

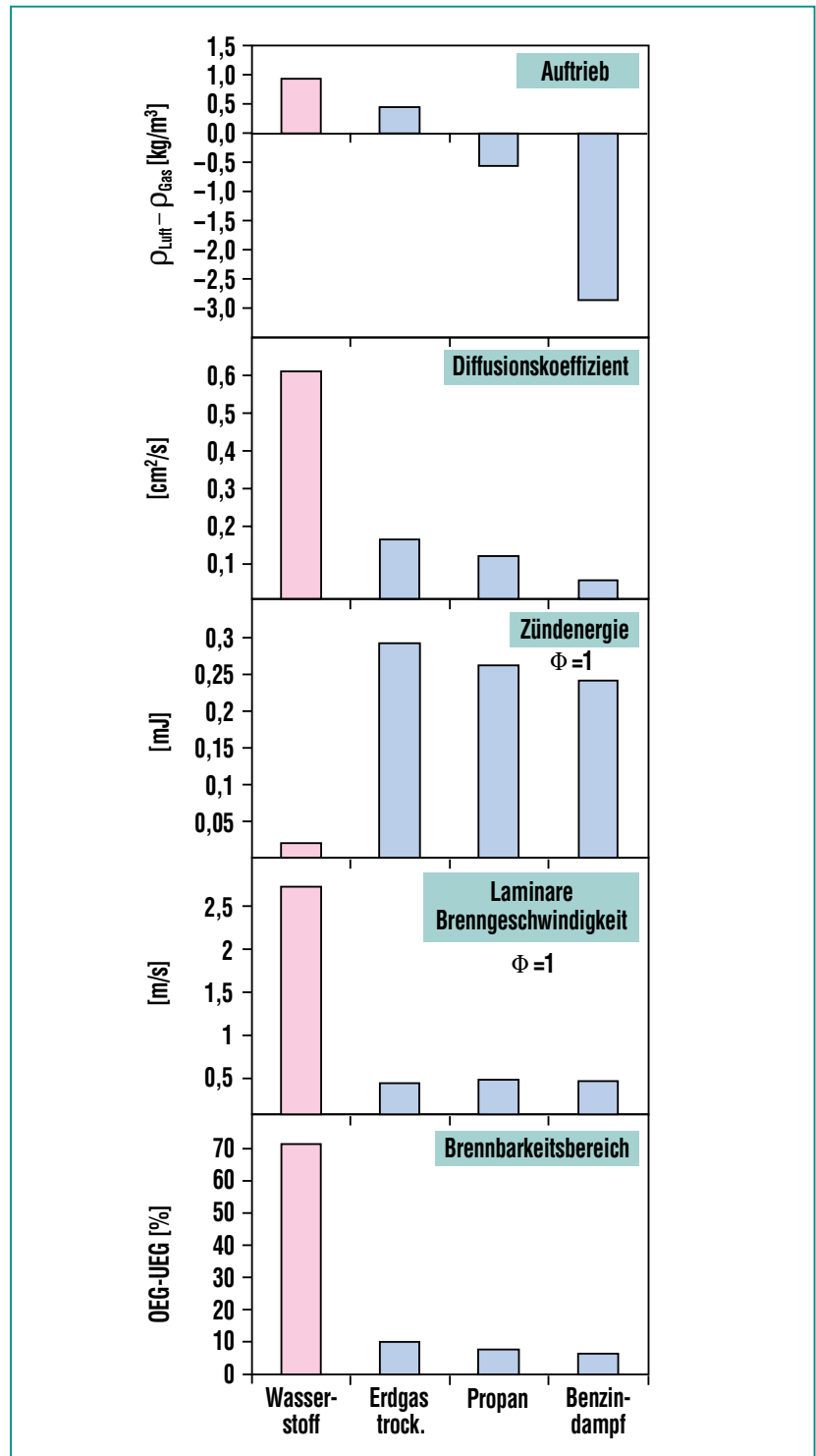
# Sicherheitsaspekte zukünftiger Wasserstoff-Technologien

W. Breitung, IKET

## Einleitung

Ein nachhaltiges Energiesystem das die notwendige Versorgungssicherheit, Wirtschaftlichkeit und CO<sub>2</sub>-Reduzierung in Europa leisten könnte, besteht in der Kombination von CO<sub>2</sub>-neutral erzeugtem Wasserstoff mit Brennstoffzellen [1]. Für die breite Akzeptanz von neuen Wasserstoff-Technologien muss aber ein zum heutigen Stand der Technik vergleichbares Sicherheitsniveau erreicht werden. Es stellt sich somit die Frage nach den sicherheitstechnischen Unterschieden zwischen Wasserstoff und den derzeit genutzten Kohlenwasserstoffen.

Abb. 1 vergleicht sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff mit denen von trockenem Erdgas (Methan), Propan und Benzindampf. Die deutlich verschiedenen Werte von Wasserstoff haben direkte Auswirkungen auf sein Verhalten in einem Unfall: der hohe Auftrieb bewirkt starke konvektive Aufwärtsströmung; der große Diffusionskoeffizient fördert diffusive Ausbreitung; die extrem kleine Zündenergie begünstigt spontane Zündung; der große Brennbarkeitsbereich von H<sub>2</sub>-Luftmischungen erlaubt den weitgehenden Ausbrand einer Mischung, und die hohe Brenngeschwindigkeit erhöht das bestehende Schadenspotential. Unfälle mit Wasserstoff können völlig anders ablaufen als solche mit Kohlenwasserstoffen, weil die Vorgänge von vielen Parametern und komplexen physikalischen Prozessen abhängen. Daher sind für das grundlegende Verständnis der physikalischen Vorgänge und die Ableitung von wissenschaftlich fundierten



**Abb. 1: Vergleich sicherheitsrelevanter Eigenschaften von Wasserstoff und von heute genutzten Kohlenwasserstoffen. Die großen Unterschiede erfordern H<sub>2</sub>-spezifische Untersuchungen für die sichere Nutzung zukünftiger H<sub>2</sub>-Technologien.**

Sicherheitsmaßnahmen gezielte H<sub>2</sub>-spezifische Untersuchungen notwendig.

### Analysemethodik

Ausgehend von Reaktorsicherheitsuntersuchungen, die im Rahmen des Programms NUKLEAR durchgeführt wurden, entwickelt das IKET eigene 3D-Programme und Methoden für eine durchgehende Analyse des Wasserstoffverhaltens bei Unfällen [2].

Erforderlich ist hierbei die numerische Simulation von kompressiblen, instationären, turbulenten und teilweise reaktiven Strömungen mit Wärmeübertragung in komplexen dreidimensionalen Geometrien, wofür die Entwicklung speziell angepasster numerischer und physikalischer Modelle notwendig ist. Die Analysemethodik

besteht entsprechend Abb. 2 aus vier Hauptschritten, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### Gemischbildung

Startpunkt jeder Analyse ist die Modellierung der dreidimensionalen Anlagengeometrie, die die mathematischen Randbedingungen für die Lösung der strömungsmechanischen Gleichungen definiert. Eventuell vorhandene Schutzsysteme gegen H<sub>2</sub>-Anreicherung wie z.B. Gebläse, müssen ebenfalls im Modell abgebildet werden. Als nächstes müssen die Unfallszenarien definiert werden, die für die gegebene technische Einrichtung repräsentativ sind. Ein entscheidender Schritt ist dann die Festlegung der H<sub>2</sub>-Quelle für jeden betrachteten Unfalltyp. Mit dieser Information können schließlich H<sub>2</sub>-Freisetzung und Transport in der

betrachteten Anlage modelliert werden. Das IKET entwickelt dazu den 3d-Code GASFLOW [3]. Abb. 3 zeigt als Beispiel die berechnete Freisetzung von tiefkaltem Wasserstoffgas (22 K) aus dem Flüssigwasserstofftank eines H<sub>2</sub>-Fahrzeugs, das in einer konventionellen Garage geparkt ist [4]. In dem untersuchten Fall werden 34 g H<sub>2</sub>-Gas während 100 s aus einem Überdruckventil am Boden des Fahrzeugs freigesetzt. Die rot dargestellten Bereiche enthalten mehr als 4 Vol.-% H<sub>2</sub> und sind damit brennbar. Bei homogener Verteilung der freigesetzten H<sub>2</sub>-Menge ergäbe sich eine nicht brennbare Mischung mit nur 0.6 Vol.-% H<sub>2</sub>.

### Risikopotential

Nach Berechnung der H<sub>2</sub>-Konzentrationen stellt sich als nächstes die Frage, welche Gefährdung die

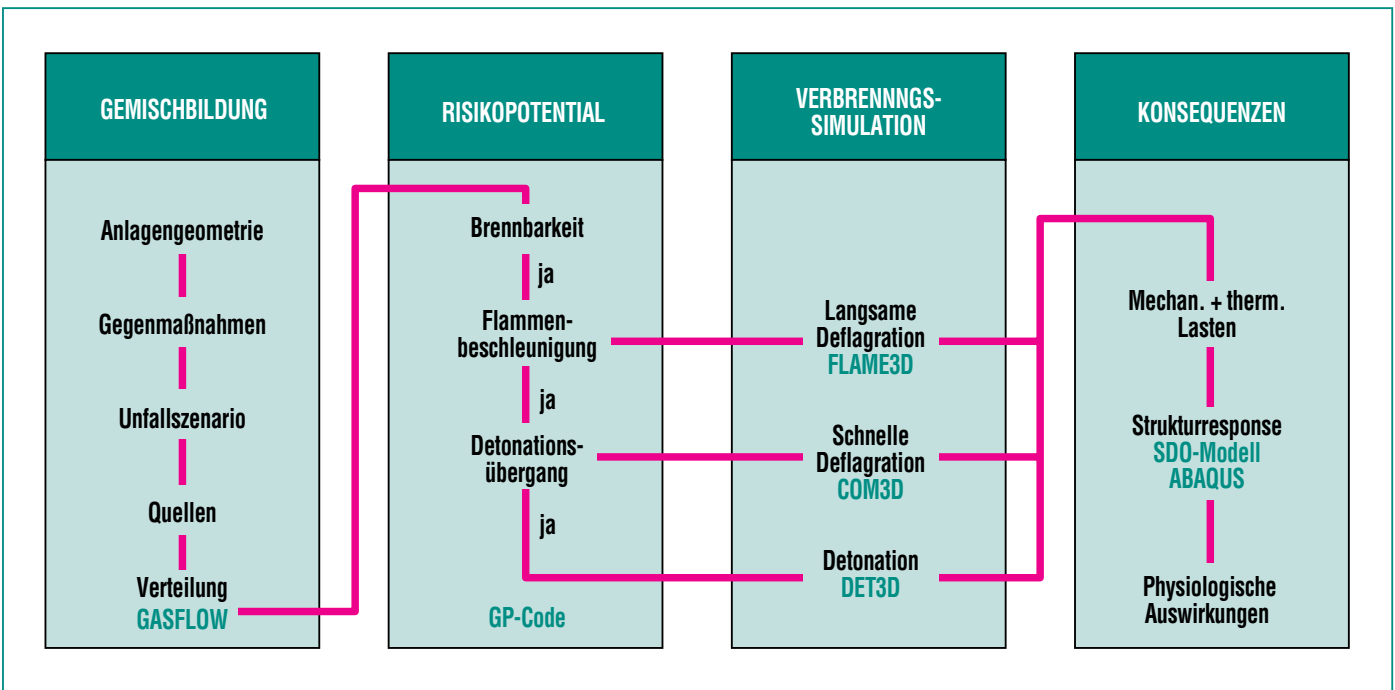


Abb. 2: Methodik für die konsistente und genaue Analyse der komplexen physikalischen Vorgänge die das Verhalten von Wasserstoff in Unfallszenarien beeinflussen, und die bei der Entwicklung sicherer H<sub>2</sub>-Energiesysteme modelliert werden müssen.

auftretende H<sub>2</sub>-Luft-Wolke eigentlich darstellt. Das Gefährdungspotential wird im Wesentlichen von der maximal möglichen Flammengeschwindigkeit bestimmt, die unter den gegebenen Bedingungen nach einer Zündung auftreten könnte. Innerhalb des FZK-Forschungsprogramms wurden deshalb H<sub>2</sub>-Verbrennungsexperimente durchgeführt und daraus Kriterien abgeleitet, die eine konserva-

tive Abschätzung der Flammengeschwindigkeit ermöglichen [5].

Die gefundenen Korrelationen wurden in ein interaktives Programm (GP-Code) implementiert, das eine Darstellung der verschiedenen Verbrennungsregimes als Funktion von Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur erlaubt [6]. Abb. 4 stellt eine „Verbrennungslandkarte“ dar, die angibt, welche H<sub>2</sub>-Luft-Dampf-Mischungen bei dem gegebenen p<sub>0</sub> und T<sub>0</sub> inert sind (weiße Fläche), bzw. eine langsame Deflagration (gelb), eine schnelle turbulente Deflagration (ocker) oder eine Detonation (rot) zulassen. Die in diesem Zusammenhang wichtigste Eigenschaft der verschiedenen Verbrennungsformen ist die

maximal mögliche Flammengeschwindigkeit, die etwa bis zu 100 m/s (gelb), bis zu 800 m/s (ocker), bzw. bis zu 2000 m/s (rot) beträgt. Im Gegensatz zu den Deflagrationskriterien, die skalenunabhängig sind, zeigt das Detonationskriterium eine Abhängigkeit von der charakteristischen Größe D der Gasmischung; d.h. eine große Gaswolke besitzt weitere Detonationsgrenzen als eine kleine.

In dem besprochenen Garagenfall (Abb. 3) ergab die Auswertung der berechneten transienten H<sub>2</sub>-Verteilung nur geringe Mengen an schnell brennbaren Mischungen und keine detonationsfähigen Zusammensetzungen. Die H<sub>2</sub>-Freisetzungsrate von 0.34 g H<sub>2</sub>/s führt

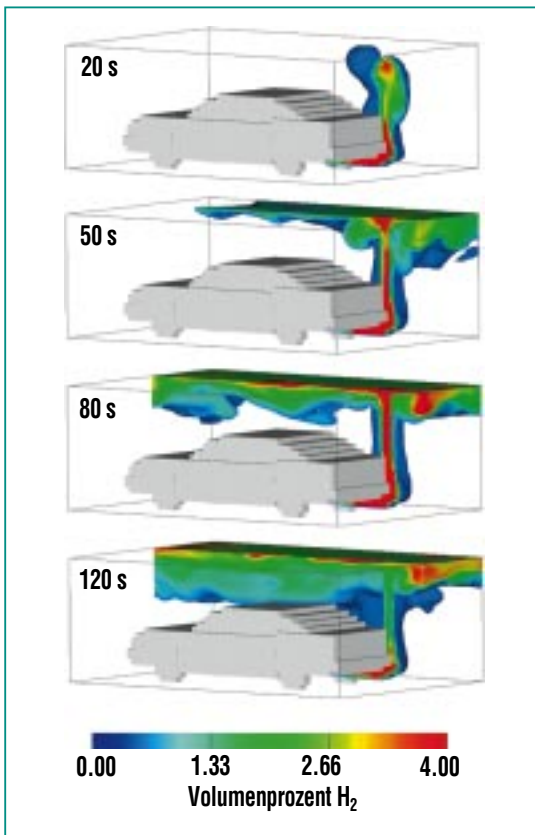


Abb. 3: Mit GASFLOW berechnete Wasserstoffverteilung bei H<sub>2</sub>-Leckage an einem H<sub>2</sub>-betriebenen Fahrzeug in einer Garage. Brennbare Gasmischungen sind rot dargestellt. Geringe Freisetzungsraten können durch natürliche Vermischungsprozesse weitgehend kompensiert werden, es entsteht kein dauerhaftes Risiko für schnelle Verbrennungsprozesse. Bei deutlich höheren Freisetzungsraten ist dies nicht mehr der Fall [4].

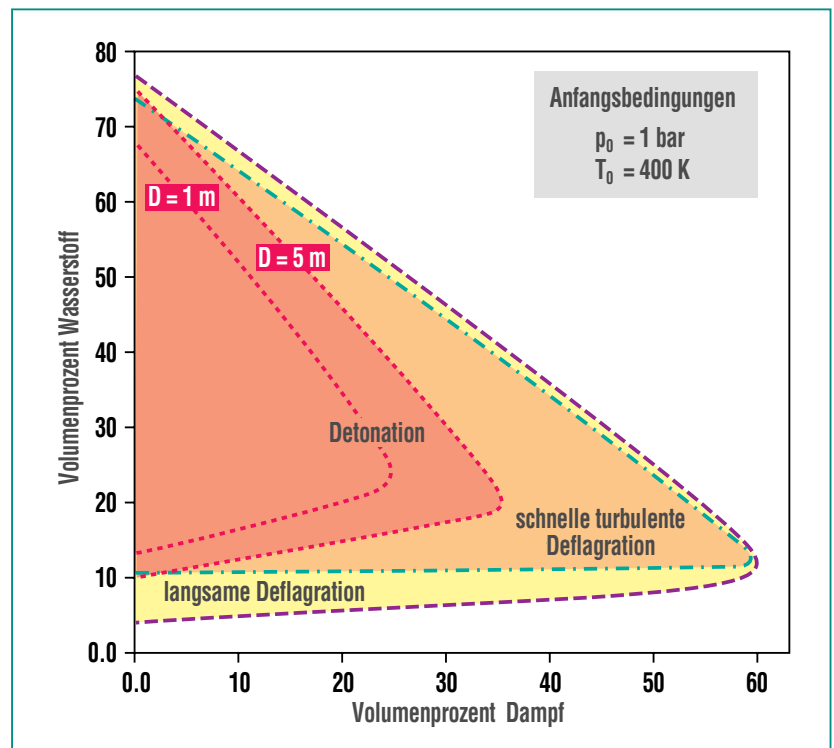


Abb. 4: Verbrennungsregimes für H<sub>2</sub>-Dampf-Luftgemische. Wichtigste sicherheits-relevante Eigenschaft der verschiedenen Wasserstoff-Verbrennungsformen ist die maximal mögliche Flammengeschwindigkeit: gelb ≤ 100 m/s, ocker ≤ 800 m/s, rot ≤ 2000 m/s. Ausgabe des GP-Codes.

zu keinen nennenswerten Risiken, weil diese Quelle durch die natürlich vorhandenen Verteilungsmechanismen (molekulare und turbulente Diffusion) hinreichend verdünnt wird. Bei der Freisetzung derselben  $H_2$ -Menge mit 3.4 g  $H_2$ /s traten dagegen detonationsfähige Mischungen auf. Für die Beherrschung solcher Leckagen wären zusätzliche passive oder aktive Schutzmaßnahmen in der Garage notwendig.

### Verbrennungssimulation

Der dritte Analyseschritt ist die Verbrennungssimulation. Das IKET hat für die drei unterschiedlichen Verbrennungsarten 3D-Simulationsprogramme entwickelt, die die spezielle Physik beschreiben (FLAME3D, COM3D und DET3D). Die numerischen Modelle wurden an einer Vielzahl von  $H_2$ -Verbrennungsversuchen auf unterschiedlichen Skalen bis zu 500 m<sup>3</sup> Versuchsvolumen verifiziert.

Die schnellstmögliche Verbrennungsform einer Gaswolke ergibt sich aus den oben beschriebenen Kriterien. Wenn z.B. Flammenbeschleunigung möglich ist, ein Detonationsübergang aber nicht, dann wird der Verbrennungsvorgang mit dem Programm COM3D simuliert (mittlerer Analysepfad in Abb. 2).

Abb. 5 zeigt als Beispiel die Berechnung einer schnellen turbulenten  $H_2$ -Deflagration mit COM3D. In diesem Fall verbrannte eine lokale, 0,5 m<sup>3</sup> große  $H_2$ -Luftmischung in einer 160 m<sup>3</sup> großen Versuchskammer. Die berechnete Ausbreitung der Druckwelle ist als Fläche konstanten Drucks im Raum dargestellt (1.1 bar) [7]. Zu diesem

Zeitpunkt hat die sich anfangs sphärisch ausbreitende Druckwelle bereits Boden, Decke und rechte Seitenwand der Kammer erreicht, und die reflektierte Welle kehrt zum Zündort zurück. Die Rechnung ergab sehr gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Experiment.

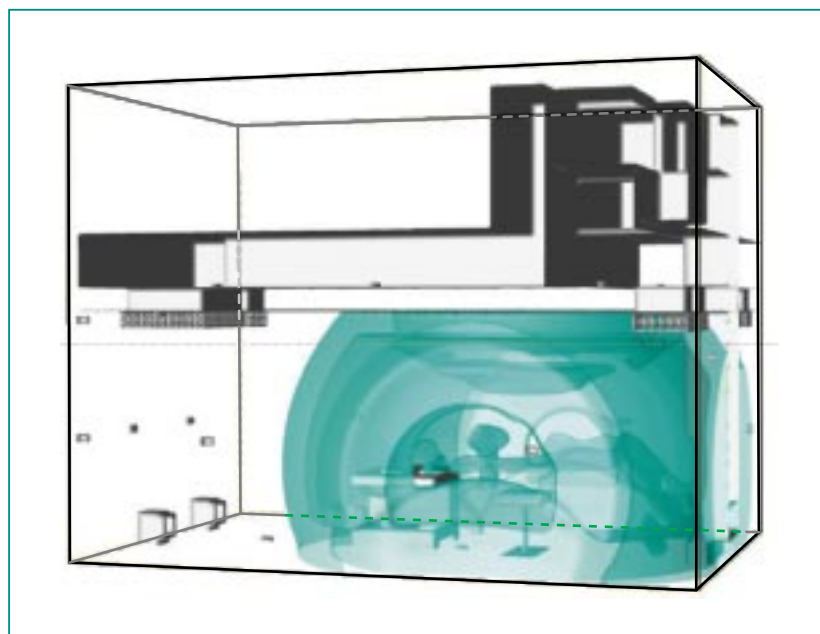
Dieses Beispiel zeigt, dass die Drucklasten bei turbulenten  $H_2$ -Deflagrationen in komplexen 3D-Geometrien mit den im IKET entwickelten Methoden zuverlässig berechnet werden können. Der deutsch-französische Kernkraftwerkkonzern FRAMATOME benutzt deshalb COM3D (und ebenso das Programm GASFLOW) gegen eine Lizenzgebühr für Wasserstoffanalysen für den in Finnland

im Bau befindlichen Druckwasserreaktor der nächsten Generation.

### Konsequenzen

In der Analyse stellt sich als nächstes die Frage, welche Konsequenzen der theoretisch berechnete Verbrennungsprozess für die Umgebung hätte. Es sind mechanische und thermische Lasten zu unterscheiden, die auf Strukturen und Personen einwirken können.

Für Strukturen besteht die Hauptgefährdung in den Drucklasten, bei Wänden insbesondere in dem Differenzdruck der zwischen beiden Seiten besteht. Zur Untersuchung des Strukturverhaltens steht im IKET eine Hierarchie von Modellen zu Verfügung: Für erste



**Abb. 5: Simulation einer schnellen turbulenten Deflagration mit dem IKET Programm COM3D in der 160 m<sup>3</sup>-Kammer des Wasserstoffversuchszentrums: Lokale  $H_2$ -Anreicherung mit 8g  $H_2$ ; Propagation der Druckwelle in Luft, Reflektion an Boden, Decke und rechter Wand der Kammer. Dargestellt ist die Fläche konstanten Drucks im Raum (1.1 bar), etwa 7.7 ms nach Zündung. Die Simulation zeigte sehr gute Übereinstimmung mit lokal gemessenen Drücken.**

Abschätzungen ein sog. Single-Degree-Oscillator-(SDO)-Modell und für Detailanalysen das 3D-Programm ABAQUS. Hier soll nur kurz auf das erste Modell eingegangen werden, bei dem die interessierende Struktur durch Globalwerte für die bewegte Masse, die elastische Rückstellkraft  $k$  und die Bewegungsdämpfung  $D$  beschrieben werden. Diesem linearen Oszillator wird dann die zeitabhängige Drucklast  $p(t)$  aufgeprägt (Abb. 6 links), und seine maximale Auslenkung  $x_{\max}$  wird durch Lösung der entsprechenden Differentialgleichung berechnet [2]. Dieser dynamisch bewirkten Auslenkung  $x_{\max}$  kann dann ein effektiver statischer Druck  $p_{\text{eff}} = k \cdot x_{\max}$  zugeordnet werden, der dieselbe Strukturauslenkung  $x_{\max}$  erzeugen

würde wie die dynamische Drucklast.

Abb. 6 zeigt links den für eine 12%-H<sub>2</sub>-Luft-Verbrennung berechneten Druckverlauf. Die in diesem Fall modellierte Vielraumgeometrie verursacht starke Schwankungen um den Gleichgewichtsverbrennungsdruck  $p_{\text{AICC}}$  und wiederholte Druckspitzen. Rechts sind in Abb. 6, die mit dem SDO-Modell berechneten, effektiven statischen Drücke für verschiedene Oszillatoreigenfrequenzen und Dämpfungen aufgetragen. Nur bei sehr massiven Strukturen mit Eigenfrequenzen unter 10 Hz ist  $p_{\text{eff}} \approx p_{\text{AICC}}$ . Bauteile, die in Resonanz mit den Druckspitzen liegen, erfahren besonders hohe Belastungen (bis zu  $p_{\text{eff}} = 6 p_{\text{AICC}}$ ). In Mehrraum-Geo-

metrien können somit komplexe Druckverläufe und stark erhöhte effektive Lasten auftreten, was in der strukturelle Auslenkungen berücksichtigt werden muss.

Ein weiteres wichtiges Ziel von H<sub>2</sub>-Sicherheitsanalysen sind Aussagen zur Personengefährdung, die vor allem aus der Druckwelle und den thermischen Lasten resultieren. Die physiologischen Auswirkungen der Druckwelle beruhen auf einer Kombination von Spitzenüberdruck ( $p_{\max} - p_0$ ) und spezifischem Impuls  $\int (p - p_0) dt$ . Je nach Größe dieser Welleneigenschaften kann es zu Trommelfellschäden, Lungenverletzungen oder Ganzkörpertranslation mit Aufprallverletzungen kommen.

Thermische Strahlung der verbrannten Gase verursacht Schmerzempfindungen ( $> 2\text{s} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$ ) oder Verbrennungen (z.B.  $\geq 30 \text{ s} \cdot 5 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ ) auf den betroffenen Hautregionen. Die Verbrennungssimulation liefert Gastemperaturen, Überdrücke und Impulse, aus denen die physiologischen Effekte abgeschätzt werden können.

## Sicherheitsversuche

Der Übergang zu einer zukünftigen H<sub>2</sub>-Wirtschaft wird die Integration neuer H<sub>2</sub>-betriebener Energiesysteme in die bestehende Arbeits- und Wohnumgebung erfordern und zur dezentralen Nutzung von Wasserstoff durch breite Bevölkerungskreise führen. Für Entwicklung und sichere Nutzung von Wasserstofftechniken sind neue Versuchseinrichtungen notwendig, die grundlegende und angewandte Forschung mit Wasserstoff ermöglichen.

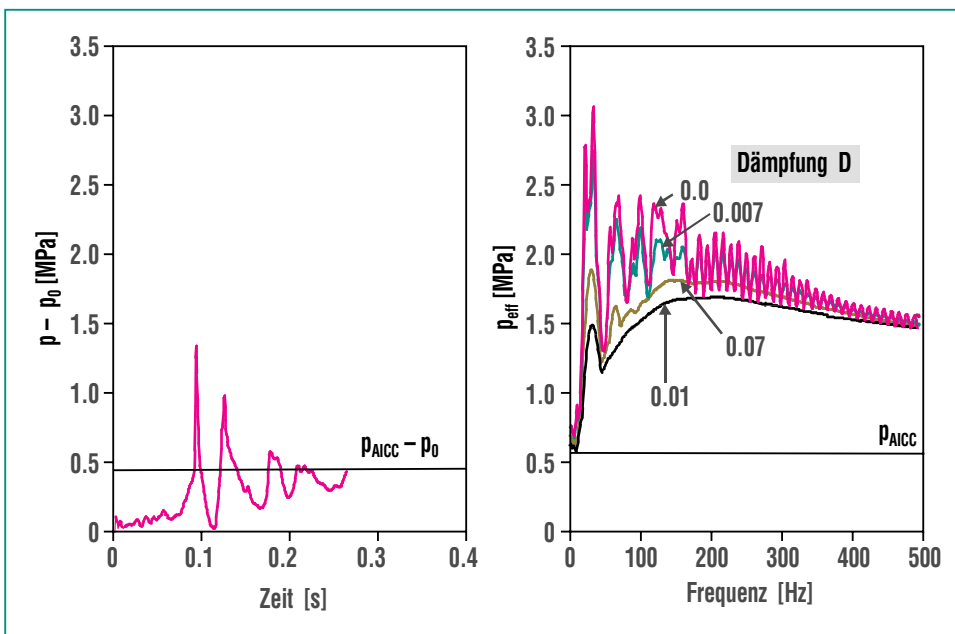


Abb. 6: Analyse des Strukturverhaltens mit einem Oszillatormodell. Links: berechnete und der Struktur aufgeprägte Drucklast bei Verbrennung einer 12% H<sub>2</sub>-Luftmischung in einer Vielraum-Geometrie. Rechts: Der dynamischen Drucklast entsprechende effektive statische Drücke für verschiedene Oszillatoreigenfrequenzen und Dämpfungen. Die Belastungen durch komplexe dynamische Drucklasten können um ein Vielfaches über dem (oft benutzten) Gleichgewichtsverbrennungsdruck  $p_{\text{AICC}}$  der Gasmischung liegen.



Das Forschungszentrum Karlsruhe hat deshalb in enger Kooperation mit der Industrie ein Wasserstoffversuchszentrum errichtet, in dem Verteilung und Verbrennung von Wasserstoff auf praktisch allen interessierenden Größen- und Energieskalen untersucht werden können. Hauptkomponenten der Anlage sind a) eine 160 m<sup>3</sup> große Versuchskammer für H<sub>2</sub>-Freisetzung unter kontrollierten Strömungsbedingungen (Abb. 5), b) ein großer Druckbehälter mit 110 m<sup>3</sup> Volumen und 100 bar Druckfestigkeit (Abb. 7, liegend) sowie c) ein vertikaler Druckbehälter mit 30 m<sup>3</sup> und 60 bar Auslegungsdruck (Abb. 7 stehend). Die beiden Druckbehälter lassen sich zu einer Mehrraumgeometrie kombinieren und innen mit Zwischenwänden versehen. Die Druckbehälter konnten innerhalb einer HGF-Zusammenarbeit von GKSS übernommen werden.

In diesem Wasserstoffversuchszentrum werden in Zukunft Experimente zur Weiterentwicklung der oben beschriebenen Analysemethoden durchgeführt werden, z.B.



**Abb. 7: Ansicht des Wasserstoffversuchszentrums mit einem liegenden Druckbehälter (110 m<sup>3</sup>, 100 bar), einem vertikalen Druckbehälter (30 m<sup>3</sup>, 60 bar) und einer Versuchskammer für H<sub>2</sub>-Verteilungsversuche (160 m<sup>3</sup>, in Halle, Abb. 5). Die Druckbehälter konnten vom Forschungszentrum Karlsruhe innerhalb einer HGF-Kooperation von GKSS übernommen werden.**

zur Erweiterung des GP-Codes. Ein weiteres Arbeitsgebiet betrifft angewandte Forschung zur sicheren Nutzung von Wasserstoff in Gebäuden. Ein drittes großes Tätigkeitsfeld wird die Beschaffung von grundlegenden Daten für

die Ableitung von wissenschaftlich fundierten Sicherheitsregeln und Standards sein.

## Literatur

- [1] *Final report of the high level group, Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of Our Future, European Commission, Report EUR 20719 En, 2003*
- [2] W. Breitung, W. Baumann, U. Bielert, B. Burgeth, S. Dorofeev, B. Kaup, A. Kotchourko, G. Necker, R. Redlinger, P. Royl, J. Starflinger, G. Stern, J.R. Travis, A. Vesper, Z. Xu, *Forschungszentrum Karlsruhe, Bericht FZKA 7085, 2005*
- [3] J.R. Travis, P. Royl, R. Redlinger, G. Necker, J.W. Spore, L.L. Lam, T.L. Wilson, B.D. Nichols, C. Müller, *Berichte FZKA-5994 und LA-13357-MS, 1998*
- [4] W. Breitung, G. Necker, B. Kaup, A. Vesper, *Proc. of the 4th Int. Symposium on Hydrogen Power, 9-14. Sept. 2001, Stralsund, Germany, Vol. 2, p.368*
- [5] S.B. Dorofeev, M. Kuznetsov, V. Alekseev, A. Efimenko, A. Bezmelnitsyn, Yu. Yankin, W. Breitung, *Berichte IAE-6127/3, Kurchatov Institute Moskau, und FZKA 6268, 1999*
- [6] A. Gavrikov, A. Lelyakin, W. Breitung, S. Dorofeev, *Bericht FZKA 6812, 2003*
- [7] E. Warzecha, *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Januar 2004*