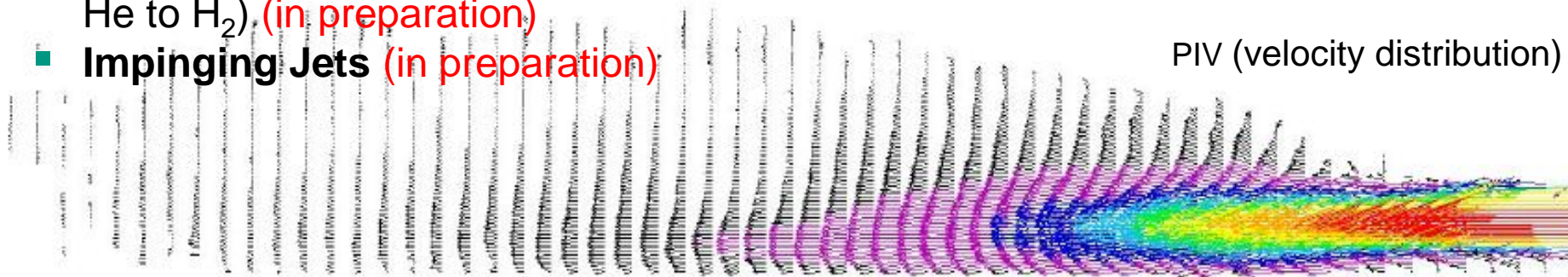
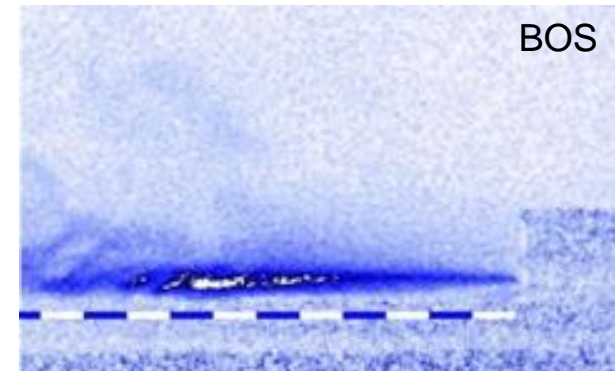
Objective: Investigate wall effects and provide experimental data on H₂ (or He) releases close to surfaces without and with ignition

Approach:

- Unignited Tests with He in LaserLab to visualize Flow Field using PIV + BOS
- Ignited tests with H₂ to determine Flammable Length of jet without+ with surface

Test Matrix:

- **Unignited Tests:** 3 different jet releases from a circular nozzle with a surface arranged in 3 different distances besides or below the jet axis.
- **Ignited Tests:** ignition of 5 selected scenarios of the unignited experiments (properties transformed from He to H₂) (in preparation)
- **Impinging Jets** (in preparation)



Was bedeutet Sicherheit überhaupt?

Definition laut ISO/IEC:

Sicherheit ist die Freiheit von
nicht-akzeptierten Risiken

↑
Unterschiedliche Festlegung
durch verschiedene Kulturen,
Gruppen oder Individuen

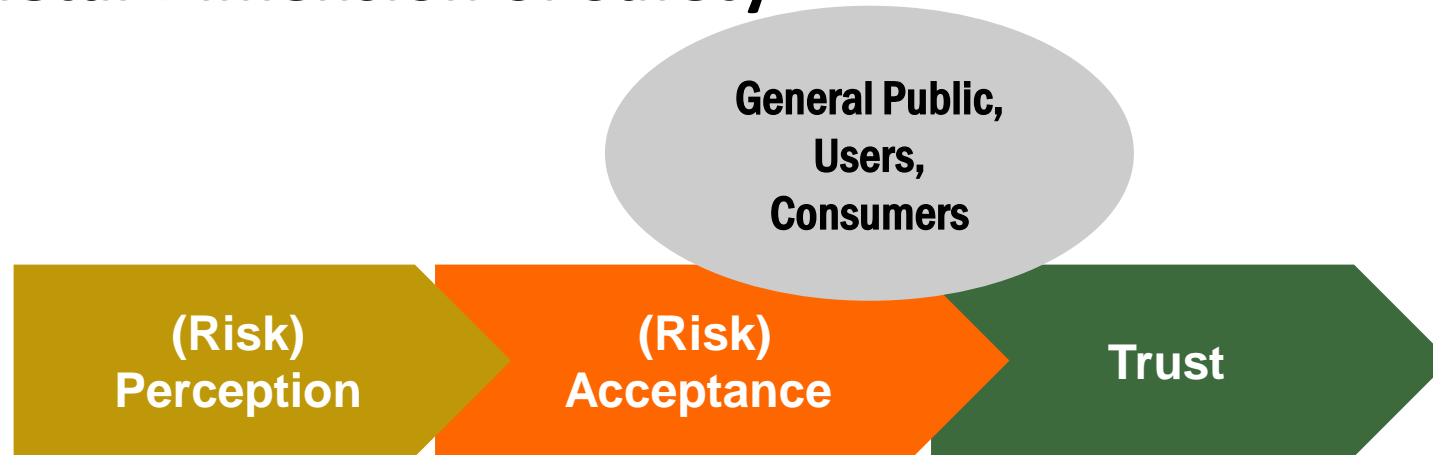
↑
rein technischer Term:
R(isiko) = p x S(chaden)

Akzeptanz innovativer Technologien



Wasserstofftechnologie am Boden (Quelle: Wikipedia)

Societal Dimension of Safety

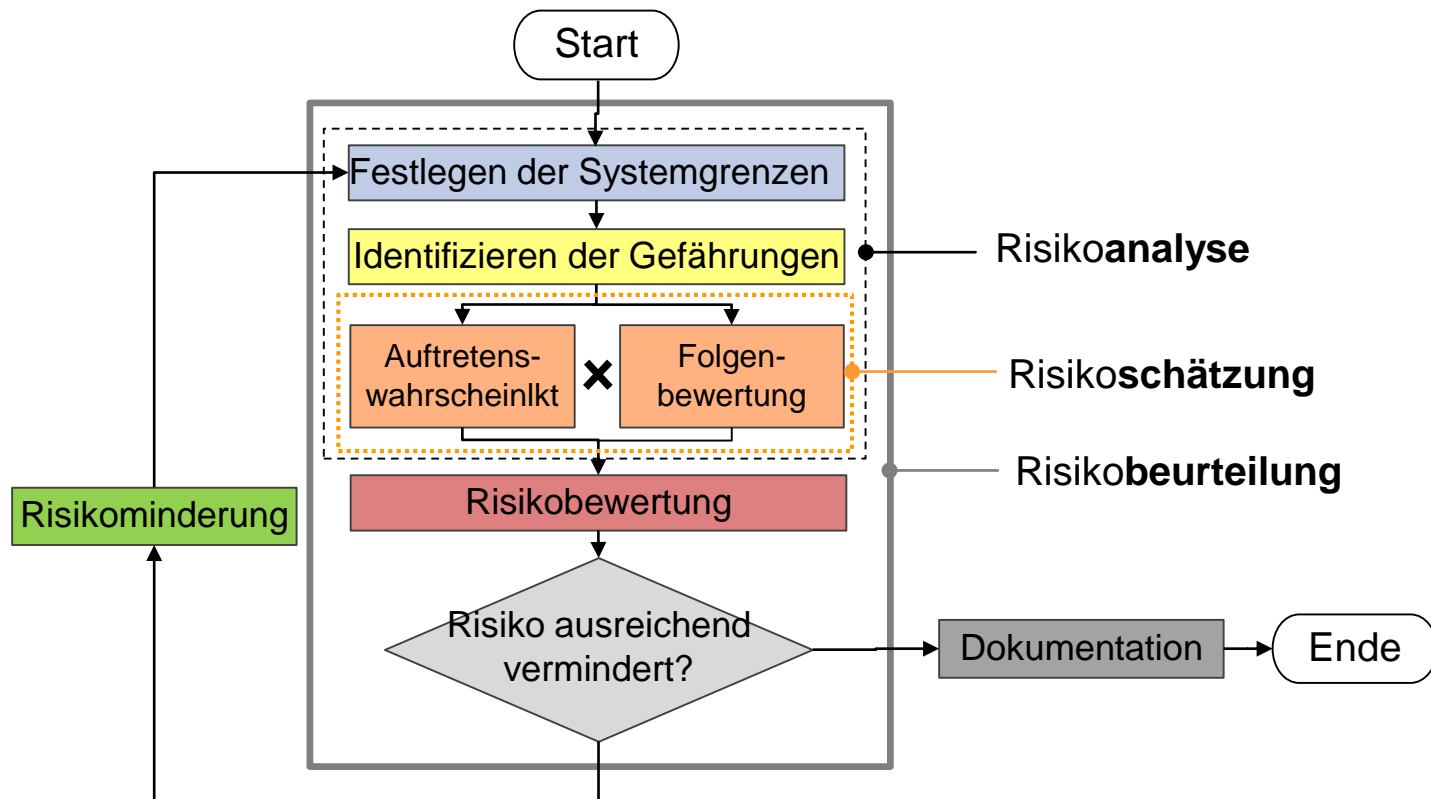


- Education
- Peer groups
- Media

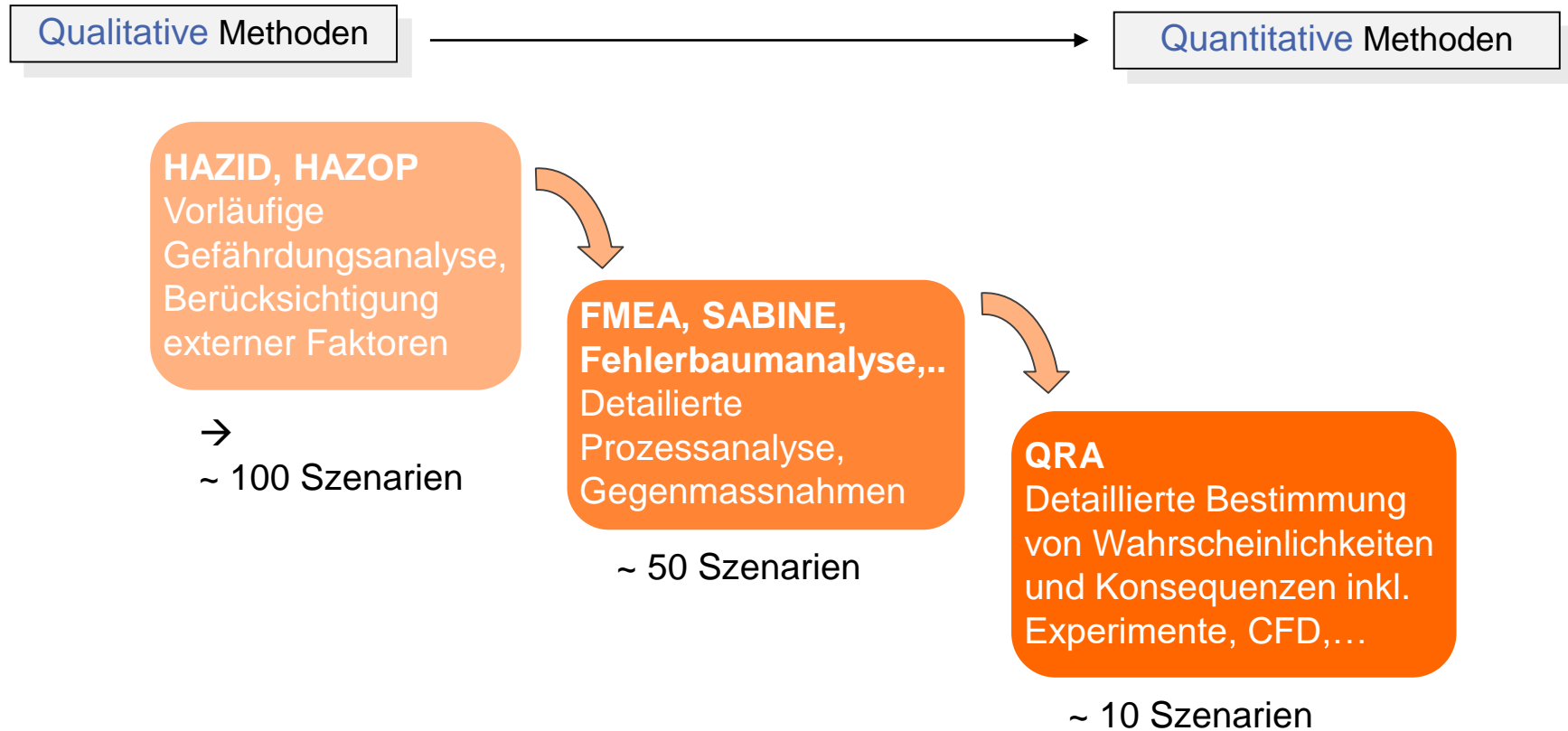
- Needs satisfied?
- Individual benefits („simplifies my life“, low costs)
- Individual control
- No potential for catastrophic consequence
- No long term consequence on next generations

- Long term positive experience
- Validated standards
- Successful branding
- Silently convincing
- No individual dissapointment
- No major incident

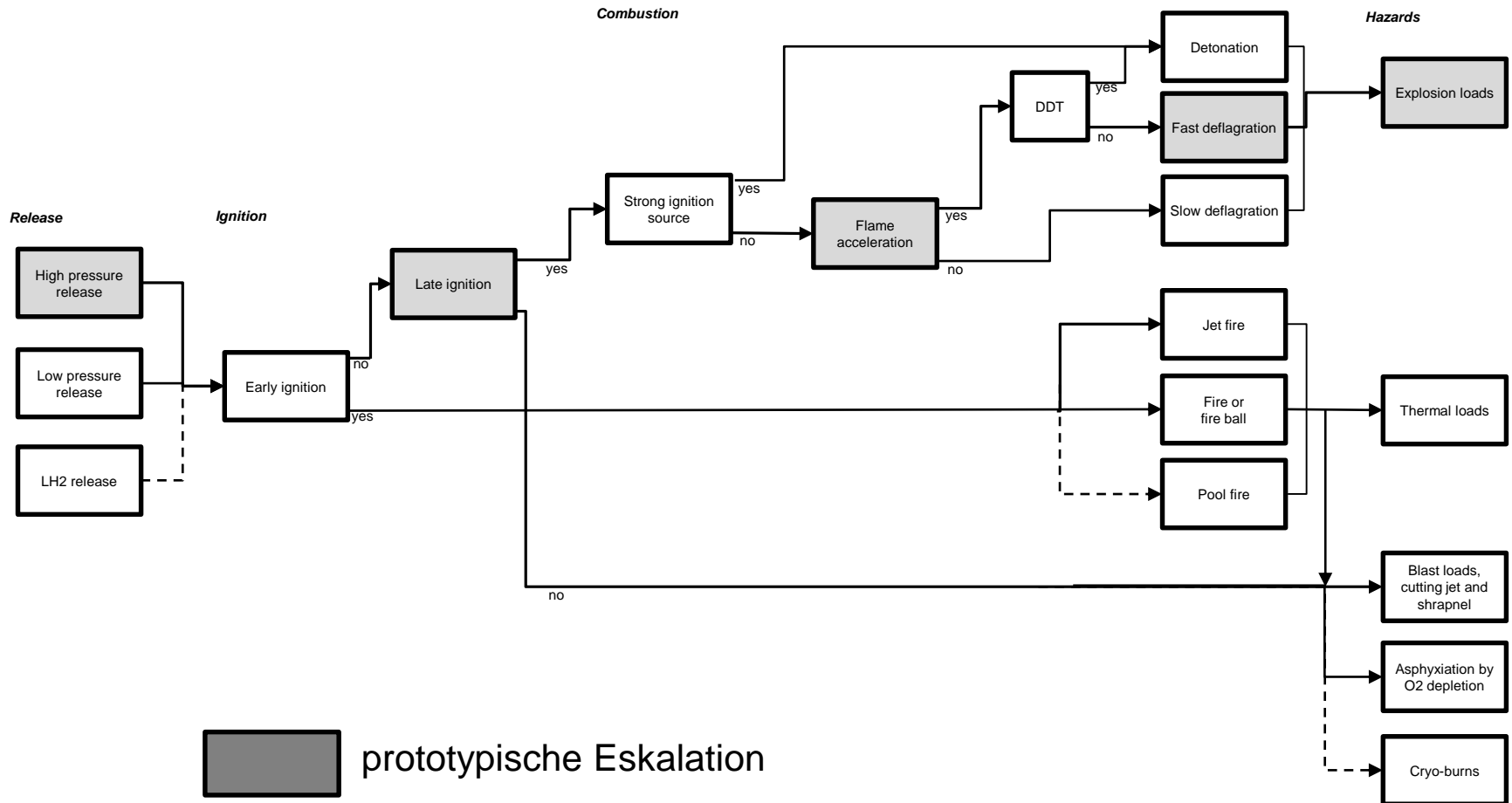
Risikobeurteilung als iterativer Prozess



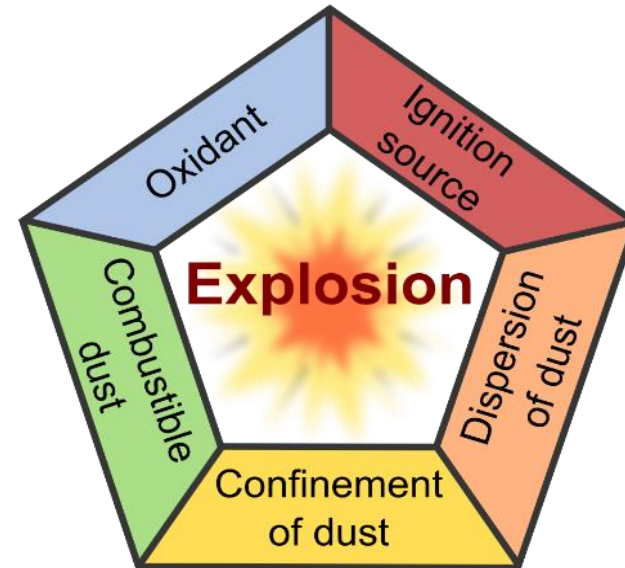
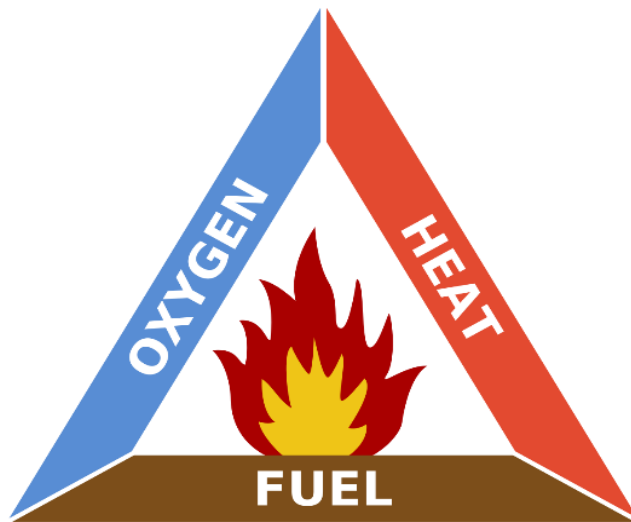
Mehrstufiges Verfahren für Risikoanalysen



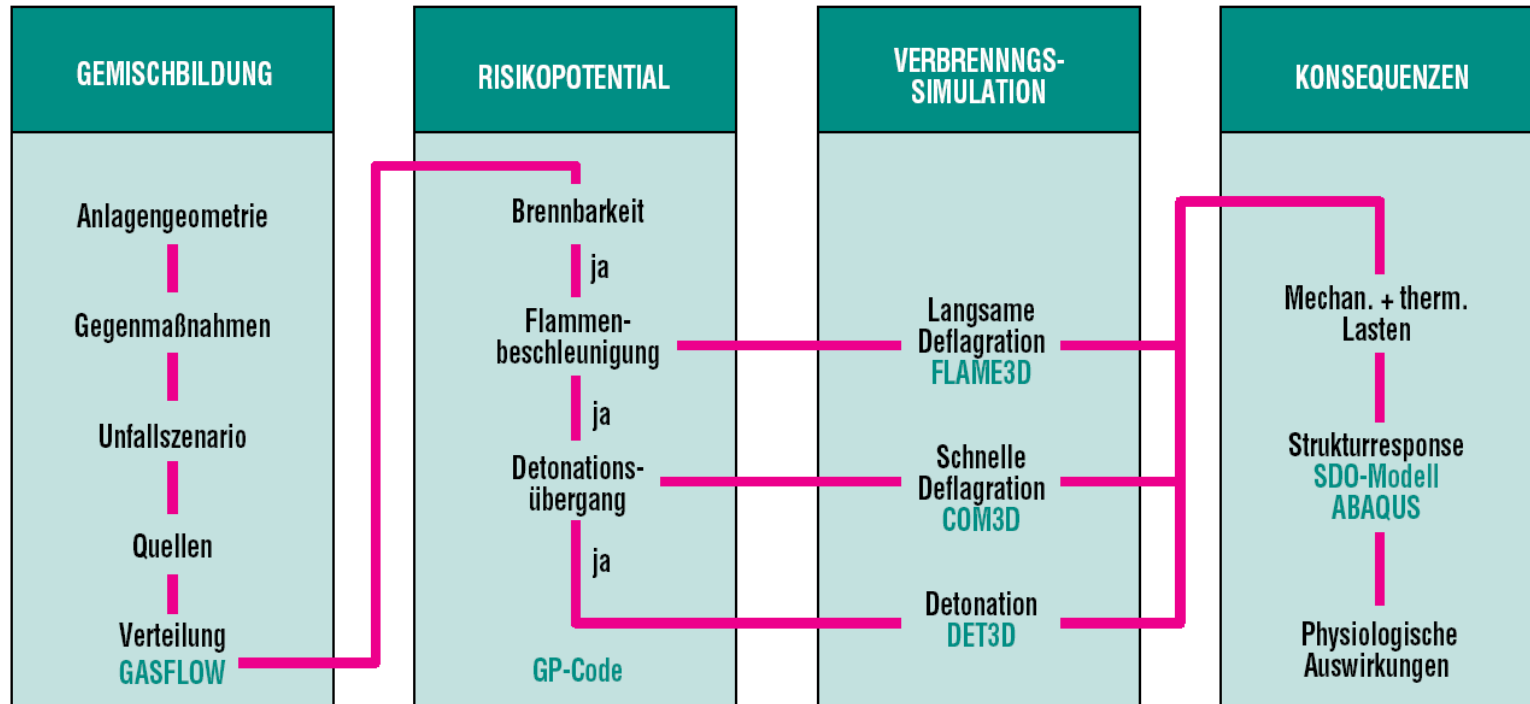
Fehlerbaumanalyse für Wasserstoffunfälle



Feuer-Dreieck und Explosions-Pentagon

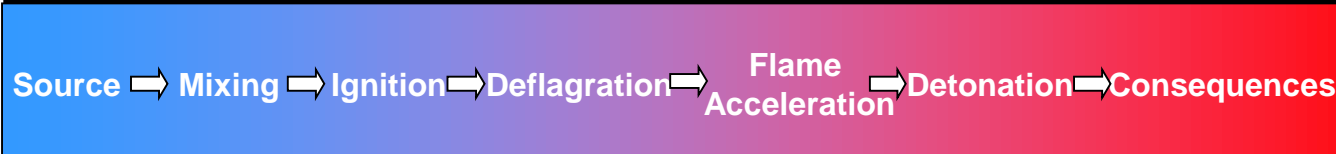


Deterministische Unfallfolgen-Bestimmung



Phenomena

Chain of events in a prototypical accident ...



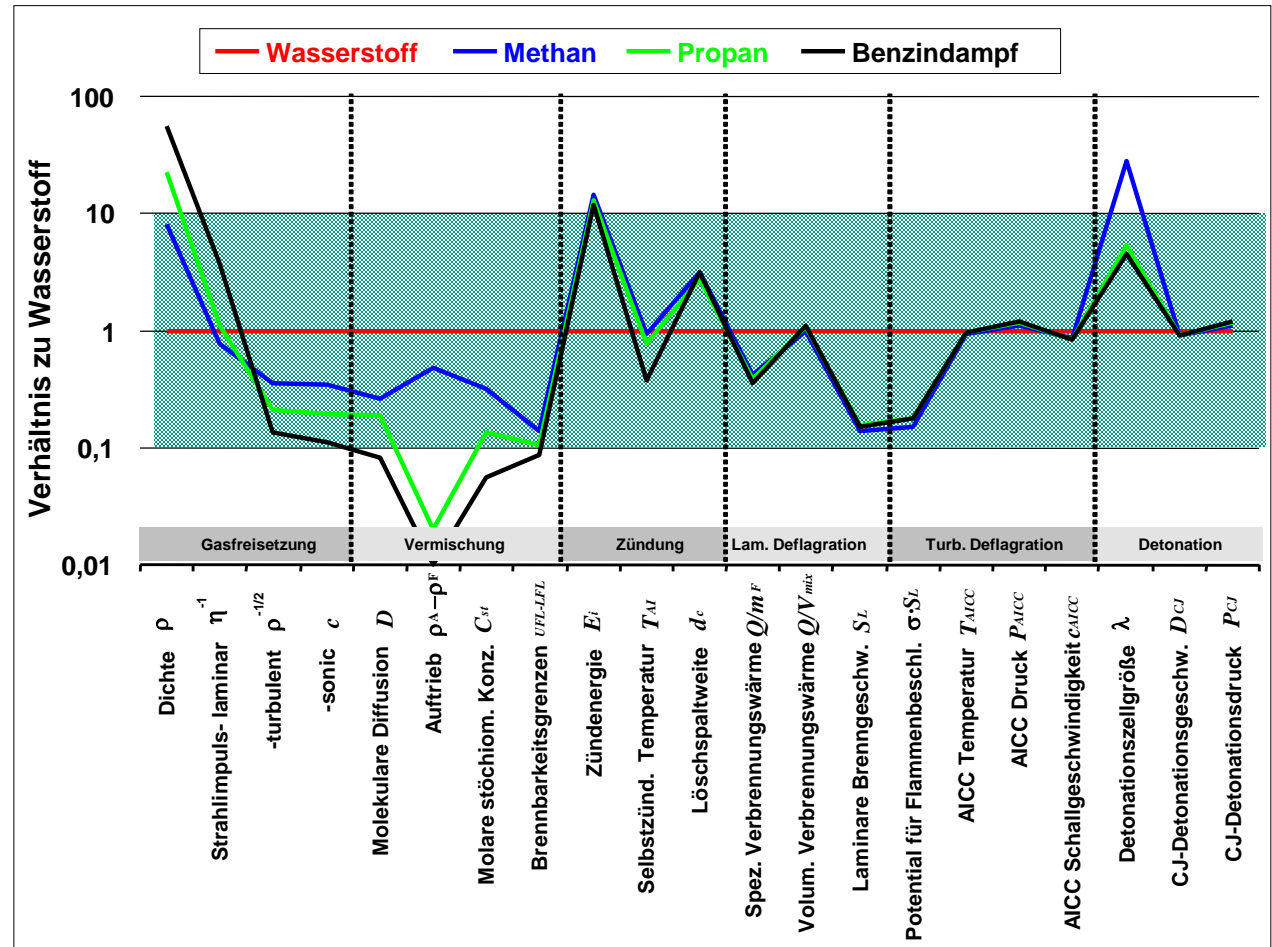
... characterised by complex, non-linear physical and chemical phenomena with potential for **escalation**

Hazards are quite different compared to other gaseous energy carriers - qualitatively & quantitatively

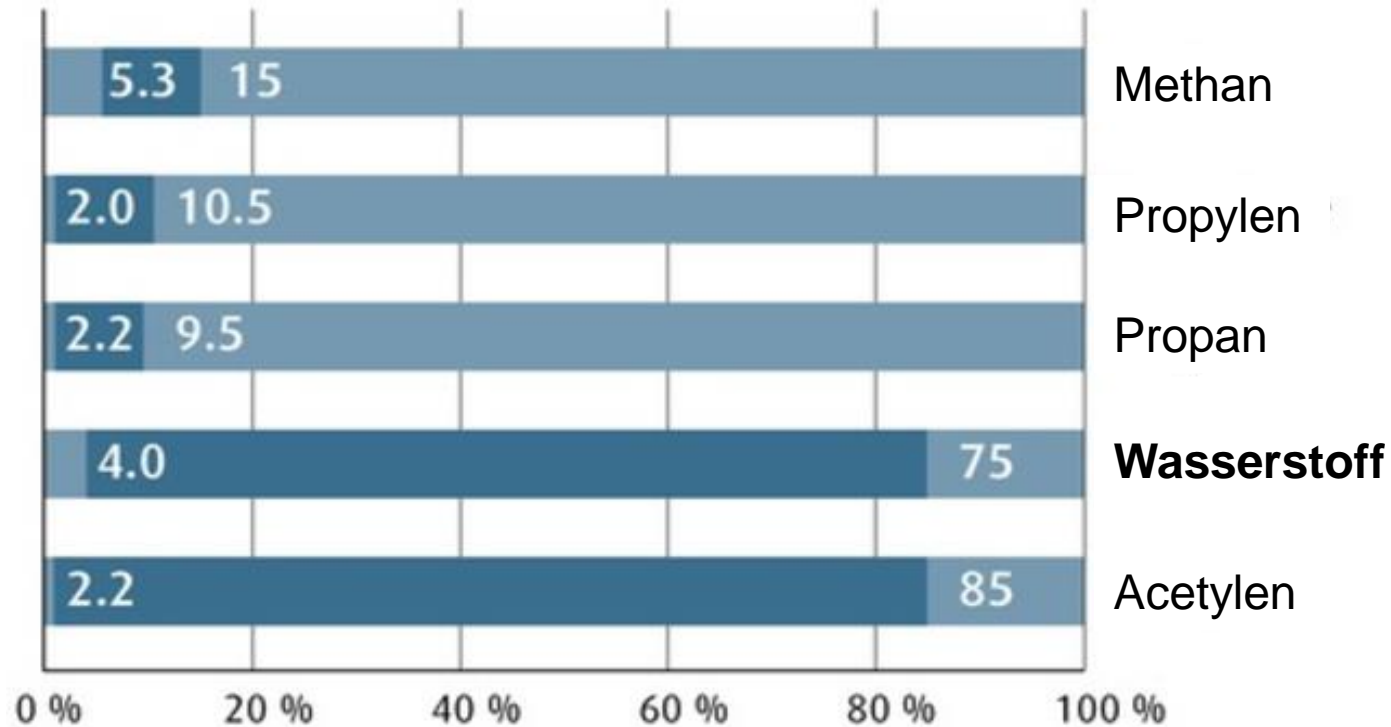
→ **Informed, multi-tier approach for explosion protection required**

Vergleich sicherheitsrelevanter Eigenschaften über Ereignissequenz

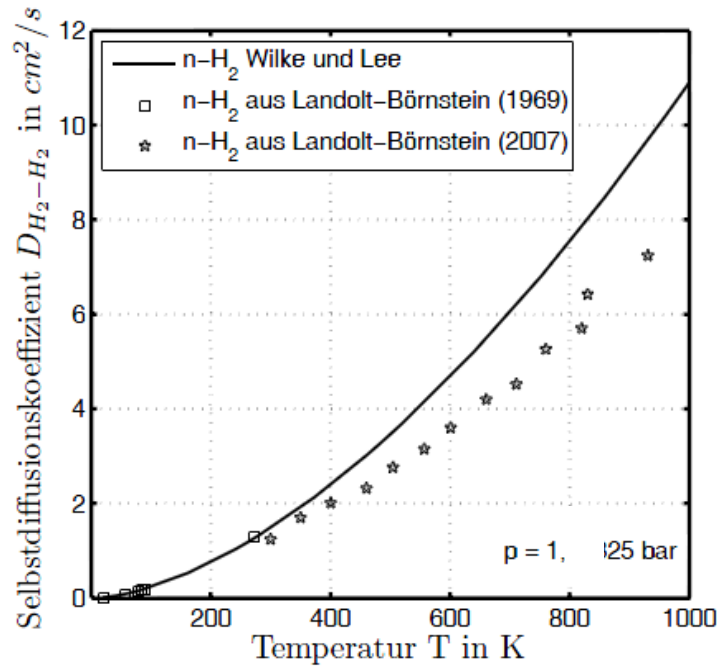
- Unterschiede zwischen H_2 und anderer Brenngase erreichen Faktor 10 in nahezu jeder Phase der Ereigniskette
- Erfolgreiches Risikomanagement erfordert H_2 -spezifische Analysen und Kontrollmaßnahmen



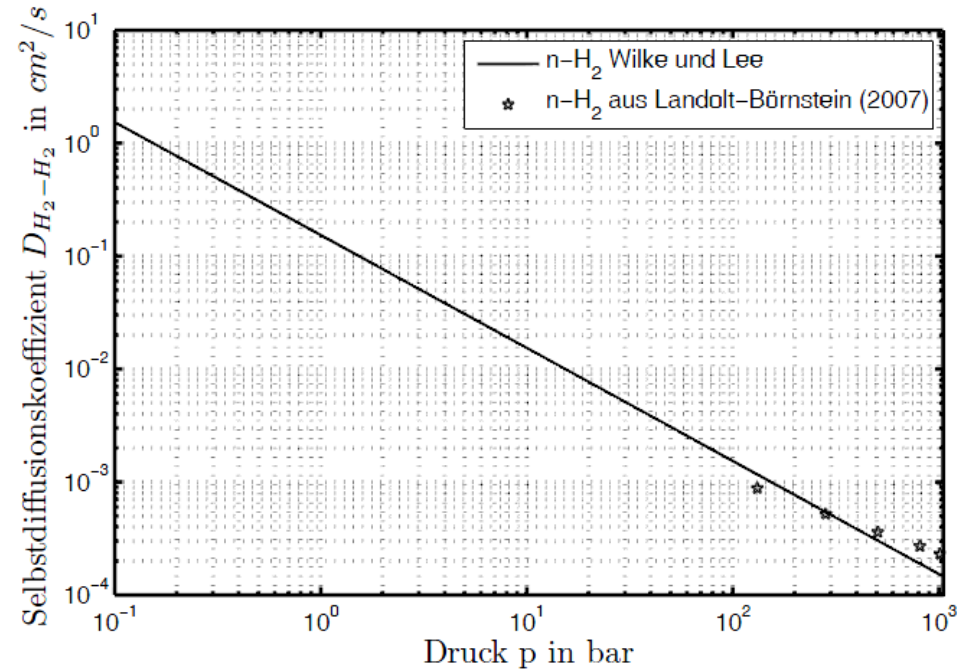
Zündgrenzen im Vergleich



Diffusionseigenschaften von H₂



At p = 0,101325 MPa



At T = 78K

Hazard Identification and Risk Assessment (RA)

Best Safety Practices

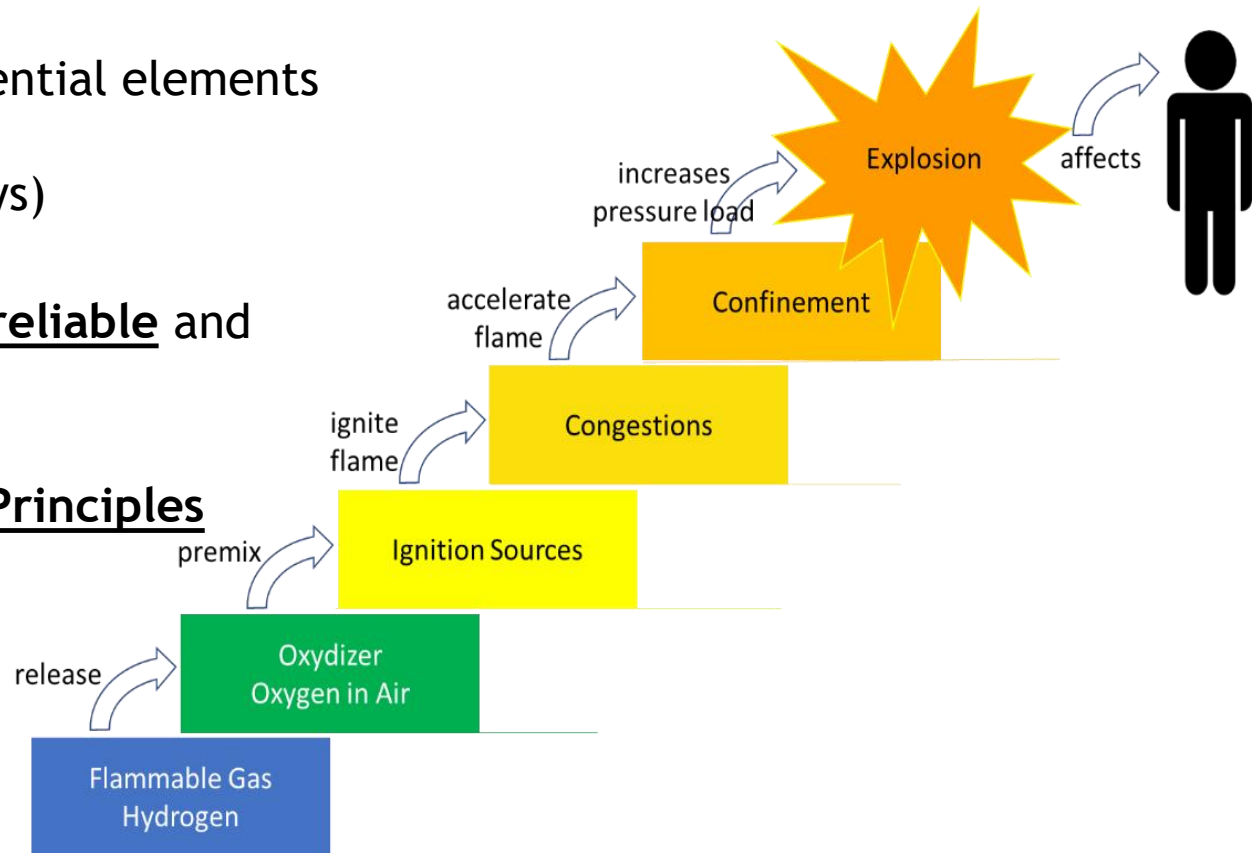
Accident = chain of escalating events

Best Safety Practises =

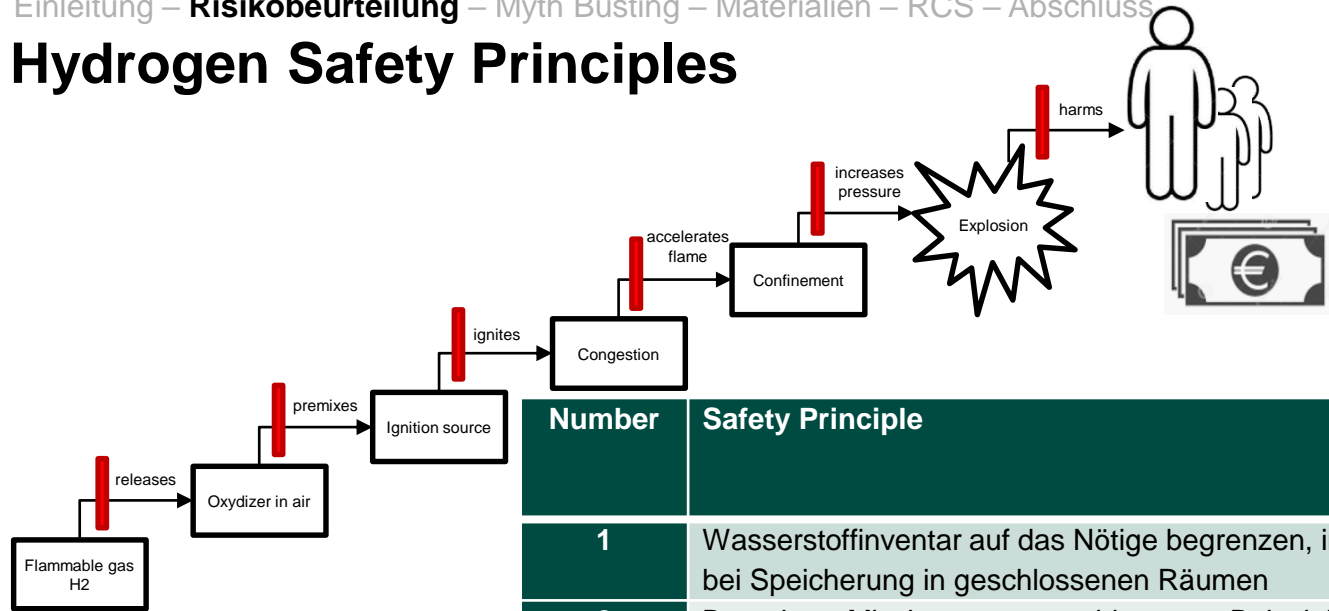
Limit or Remove the essential elements of this chain (blocks),
Introduce barriers (arrows)

The earlier = the more reliable and cost-effective

Extraction of 10 Safety Principles



Hydrogen Safety Principles



| Number | Safety Principle | Ebenen des Explosions-schutzes |
|--------|--|--------------------------------|
| 1 | Wasserstoffinventar auf das Nötige begrenzen, insbesondere bei Speicherung in geschlossenen Räumen | Design 1. Ebene |
| 2 | Brennbare Mischungen vermeiden, zum Beispiel über Ventilation, Inertisierung, ... | |
| 3 | ATEX Zonen unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften von Wasserstoff festlegen | |
| 4 | Wasserstoff und Brand-Sensoren mit entsprechenden Gegenmaßnahmen verknüpfen | Design 2. Ebene |
| 5 | Zündquellen vermeiden und der ATEX Zone entsprechende Geräte verwenden | |
| 6 | In entsprechenden ATEX Zonen Verbauung, Turbulenzgeneratoren vermeiden | Design 3. Ebene |
| 7 | Einschluss vermeiden, Speicher und druckführende Teile im Freien aufstellen | |
| 8 | Passiven Schutz für sensible Anlagenteile und Personen, z.B. Sicherheitsglas, etc | Organisation |
| 9 | Betriebsmannschaft und Ersthelfer in Wasserstoffsicherheit ausbilden | |
| 10 | Über Schwierigkeiten, untypische Phänomene, Störungen und Unfälle an den Anlagen berichten | |

Methods for Hazard and Vulnerabilities Identification and Risk Assessment (RA)

Various, partially standardised methods:

- Checklist Analysis
- “What If” Analysis, Structured “What If” Technique (SWIFT)
- Hazard Identification (HAZID)
- Hazard and Operability Analysis (HAZOP)
- Risk Matrix Binning
- Failure Modes and Effects Analysis (FMEA)
- Fault Tree Analysis (FTA)
- Event Tree Analysis and Barrier Analysis
- Probabilistic Risk Assessment (PRA)
- Quantitative Risk Assessment (QRA)
- Hydrogen safety engineering analysis
-

| | | | Consequence Severity | | | | |
|------------------------------------|---|--------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| LH2 Transportation and Storage QRM | | | Slight Effect No Damage | Minor Injury Minor Damage | Major Injury Moderate Damage | Up to 3 Fatalities Major Damage | More than 3 Fatalities Massive Damage |
| Likelihood | 5 | Probable | 10 | 9 | 1 | 0 | 0 |
| | 4 | Very Possible | 92 | 17 | 6 | 1 | 0 |
| | 3 | Possible | 157 | 42 | 31 | 29 | 1 |
| | 2 | Unlikely | 154 | 72 | 42 | 35 | 23 |
| | 1 | Extremely Unlikely | 34 | 21 | 74 | 121 | 121 |

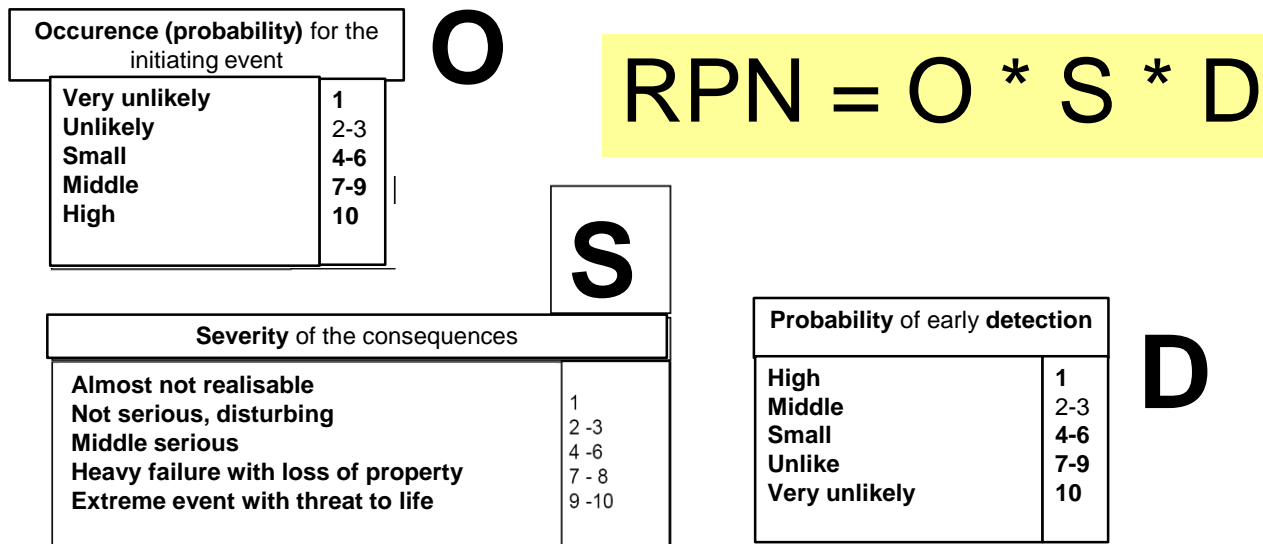
Example for a Qualitative Risk Matrix binning of 60 events with 1093 cases for LH2 transport and storage at a refuelling station

Failure Mode and Effects Analysis FMEA

| Your Company Logo | | Failure Mode and Effects Analysis Defective Products | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|--|---|--|--------------|---|--------------|---|-----------|-------|---|---|---|----------------|------------|-----------|-------|--|
| FMEA Number: | | Process Responsibility: | | Ben Davies | | Core Team: | | | | Fred Smith Bill Gates James Smith John Jones Billy Bob Dave Jacobs | | Revision: | | | | | |
| FMEA Date (Original): | | 25/01/2015 | | Prepared by: | | George Brown | | | | | | Rev. date: | | | | | |
| ID Number | Process Step/Input | Potential Failure Mode | Potential Effect of Failure | SEVERITY | Potential Causes | OCCURRENCE | Current Controls | DETECTION | RPN * | Actions Recommended | Responsibility | Action Taken | Action Results | | | | |
| | What process step or input is under investigation? | How does this key input go wrong? | What impact does it have on the key outputs (customer requirements)? | | What potential causes make this key input go wrong? | | What are the existing control measures that prevent either the cause or the failure mode? | | | What actions are recommended to reduce the occurrence of the cause / improve detection? | Who is responsible to complete these actions? | What are the completed actions with respect to RPN? | Severity | Occurrence | Detection | RPN * | |
| 1 | Incoming goods | Out of hours delivery | No-one to accept delivery | 5 | Delivery arrangements | 4 | Supplier contract | 3 | 60 | | | | | | | | |
| 2 | Incoming inspection | Wrong parts delivered | Lack of spare parts | 6 | Supplier miscommunication | 6 | Supplier contract | 5 | 180 | Meet with supplier | James Smith | Meeting held re: contract | 6 | 3 | 2 | 36 | |
| 3 | Packaging | Torn packaging | Damaged goods | 2 | Supplier handling | 6 | Supplier contract | 9 | 108 | Meet with supplier | Bill Gates | Meeting held re: contract | 4 | 4 | 3 | 48 | |
| 4 | Storage | Not enough space | Hard to locate correct parts | 3 | Stock room control | 7 | Stock control system | 4 | 84 | Improve spare part control | Fred Smith | Store room reorganised | 2 | 2 | 2 | 8 | |
| 5 | Working Capital | Too much stock | Cashflow problem | 5 | Purchasing control issue | 8 | Purchasing stock counts | 3 | 120 | Improve stock count system | Billy Bob | System redesigned | 3 | 2 | 3 | 18 | |
| 6 | Stock Control | Stock rotation | Unusable new parts | 2 | Stock room control | 3 | Stock control system | 2 | 12 | | | | | | | | |
| 7 | Setup | Faulty parts issued | Damaged final product | 3 | Supplier quality control | 8 | Supplier contract | 6 | 144 | Meet with supplier | Bill Gates | Meeting held re: contract | 6 | 3 | 2 | 36 | |
| 8 | Maintenance | Extra replacements | Late delivery of products | 6 | Wrong parts used | 6 | Maintenance system | 6 | 216 | Train employees | Dave Jacobs | Employees now trained | 4 | 3 | 2 | 24 | |
| 9 | Quality Control | Poor quality product | Customer dissatisfaction | 3 | Lack of quality inspection | 5 | Quality control system | 5 | 75 | Improve inspection system | Fred Smith | System redesigned | 3 | 3 | 3 | 27 | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

© Holtec 2003

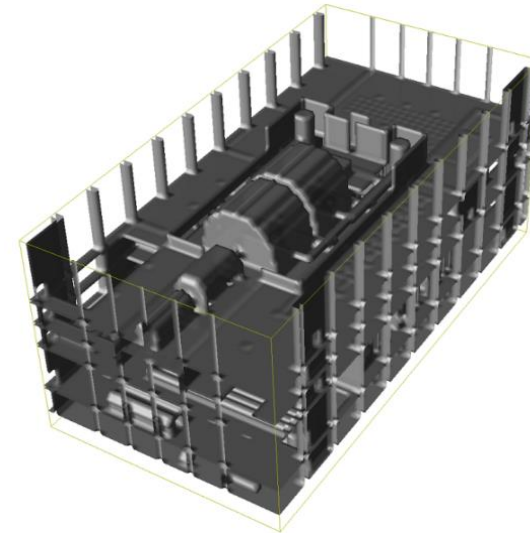
FMEA - Risk Priority Number (RPN)



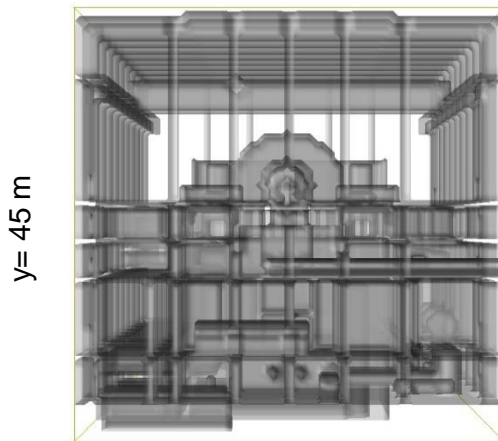
RPN absolute value less important, but used for defining limits and comparing different cases

State-of-the-Art Consequence Analysis with CFD Sode COM3D for a Quantitative Risk Assessment (QRA)

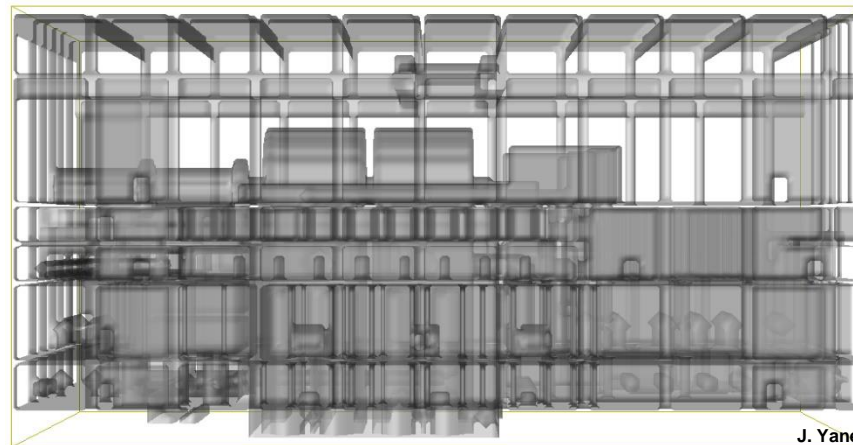
Scenario: Break of supply line of
hydrogen cooled generator
with a release of 30 kg in 15 s
(max loss in an explosion: 110 Mio €)



„Glas“
modell



y= 45 m

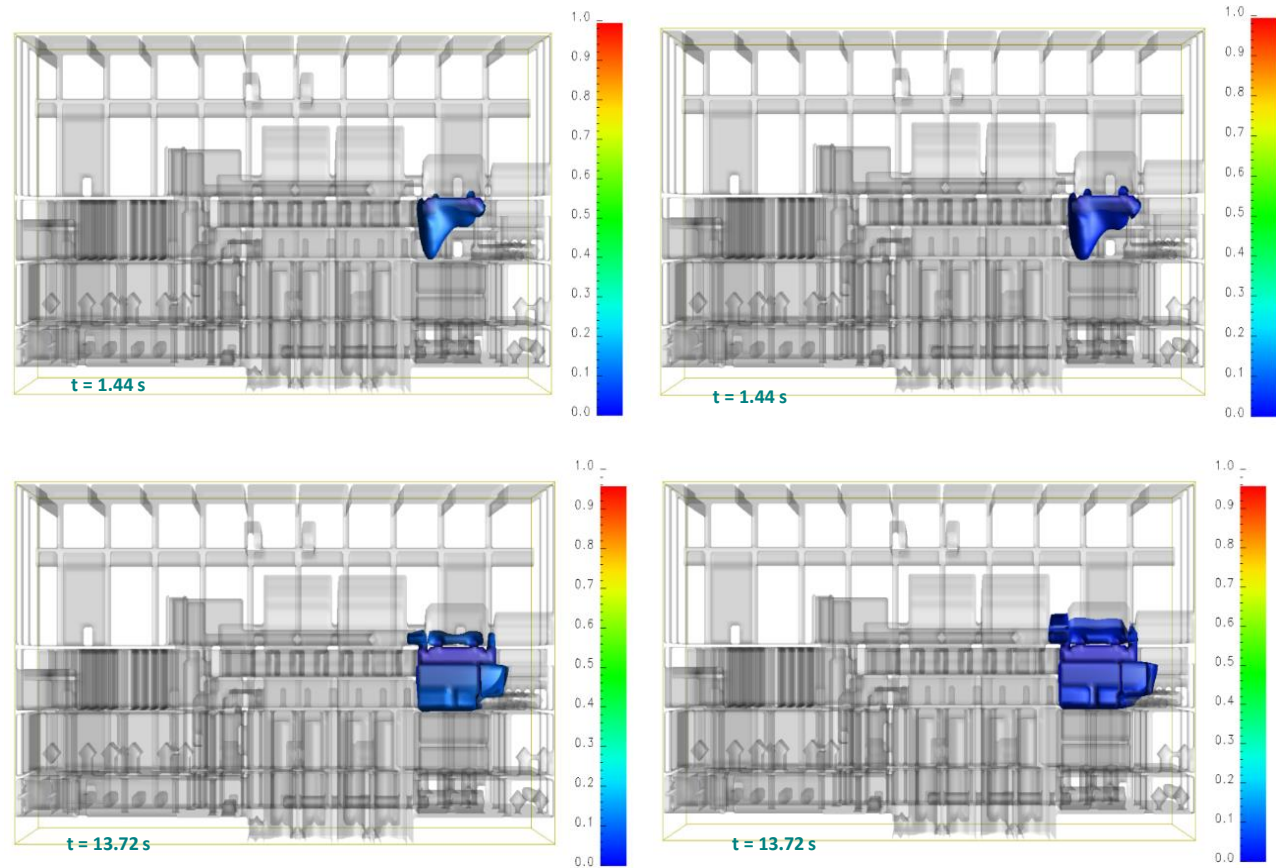


Vertical cuts
of the
geometry
model
(generated by
CAD data
import)

J. Yanez

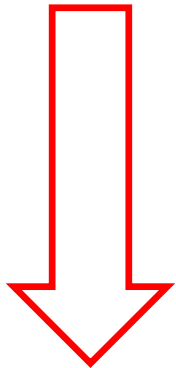
State-of-the-Art Consequence Analysis with CFD Code COM3D for a Quantitative Risk Assessment (QRA)

Time development of the „sigma“-cloud with potential for flame acceleration



Mitigation Measures

Accident
Progression /
Chain of events



- Exclude severe scenarios by **design changes**
- **Limit hydrogen sources**
- Support hydrogen dispersion and **mixing** processes with **inert gases**
- **Exclude ignition** sources (e.g. grounding)
- Suppress flame acceleration by **avoiding confinement and congestion**
- Avoid detonation transition processes by lean mixtures, small scale, absorbing wall
- **Confine consequences** (strong enclosure)

If this level of defence has been optimized, work on next barrier



Passive autocatalytic recombiner



Recall the Safety Principles!

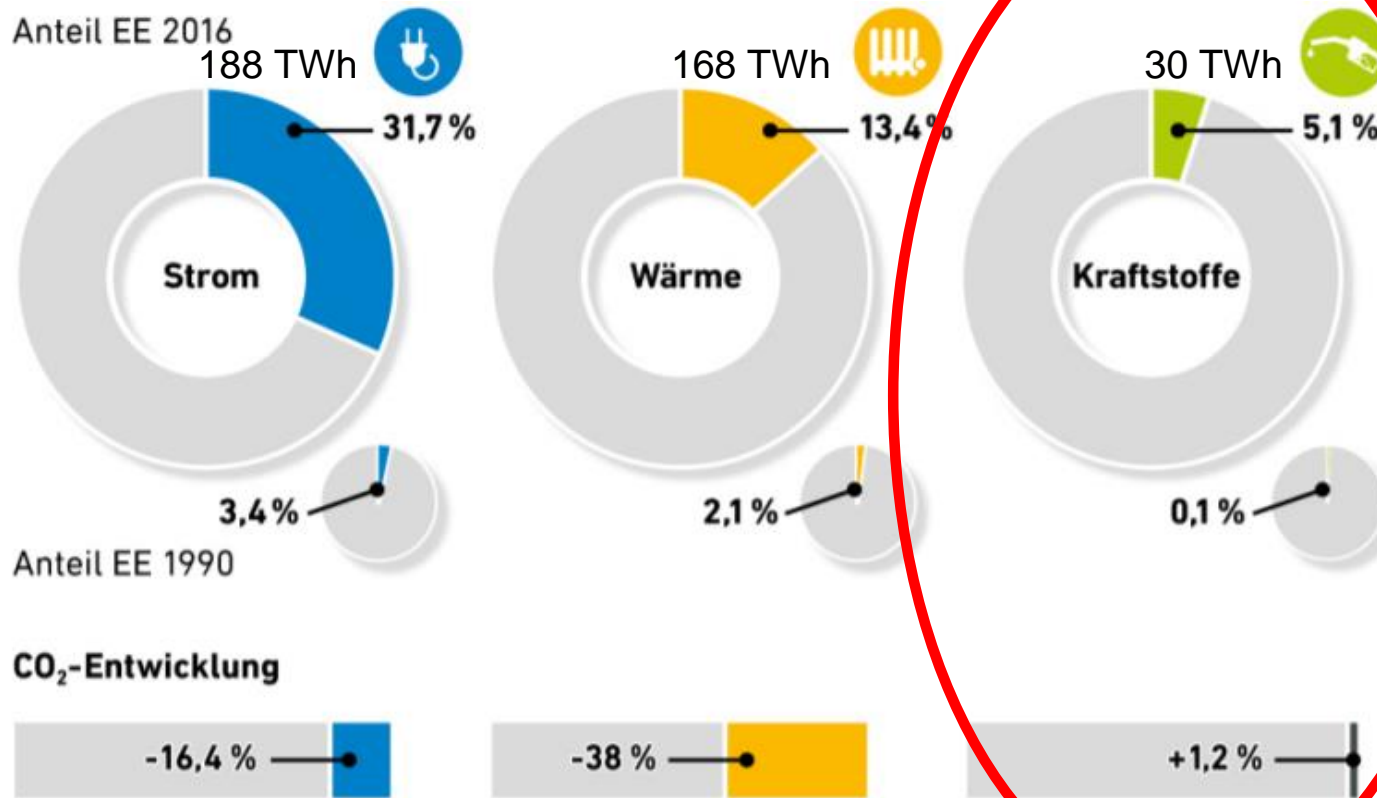
Experimental investigations of unconfined spherical flame behaviour

Some conclusions from 55 experiments

- Measured flame speed fits published correlations
- In unconfined conditions without obstacles only deflagration observed
- Flame surface wrinkling can be predicted with Le number
- Overpressure depends on amount of combustible mixture and fuel %
- Unstable nature of H₂ flames discard the TNO Multienergy Model
- Adding obstacles rises considerably flame speed
- Fireball must be considered for risk assesment

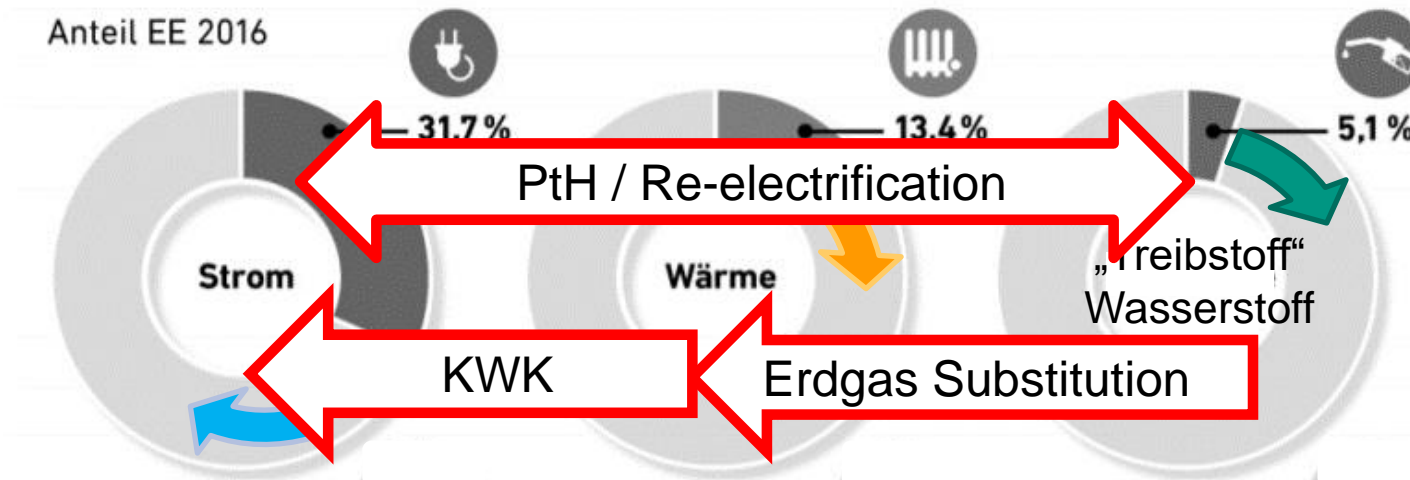
- Einführung zur Gruppe Wasserstoff am KIT
- **Sektorenkopplung mit dem Energiespeicher, Brenn- und Treibstoff Wasserstoff**
- Hydrogen Safety 101
Introduction – Phenomena – Myth busting – Risks assessment - Conclusions

Erneuerbare Energie in den Sektoren



Quelle: BMWi, UBA, Zukunft Erdgas 10/2017

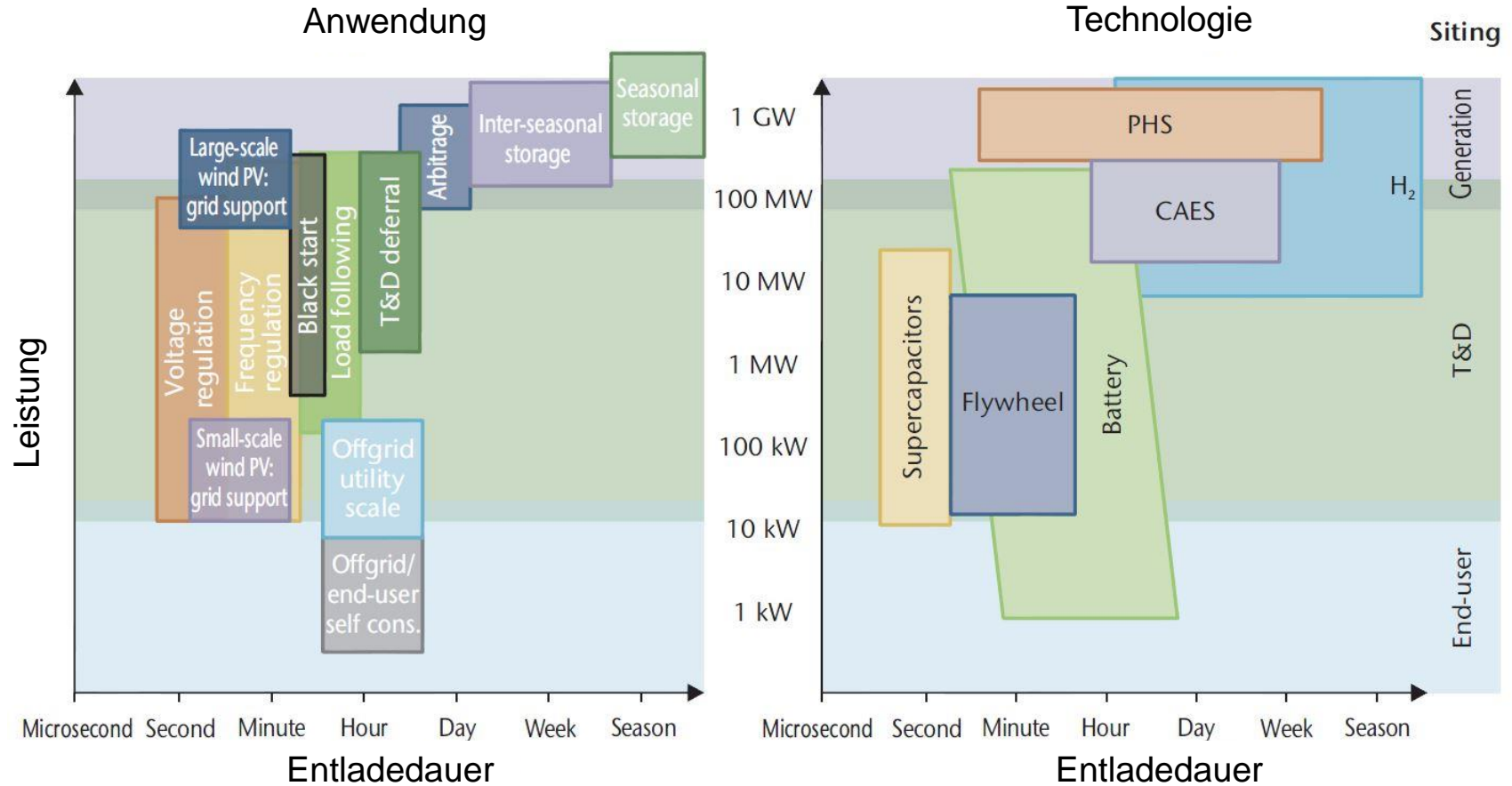
Sektorenkopplung zur flexiblen Integration von EE in allen Bedarfssystemen



Spezifische Vorteile von Wasserstoff:

- echte Dekarbonisierung
- potentiell hohe Konversions-Effizienzen
- Dezentralisierung durch Integration von kleinen verteilten Erzeugern/Verbrauchern („Prosumer“)
- Ersetzen von konventionell erzeugtem Wasserstoff in industriellen Anwendungen
- saisonale Speicherung von EE

Wasserstoff als Energiespeicher



Note: CAES = compressed air energy storage; PHS = pumped hydro energy storage.

Quelle: IEA 2015

Wasserstoff als Treibstoff - Fahrzeugspeicher

Gewicht und Volumen von Energiespeichern für 500 km Reichweite

Diesel

System
Kraftstoff



43 kg
33 kg



46 L
37 L

Druckwasserstoff 700 bar
6 kg H₂ = 200 kWh chem. Energie

System
Kraftstoff



125 kg
6 kg



260 L
170 L

Lithium-Ionen-Batterie
100 kWh elektrische Energie

System
Zellen

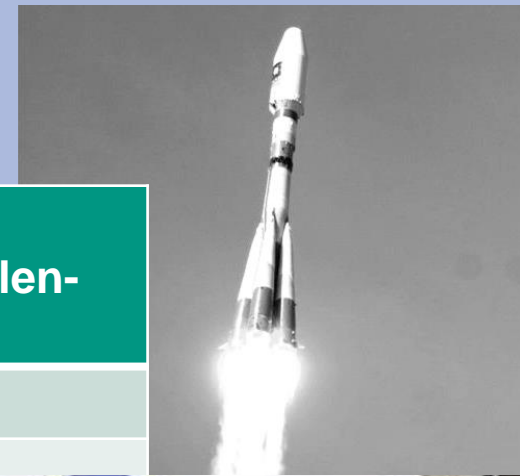


830 kg
540 kg

670 L
360 L

Quelle: Opel GM

Betankung von Elektrofahrzeugen



**Batterie-
elektrischer Pkw
BEV**

**H2-
Brennstoffzellen-
Pkw FCEV**

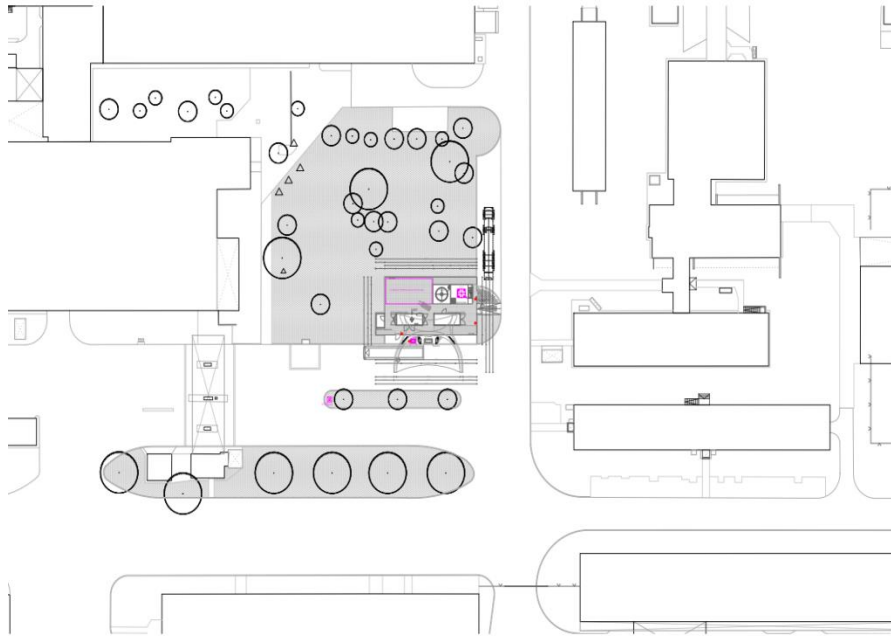
| | | |
|------------|--------------|----------------|
| Standard | SAE J1772 | SAE J2601 |
| Energie | 30 kWh | 150 kWh |
| Dauer | 5 h (45 min) | 3 min |
| Leistung | 6 kW (40 kW) | 3000 kW |
| Reichweite | 160 km | 500 km |



Skalierung auf
Autobahntankstelle?

Quelle: US DoE

Demonstration Betrieb von 2 Wasserstoff-Hybrid-FC-Bussen und einer Wasserstofftankstelle (seit 2013)



Gefördert durch Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

Sponsoren:



KIT Shuttle Erfahrungen – Linie 39



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT



- Linienbetrieb von 2 FC Hybrid Citaro City Bussen seit 06/2012
- > 200.000 Fahrgäste
- > 20 t H₂ betankt
- Laufleistung beider Busse zusammen ca. 200.000 km
- Verbrauch 7,8 kg / 100 km (ca. 30% effizienter als vergleichbare Dieselbusse)
- Reichweite > 350 km inklusive aller Komfortfunktionen
- Betriebsstunden > 10.000 h je Stack ohne wesentlichen Leistungsabfall

Emission von
> 250 t CO₂
vermieden



Sponsoren:



„Mobilität allgemeiner und integriert“

Expertenkommission zum Monitoring-Prozess
„Energie der Zukunft“, A. Löschel



Geschäftsmodelle mit Wasserstoff in KA

- Emmissionsfreier ÖPNV, flexible Elektrifizierung der Busflotte → KVV
- Netzservices, flexible Last (Elektrolyse), Lastmanagement, Netzstabilisierung, Erhöhung des EE Stromanteils durch saisonale Speicherung → Stadtwerke, EnBW, Grossabnehmer
- Höhere Ausnutzung von Wind- und PV-Anlagen → Betreiber
- Industrielle Nutzer → miro (Bsp. Rheinland Raffinerie REFHYNE, Shell)
- Erzeugung und Handel B2B, B2C → z.B. Total Tankstelle Südtangente
- Beratungs, Forschungs- und Entwicklungspartnerschaften, Public-Private-Partnerships → LH2-Lab mit am KIT mit Daimler & Linde



Geschäfts-Hemmnisse

in Anlehnung an "Sektorenkopplung Agentur für Erneuerbare Energie
LEE Frühjahrstagung 2018

- Akzeptanz
- Ausbau-Deckelung der EE laut EEG
- Fossile Überkapazitäten → niedriger Börsen-Strompreis, hohe Steuern und Umlagen
- Wettbewerbsverzerrungen gegenüber fossilen Brennstoffen
- „Einspeisemanagement“: Abregelung von EE-Strom rentabler als Nutzung
- „Eigenversorgungsverbot“: §27A EEG 2017 zwingt zur Einspeisung ins Netz – oder Verzicht auf Vergütung
- Kein Zertifikatsystem (Guaranties of Origin GoO)
- Fehlender politischer Fahrplan für Planungs- und Investitionssicherheit bei PtX Projekten generell





Potential Actions on Your Side

- Write and maintain your **Safety Plan**
- Participate in the FCH JU and HySafe **education and training projects**
- Contact me or EHSP@fch.europa.eu
- Website: www.hysafe.info, www.h2tools.org

... or come to the **ICHS2019** www.ichs2019.com

