Sicherheitshinweise.
13 – Umgang mit Wasserstoff.

1. Vorbemerkung

Der gefahrlose Umgang mit Wasserstoff setzt die Kenntnis seiner Eigenschaften und zweckmäßigen Sicherheitsmaßnahmen voraus. Entsprechende Erfahrungen und Empfehlungen aus der Praxis sind in diesen Sicherheitshinweisen zusammengestellt. Sie sollen verbindliche Sicherheitsvorschriften nicht ersetzen, sondern ergänzen.

2. Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist das leichteste aller Gase (Dichte 84 g/m³ bei 15° C und 1 bar). In die Atmosphäre austretender Wasserstoff strömt daher sofort nach oben und kann sich unter der Raumdecke, unter Dachvorsprüngen o. ä. ansammeln.

Wasserstoff wird entweder gasförmig bei Umgebungstemperatur bei hohen Drücken (bis zu 300 bar) in Gasflaschen oder Tanks gespeichert, oder er wird praktisch drucklos als tiefkalt verflüssigter Wasserstoff (LH_2) in isolierten Behältern befördert oder gelagert. Wenn Wasserstoff entspannt wird (z. B. von 175 auf 1 bar), ist – im Gegensatz zu anderen Gasen – ein geringer Temperaturanstieg (von 20° C auf 25° C) festzustellen. Dieser Temperaturanstieg reicht nicht aus, um ausströmenden Wasserstoff „selbst" zu entzünden, da die Zündtemperatur ca. 600° C beträgt.

Flüssiger Wasserstoff (LH_2) ist eine sehr leichte Flüssigkeit (Dichte von 70 g/Liter). LH_2 verdampft an der Luft sehr schnell. Dabei entstehen aus 1 Liter LH_2 ca. 750 Liter gasförmiger Wasserstoff. Unmittelbar nach dem Verdampfen ist der gasförmige Wasserstoff noch sehr kalt und ist etwas schwerer als Luft. Deshalb breitet er sich zunächst annähernd horizontal aus. Er erwärmt sich jedoch schnell. Seine Dichte wird zunehmend geringer und er strömt dann nach oben.

Bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (–253° C bei 1,013 bar) sind alle Flüssigkeiten und Gase – ausgenommen Helium – fest. Deshalb müssen aus LH_2-Anlagen alle anderen Stoffe zuverlässig ferngehalten werden. Beispielsweise würde ein Gemisch aus fester Luft und LH_2 sprengstoffähnliche Eigenschaften haben.
Die tiefe Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bewirkt, dass an der Außenseite nicht isolierter Anlagenteile die atmosphärische Luft kondensiert. Die flüssige Luft kann sich durch teilweise Verdampfung des Stickstoffs mit Sauerstoff anreichern und – wenn sie auf brennbare Stoffe (Holz, Asphalt) tropft – ein Explosionsrisiko verursachen.

Warnung vor feuergefährlichen Stoffen

Chemische Eigenschaften

Wasserstoff verbrennt mit Sauerstoff oder Luft zu Wasser. Diese Eigenschaft bestimmt die weitaus meisten Anwendungszwecke, wobei die technischen Ziele sehr unterschiedlich sein können (Reduktion chemischer Verbindungen, Bindung von Sauerstoff, Erzeugung von Wärme, Erzeugung von hochreinem Wasserdampf usw.). Wasserstoff kann auch mit anderen Oxidationsmitteln (z. B. Chlor oder Lachgas) reagieren. Wenn Wasserstoff mit einem Oxidationsmittel gemischt und dann gezündet wird, kann die Verbrennung explosionsartig verlaufen. Findet dieser Vorgang in einem geschlossenen Raum statt, so kommt es neben der Hitzeentwicklung zu einem schnellen Druckanstieg, der zerstörend wirken kann.

Der Konzentrationsbereich, in dem Wasserstoff mit Luft bei Normaldruck und Normaltemperatur ein explosionsfähiges Gemisch bildet, ist – verglichen mit anderen brennbaren Gasen – extrem groß (untere Explosionsgrenze – UEG 4 Vol.-%, obere Explosionsgrenze – OEG 75,6 Vol.-%).
Das ist nicht zwangsläufig ein sicherheitstechnischer Nachteil des Wasserstoffs. Zum Beispiel ergibt Propan (UEG 2,1 Vol.-%) beim Ausströmen in die Luft wesentlich eher eine explosionsfähige Atmosphäre als Wasserstoff. Wenn dagegen Luft in eine Gasanlage eindringt, ist Wasserstoff kritischer, weil das explosionsfähige Gemisch schon bei 24,4 Vol.-% Luft (OEG 75,6 Vol.-% H_2) erreicht wird, während bei Propan eine Explosionsgefahr erst bei 90,5 Vol.-% Luft (OEG 9,5 Vol.-% Propan) entstünde.

Wasserstoff/Luft-Gemische werden durch Zündquellen mit sehr geringer Energie gezündet. Die Mindestzündenergie von Wasserstoff beträgt 0,019 mJ und liegt um eine Zehner-Potenz unter der von Propan. Zum Beispiel können Rostteilchen, die von einem schnell strömenden Wasserstoffstrahl mitgerissen werden, durch elektrostatische Aufladung oder beim Aufprall auf ein Hindernis einen zündfähigen Funken erzeugen. Weil man diese Zündquelle oft nicht erkennen oder nachweisen kann, ist der Wasserstoff zu Unrecht in den „Verdacht" geraten, dass er sich selbst entzünden könne.

Eine Wasserstoffflamme ist sehr fahl und im hellen Tageslicht kaum sichtbar. Man kann eine vermutete Wasserstoffflamme nachweisen, indem man z. B. Papier in den

fraglichen Bereich hält. Flüssiger Wasserstoff hat selbstverständlich die gleichen chemischen Eigenschaften wie gasförmiger. Die Fähigkeit, mit Sauerstoff zu reagieren, ist jedoch – wegen der tiefen Temperatur – geringfügig vermindert.

Korrosion / Werkstoffe

Wasserstoff gilt als nicht korrosiv. Bei normaler Temperatur sind die üblichen metallischen Werkstoffe – Stahl, Kupfer, Messing, Aluminium – für Wasserstoff geeignet. Einige Stahlsorten können unter bestimmten Umständen durch Wasserstoff geschädigt werden, z. B. bei Vorhandensein herstellungsbedingter sogenannter Ungänzen – Anrisse, Einschlüsse. Deshalb müssen Werkstoffe für Wasserstoffanlagen sachkundig, unter Berücksichtigung der konkreten Betriebsbedingungen, gewählt werden. Außer metallische Werkstoffe können auch Gummi und Kunststoffe für Wasserstoffanlagen benutzt werden. Wasserstoff ist ein sehr „bewegliches" Gas. Die kleinen Moleküle können in Werkstoffe oder enge Spalten eindringen, die für andere Gase undurchdringlich sind. Deshalb sollten Gusswerkstoffe für Wasserstoff generell nicht benutzt werden, weil deren Porosität Anlass für Undichtheiten sein kann.

Flüssiger Wasserstoff kann wegen seiner tiefen Temperatur die Versprödung von Gummi, Kunststoff, Kohlenstoff-Stahl verursachen. Die Zähigkeit dieser Materialien wird hierdurch erheblich vermindert. Diese Werkstoffe sind deshalb für LH_2-Anlagen nicht geeignet.

Physiologische Wirkungen

Wasserstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas und daher mit den menschlichen Sinnesorganen nicht wahrnehmbar.

Wasserstoff ist nicht giftig. Ein Arbeitsplatzgrenzwert ist nicht festgelegt.
Selbstverständlich wirkt Wasserstoff, wenn er in hoher Konzentration eingeatmet wird, erstickend. Diese Gefahr ist ausschließlich auf Sauerstoffmangel zurückzuführen.

Die Erstickungsgefahr durch Verdrängung des Sauerstoffs in der Atemluft wird erst bei H_2-Konzentrationen über 30 Vol.-% akut. Eine derartige Atmosphäre ist jedoch allein schon wegen der Explosionsgefahr absolut unzulässig. Aus diesem Grund spielt beim Umgang mit Wasserstoff Atemschutz keine Rolle, wohl aber der Explosionsschutz.

Tiefkalt flüssiger und auch tiefkalt gasförmiger (gerade verdampfter) Wasserstoff kann menschliches Gewebe schädigen (siehe dazu Linde Sicherheitshinweise 1 – „Umgang mit tiefkalt verflüssigten Gasen"). Wasserstoff ist in keiner Weise umweltgefährdend. Er schädigt nicht die Ozonschicht und trägt auch nicht zum Treibhauseffekt bei. Das Verbrennungsgas des Wasserstoffs enthält kein Kohlendioxid und keinen Ruß.

Eigenschaften wasserstoffhaltiger Gasgemische

Gasgemische entmischen sich nicht unter der Wirkung der Schwerkraft. Wenn z. B. ein Wasserstoff/Argon-Gemisch in einen Raum ausströmt, kommt es nicht zur Ansammlung von Wasserstoff unter der Raumdecke und von Argon am Fußboden. Vielmehr bewegt sich das Gasgemisch als Ganzes nach oben, wenn es leichter als Luft ist und nach unten, wenn es schwerer als Luft ist. Dabei mischt es sich natürlich fortschreitend mit der Luft.

Gemische von Wasserstoff mit Helium oder Stickstoff sind stets leichter als Luft. Wasserstoff/Argon-Gemische sind bis 71 Vol.-% Argon leichter und bei höherem Argonanteil schwerer als Luft.

Wasserstoff/Inertgas-Gemische sind brennbar, wenn ihr Wasserstoffanteil oberhalb bestimmter Grenzwerte liegt. Entsprechende Grenzwerte sind standardmäßig in ISO 10156 festgelegt. Danach gelten Wasserstoff/Stickstoff-Gemische mit mehr als 5,7 Vol.-% H_2 und Wasserstoff/Helium- bzw. Wasserstoff/Argon-Gemische mit mehr als 2,9 Vol.-% H_2 als brennbar. Die genannten Werte sind theoretischer Natur. Sie liegen „auf der sicheren Seite" und sind für die Einstufung eines Gasgemisches im Sinne des Sicherheitsdatenblattes benutzt worden. Die tatsächlichen, experimentell bestimmten Grenzwerte der Brennbarkeit liegen bei etwas höheren Wasserstoffanteilen im Wasserstoff/Inertgas-Gemisch.

3. Sicherheitsmaßnahmen

Vermeidung explosionsfähiger Atmosphäre in Räumen und im Freien

Die Entstehung explosionsfähiger Atmosphäre in Bereichen um Wasserstoffanlagen wird durch folgende Bedingungen verhindert:

- Wasserstoffanlagen sind an gut gelüfteten Stellen zu errichten.

- Wasserstoffanlagen müssen dicht sein und bleiben.

Wasserstoffanlagen sollen möglichst im Freien aufgestellt werden, damit austretender Wasserstoff weitgehend gefahrlos in die Atmosphäre entweichen kann. Mindestens soll jedoch der Wasserstofftank im Freien stehen. Ausblaseleitungen von Sicherheitsventilen, von Vakuumpumpen u. a. müssen ins Freie geführt sein. Ausblaseöffnungen dürfen nicht unter Dachvorsprüngen, unterhalb von Gebäudeöffnungen oder in der Nähe von Luftansaugöffnungen angeordnet werden. Ausblaseöffnungen, die im Bereich einer möglichen Arbeitsstätte im Freien liegen, sind durch ein Warnschild kenntlich zu machen, um auf die Notwendigkeit von Schutzmaßnahmen bei Feuerarbeiten aufmerksam zu machen.

Bei Wasserstoffanlagen in Räumen muss die von außen kommende Gaszufuhr an ungefährdeter Stelle sicher abgesperrt werden können. Bei Wasserstoffanlagen in Räumen sind unbenutzte Anschlussstellen mit Blindflanschen oder Blindkappen zu verschließen, um einen Gasaustritt in den Raum sicher zu verhindern.

Eine wirksame Lüftung von Räumen mit Wasserstoffanlagen wird in der Regel durch Dachöffnungen erreicht. Man kann die Raumluft mit einer Wasserstoffwarnanlage überwachen und bei Erreichen des Alarmwertes die Dachöffnung automatisch öffnen.
Besondere Aufmerksamkeit erfordern sehr kleine Räume, also z. B. die Gehäuse von Gasmischeinrichtungen und von Wasserstoff-Messgeräten. Wasserstoffführende

Teile innerhalb solcher Gehäuse müssen sicher gasdicht sein, z. B. durch unlösbare Rohrverbindungen. Die Gehäuse sind dennoch mit Lüftungsöffnungen zu versehen, durch die Wasserstoff austreten kann. Rohrverbindungen an Wasserstoffanlagen sind möglichst unlösbar – geschweißt oder hartgelötet – herzustellen, weil damit langdauernde Dichtheit der Verbindung erwartet werden kann. Die Empfehlung gilt insbesondere für unterirdisch oder unzugänglich in einem Kanal verlegte Wasserstoffleitungen.

Wenn Rohre lösbar verbunden werden müssen (geschraubte Flansche, Rohrverschraubungen), sollten solche Konstruktionen gewählt werden, die ein Höchstmaß an Dichtheit erwarten lassen.

Bei geschraubten Rohrverbindungen sollten Klemmringverschraubungen bevorzugt werden, weil diese, im Gegensatz zu Schneidringverschraubungen, bei der Montage keine festigkeitsmindernde Kerbwirkung und kein Drehmoment auf die zu verbindenden Rohre ausüben. Dichtheitsprüfungen an Wasserstoffanlagen sollen zunächst mit einem unbrennbaren Gas (Stickstoff, Helium) durchgeführt werden. Erst nach Beseitigung von etwaigen groben Undichtheiten ist eine zweite Dichtheitsprüfung mit Wasserstoff bei Betriebsdruck durchzuführen.

Eine Wasserstoffanlage mit erkennbaren Undichtheiten ist nicht betriebssicher. Die Anlage muss entspannt, freigespült und repariert werden.

Vermeidung von Zündquellen

Der Bereich um Wasserstoffanlagen gilt nicht in jedem Fall als Explosionsgefährdungszone. Wenn eine Wasserstoffanlage zuverlässig dicht und der umgebende Raum gut gelüftet ist, kann auf elektrischen Explosionsschutz verzichtet werden. Die dafür maßgebenden Bedingungen sind in den Explosionsschutzrichtlinien festgelegt.

Wenn dagegen das Austreten von Gas aus einer Wasserstoffanlage nicht ausgeschlossen ist, müssen Zündquellen in dem betreffenden Bereich vermieden werden.

Das bedeutet:

- Elektrische Betriebsmittel sind zu vermeiden oder in explosionsgeschützter Ausführung zu installieren.
- Feuerarbeiten (Schweißen, Schneiden, Löten, Schleifen) dürfen nur ausgeführt werden, wenn der gefährdete Bereich frei von Wasserstoff ist. Der Nachweis ist durch Messung mit einem Explosimeter zu führen, keinesfalls durch Ableuchten mit einer offenen Flamme. Bei Feuerarbeiten ist zu berücksichtigen, dass Schweiß- und Schleiffunken mehr als 10 m weit von der Arbeitsstelle wegfliegen können.
- Montagearbeiten unter ausströmendem Wasserstoff sind unzulässig, weil auch bei Benutzung funkenarmen Werkzeuges eine Zündung nicht ausgeschlossen ist.

Vermeidung explosionsfähiger Gemische in Wasserstoffanlagen

Ein explosionsfähiges Gemisch in einer Wasserstoffanlage ist unter Sicherheitsaspekten nicht zu akzeptieren. Derartige Gemische können sehr leicht gezündet werden, z. B. durch Reibungswärme beim Betätigen eines Ventils oder durch mitgerissene Rostteilchen (siehe Abschnitt 2). Auch die Erwärmung des Gases durch einen Druckstoß beim schnellen Einströmen von Wasserstoff in ein luftgefülltes Anlagenteil kann eine Zündung auslösen.

Warnung vor explosionsphähiger Atmosphäre

Luft und Sauerstoff müssen aus Wasserstoffanlagen ferngehalten werden. Das ist gewährleistet, wenn die Wasserstoffanlage keine Verbindung zu luft- oder sauerstoffführenden Systemen hat. Wo derartige Verbindungen bestehen – wie z. B. bei Schweißgeräten, die mit Wasserstoff und Sauerstoff arbeiten – müssen Gasrücktrittsicherungen verhindern, dass eines der Gase in die jeweils andere Zuführungsleitung eindringt.

Wasserstoffkompressoren müssen Einrichtungen haben, welche den Verdichtungsvorgang unterbrechen, wenn z. B. durch Undichtheiten Luft eindringt und das Gemisch den Explosionsbereich erreichen kann.

Wenn Wasserstoff zu speziellen anwendungstechnischen Zwecken bewusst mit Luft oder Sauerstoff gemischt wird, dann darf das nur unter streng kontrollierten Bedingungen – Einhaltung der gewünschten Konzentration und des zuverlässigen Druckes, Abwesenheit von Zündquellen – durchgeführt werden.

Vor der Inbetriebnahme muss aus Wasserstoffanlagen die Luft entfernt werden, z. B. durch Evakuieren oder Spülen. Die sicherste Variante ist Spülen mit Stickstoff, wenn dabei ein Sauerstoffgehalt unter 1 Vol.-% in der Anlage erreicht wird. Wenn brennbare Argon/Wasserstoff-Gemische oder Formiergase (Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch) beim Schweißen von Behältern benutzt werden, muss die Luft ebenfalls ausgespült werden, um eine Explosion im Behälter zu vermeiden. (Aus schweißtechnischen Gründen – Vermeidung von Anlauffarben – muss dabei der Sauerstoffgehalt noch wesentlich unter den oben genannten Wert abgesenkt werden). Auch bei der Außerbetriebnahme muss eine Wasserstoffanlage durch Evakuieren oder Spülen „gasfrei“ gemacht werden. Dabei ist der Wasserstoffgehalt unter 1 Vol.-% zu bringen, bevor die Anlage geöffnet wird. Wenn bei einer Außerbetriebnahme Teile der Anlage unter Druck bleiben, muss der Wasserstoff sehr sorgfältig gegen den ent-

spannten Anlagenteil abgesperrt sein, z. B. durch zwei geschlossene Armaturen mit Zwischenentspannung.

Bei allen Spülvorgängen ist zu beachten, dass Spülgas den „Weg des geringsten Widerstandes“ geht. Deshalb muss der Spülgasstrom so geführt werden, dass „tote Ecken“ möglichst nicht entstehen. Gegebenenfalls ist auch zu kontrollieren, ob alle Ventile die notwendige Schaltposition wirklich eingenommen haben (scheinbar offene Ventile haben nicht immer Durchgang, und geschlossene Ventile sind nicht immer dicht).

Verhalten bei Wasserstoffausströmung bzw. -brand

Wenn Wasserstoff unbeabsichtigt ausströmt, muss der Gasstrom durch Schließen der Armaturen abgesperrt werden. Versuche, das Leck unmittelbar abzudichten, sollten nicht unternommen werden. Falls eine größere Menge Wasserstoff in einen Raum ausgeströmt ist, besteht dort akute Explosionsgefahr. Personen müssen den Raum verlassen und dieser ist intensiv zu lüften. Der Erfolg der Lüftung ist durch Messung nachzuweisen.

Ein Brand ausströmenden Wasserstoffs ist durch Absperren der Gaszufuhr zu löschen. Wenn das nicht gelingt, darf die Flamme nicht mit einem Löschmittel gelöscht werden, weil durch den weiter ausströmenden Wasserstoff ein Explosionsrisiko entstehen würde. Man muss in diesem Fall das Feuer brennen lassen, bis es mangels Wasserstoff von selbst erlöscht. Gegebenenfalls sind Einrichtungen, die durch die Flamme gefährdet sind (z. B. Gasflaschen) mit Wasser zu kühlen. In der Endphase des Brandes sollte das betreffende Anlagenteil mit Stickstoff gespült werden, um einen Flammenrückschlag in das Innere zu vermeiden.

Sicherer Umgang mit Wasserstoffflaschen

Wichtige Ratschläge für den Umgang mit Gasflaschen aller Art geben die Linde Sicherheitshinweise 7 – „Sicherer Umgang mit Gasflaschen und Flaschenbündeln“. Für Wasserstoffflaschen und -bündel sollte darüber hinaus folgendes beachtet werden:
Flaschen- und Bündelventile sind erst zu öffnen, nachdem Druckminderer oder andere Entnahmeeinrichtungen sorgfältig und mit intakten Dichtungen angeschlossen worden sind. Die Anschlussstellen sollten auf Dichtheit geprüft werden.
Flaschen- und Bündelventile sind bei Arbeitsende zu schließen, um einen Gasaustritt aus möglichen Undichtheiten zu verhindern.

Wenn ein Flaschen- oder Bündelventil undicht ist und wenn die Undichtheit nicht durch Schließen des Ventils beseitigt werden kann, muss der Druckgasbehälter unbedingt ins Freie transportiert und dort entleert werden. Reparaturen an Wasserstoffflaschen oder -bündeln, einschließlich der Ventile, dürfen nur vom Gaselieferanten ausgeführt werden.

Vermeidung von Missbrauch

Grundsätzlich darf Wasserstoff nur für Zwecke benutzt werden, die mit keinem anderen Gas erreicht werden können. Wasserstoff darf nicht zum Füllen von Spielzeugballons benutzt werden, weil das Explosionsrisiko nicht akzeptabel wäre. Wasserstoff darf auch nicht als Träger pneumatischer Energie, z. B. zum Farbspritzen, zum Fördern von Flüssigkeiten o. ä. benutzt werden.

Wasserstoff darf nicht absichtlich eingeatmet werden. Die erstickende Wirkung des Wasserstoffs kann schon nach ein bis zwei Atemzügen eintreten.

4. Schlussbemerkung

Wasserstoff kann für vielfältige Zwecke angewendet werden. Unsere Gasespezialisten beraten Sie gerne.

Mit LIPROTECT® unterstützen wir unsere Kunden bei der Umsetzung der gesetzlichen Vorgaben. Ob Sicherheitsschulung, Wartung oder Gefährdungsbeurteilung, Linde hilft Ihnen gerne weiter. Rufen Sie uns unverbindlich an oder informieren Sie sich im Internet unter www.linde-gas.at/sicherheit

Linde Gas GmbH
Carl-von-Linde-Platz 1, 4651 Stadl-Paura
Telefon 050.4273, Fax 050.4273-1900, www.linde-gas.at

Sicherheitshinweis AT-13 | V 1.20 | 28.01.2020 | SHEQ & Marketing