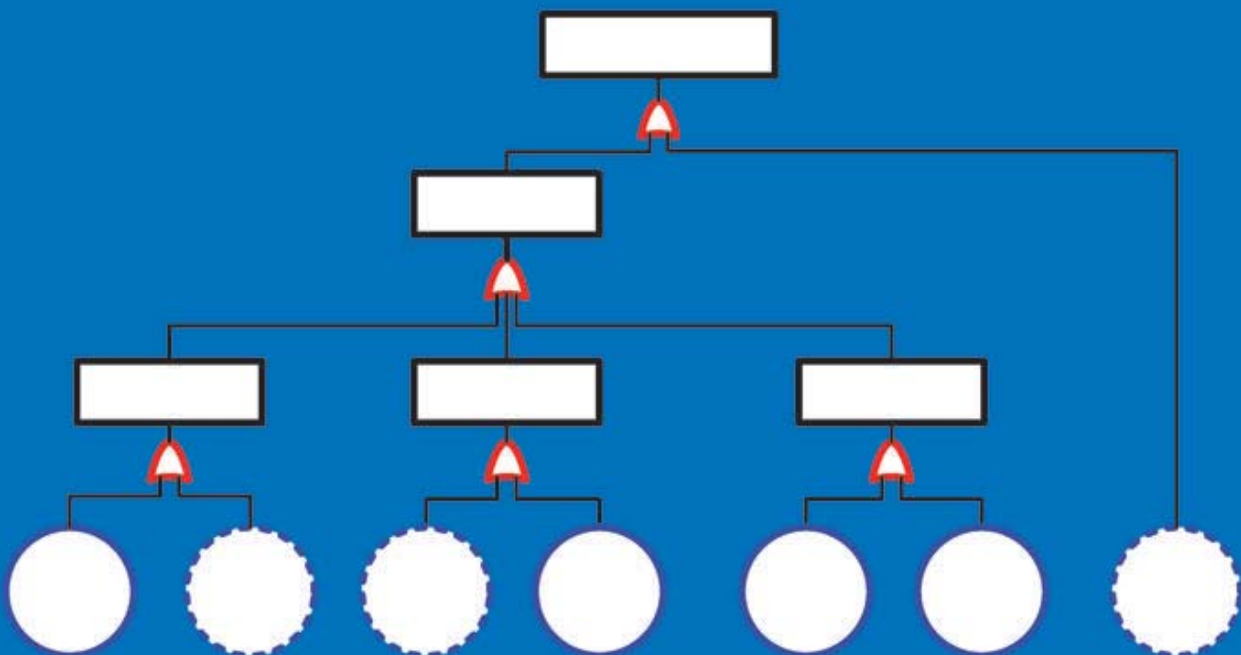


Gefährdungsbetrachtung von PEM-Brennstoffzellen hinsichtlich des Einsatzes in explosionsgefährdeten Betriebsstätten



**Gefährdungsbetrachtung von
PEM-Brennstoffzellen
hinsichtlich des Einsatzes in
explosionsgefährdeten Betriebsstätten**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig



zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Thomas Horn
aus Braunschweig

eingereicht am: 21.01.2010
mündliche Prüfung am: 18.05.2010
Referenten: Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat
Prof. Dr. Uwe Schröder
Dr.-Ing. Ulrich Johannsmeyer
Vorsitzender: Prof. Dr. Achim Enders

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-495-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-495-2

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2004 bis 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fachbereiches „System- und Eigensicherheit“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig.

Ein besonderes Wort des Dankes möchte ich an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat richten, der mir die Möglichkeit eröffnete, diese Herausforderung anzunehmen und mir viel Geduld entgegenbrachte. Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder danke ich für die bereitwillige Mitberichterstattung und Herrn Prof. Dr. Achim Enders für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Bedanken möchte ich mich im Besonderen bei dem Fachbereichsleiter der „System- und Eigensicherheit“ Herrn Dr.-Ing. Ulrich Johannsmeyer für die anregenden Diskussionen, die kritische Durchsicht meiner schriftlichen Ausarbeitungen sowie der Mitberichterstattung.

Herrn Dr.-Ing. Anton Schimmele möchte ich für die konstruktive und unkomplizierte Zusammenarbeit im Rahmen der Kooperation mit dem Unternehmen R. Stahl danken. Dem Arbeitsgruppenleiter für Explosionsgeschützte Feldbus- und Speisesysteme Herrn Dr.-Ing. Udo Gerlach bin ich für die Bereitstellung eines Teils der finanziellen Aufwendungen sehr verbunden. Die Durchführung des Projektes wäre ohne diese Unterstützung nicht möglich gewesen.

Dank schulde ich allen Kolleginnen und Kollegen des Fachbereiches für die Hilfsbereitschaft, die konstruktiven fachlichen Diskussionen, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gemütlichen Stunden. Insbesondere möchte ich mich bei den Technikerinnen und Technikern bedanken, die mich speziell beim Aufbau der Versuchsanlagen sowie zahlreicher Mess- und Teststände tatkräftig unterstützt haben. An dieser Stelle möchte ich mich gleichermaßen bei den Studenten bedanken, welche durch ihren Einsatz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein tiefster Dank gebührt meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Frau für die nicht minder wichtige „außerakademische“ Unterstützung. Sie haben mir ein Studium ermöglicht, mir Selbstzweifel genommen, mir beigestanden, mir vertraut, mich ermutigt, mich aufgemuntert und mir ein unbeschwertes Dasein ermöglicht. Ohne dies wäre ich nie dort angekommen, wo ich jetzt bin.

Vielen herzlichen Dank.

Braunschweig, im Januar 2010

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beurteilung von Zündgefahren, welche von einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle vor dem Hintergrund des Einsatzes in explosionsgefährdeten Betriebsstätten ausgehen. Die Ergebnisse der Einschätzung des Gefährdungspotentials dienen als Grundlage zur Entwicklung eines möglichen Explosionsschutzkonzeptes.

Unter Würdigung der Methodik einer Risikobeurteilung wird zunächst eine geeignete Vorgehensweise für eine Zündgefahrenbeurteilung der innovativen Technologie entwickelt. Über eine analytische, rein theoretische Betrachtung erfolgt die Identifikation wirksamer Zündquellen und deren Ursachen. Dabei werden die zur Verfügung stehenden Informationen unter Berücksichtigung von möglichen Fehlerzuständen einbezogen. Die Darstellungsform der Ergebnisse der Gefahrenidentifikation hinsichtlich potentieller Zündquellen geschieht anhand eines Ereignisablaufdiagramms. Daraus sind die verschiedenen Kausalitätsketten ersichtlich, die zum Auftreten einer potentiellen Zündquelle für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre führen können.

Die Einbindung der Ergebnisse experimenteller Versuche an Brennstoffzellentestanordnungen ermöglicht eine qualitativ orientierte Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen. Es werden verschiedene Fehlerszenarien des Ereignisablaufdiagramms nachgestellt, um deren Kritikalität festzustellen. Dabei werden die Auswirkungen einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion innerhalb einer Brennstoffzellentestanordnung, die Entzündbarkeit von Wasserstoff/Luft-Gemischen während des Brennstoffzellenbetriebs, die Zündfähigkeit innerer Zündquellen und das Erwärmungsverhalten bei Brenngasübertritt, Kurzschluss und Eduktverarmung untersucht.

Auf Grundlage der Zündgefahrenbeurteilung erfolgt die Entwicklung eines Explosionsschutzkonzeptes, welches die Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen in ausreichendem Maße reduziert.

Abstract

The aim of this study is to assess the potential ignition risks which arise from a polymer electrolyte fuel cell that is operated in explosion hazardous areas. The results of this risk assessment are used as a basis for the development of a possible explosion protection concept.

Taking due account of the general method of a risk assessment, a suitable procedure is, first of all, developed for an assessment of the ignition risks of this innovative technology. Via an analytical, purely theoretical study, effective ignition sources and their possible causes are identified. For this, the available information will be used, whereby possible fault conditions will be taken into account. The results of the identification of potential ignition sources are shown in an event diagram. In this diagram, the different causation chains are to be seen which can lead to the occurrence of a potential ignition source for an explosive atmosphere surrounding a fuel cell.

By integrating also the results of experiments which have been carried out on fuel cell test objects, a qualitative estimation of the probability of effective ignition sources becomes possible. Different fault conditions of the event diagram are investigated in order to discover critical states. In this process, the effects of an explosive combustion reaction within the test cell, the flammability of hydrogen/air-mixtures during fuel cell operation, the ignitability of inner ignition sources and the incremental heating in the case of fuel crossover, short circuit and educt depletion are investigated.

On the basis of the ignition source assessment, an explosion protection concept is developed which reduces the probability of the occurrence of effective ignition sources to a sufficient degree.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	23
2	Grundlagen der PEM-Brennstoffzellentechnik	25
2.1	Elektrochemisches Funktionsprinzip	25
2.2	Thermodynamik	26
2.3	Spannungs-Strom-Charakteristik.....	27
2.4	Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.....	29
2.4.1	Membran-Elektroden-Einheit	29
2.4.2	Separatorplatte.....	30
2.4.3	Brennstoffzellenblock.....	30
3	Grundlagen des Explosionsschutzes	33
3.1	Zünddreieck.....	33
3.2	Integrierter Explosionsschutz.....	34
3.3	Sicherheitstechnische Kennzahlen	34
3.3.1	Explosionsgrenzen.....	36
3.3.2	Zündtemperatur	37
3.3.3	Maximaler Explosionsdruck.....	37
3.3.4	Spezifische Kennzahlen für Wasserstoff/Luft-Gemische	38
3.3.5	Einflussgrößen	39
3.4	Geräteklassifizierungen innerhalb des europäischen Explosionsschutzes	42
3.4.1	Gerätegruppe und Kategorie.....	42
3.4.2	Temperaturklassen.....	43
3.5	Zündschutzarten.....	44
4	Methodik der Gefährdungs- und Risikobeurteilung.....	45
4.1	Gefährdung und Risiko.....	45
4.2	Risikobeurteilung im Sinne der Maschinensicherheit	45
4.3	Gefährdungsbetrachtung im Explosionsschutz	47
4.3.1	Begriffsvielfalt.....	47
4.3.2	Methode	47

4.4	Bedeutung des Risikobegriffes im Explosionsschutz	50
4.4.1	Verknüpfung der Risikoelemente mit dem Konzept des Integrierten Explosionsschutzes	50
4.4.2	Risikomatrix	51
4.4.3	Risikoreduzierung im Explosionsschutz	53
4.4.4	Einbindung der Risikobeurteilung in die Methode des Explosionsschutzes	55
5	Methodenentwicklung der Zündgefahrenbeurteilung	57
5.1	Problemstellung	57
5.2	Festlegung von Beurteilungskriterien	58
5.2.1	Grundanforderungen	58
5.2.2	Quantitatives Toleranzkriterium	59
5.3	Entwicklung der Methode	60
5.3.1	Grundlegende Vorgehensweise	60
5.3.2	Auswahl einer Analysemethode zur Zündquellenidentifikation	61
5.3.3	Grundsätzliches Vorgehen zur Einschätzung und Bewertung der Zündquellenauftretswahrscheinlichkeit	62
6	Identifikation potentieller Zündquellen	65
6.1	Vorbereitung	65
6.1.1	Systemgrenzenfestlegung	65
6.1.2	Systembeschreibung	65
6.2	Analyse hinsichtlich potentieller Zündgefahren	66
6.2.1	Vorüberlegungen zu potentiellen Zündquellen	66
6.2.2	Materialversagen	68
6.2.3	Entwicklung einer geeigneten Darstellungsform der Ergebnisse	71
6.2.4	Interpretation des Ereignisablaufdiagramms	71
6.2.5	Ergebnisse der Zündquellenidentifikation	72
7	Experimenteller Teil der Zündgefahrenbeurteilung	77
7.1	Zünddurchschlagsversuche an der Flussfeldstruktur	78
7.1.1	Motivation	78
7.1.2	Fremdzündung am Gaseinlass und -auslass	78
7.1.3	Fremdzündung innerhalb der Flussfelder	89
7.1.4	Sicherheitstechnische Verwertung der Ergebnisse	95
7.2	Untersuchungen an Brennstoffzellenversuchsarrangements	95

7.2.1	Motivation	95
7.2.2	Versuchsanlage Brennstoffzelle	96
7.2.3	Zündversuche innerhalb der Brennstoffzelle	98
7.2.4	Einfluss der Brenngaskonzentration auf die Brennstoffzellenspannung.....	106
7.2.5	Temperaturverhalten bei homogener Gemischeinspeisung	108
7.2.6	Versuche mit perforierter MEA.....	111
7.2.7	Temperaturverhalten im Kurzschluss	116
7.2.8	Temperaturverhalten der Einzel-Zelle bei Eduktverarmung	118
7.2.9	Fehlerszenario mit elektrischer Überbelastung.....	122
7.2.10	Sicherheitstechnische Verwertung der Ergebnisse	125
8	Einschätzung bezüglich wirksamer Zündquellen.....	127
8.1	PEM-BZ-System: Praktische Erfahrungen	128
8.2	Auftrittswahrscheinlichkeit von Schlüsselereignissen	130
8.2.1	Leckagen.....	130
8.2.2	Explosionsfähiges Gemisch.....	132
8.2.3	Hot-Spots	134
8.3	Einschätzung der Wahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen.....	137
8.3.1	Flammen und heiße Gase.....	137
8.3.2	Heiße Oberflächen.....	142
8.3.3	Direkte katalytische Umsetzung	143
8.3.4	Zusammenfassung	144
8.4	Bestimmung der Gerätekategorie	145
9	Ansatzpunkte für ein Explosionsschutzkonzept	147
9.1	Risikobewertung.....	147
9.2	Vorüberlegungen zur Risikominderung.....	147
9.2.1	Externe Einflüsse	148
9.2.2	Erhöhung der inhärenten Sicherheit	149
9.3	Explosionsschutzkonzept	151
9.3.1	Zündquellenüberwachung.....	151
9.3.2	Konzepte zur Verhinderung wirksamer Zündquellen.....	154
9.3.3	Konkretisierung eines möglichen Schutzkonzeptes.....	155
10	Zusammenfassung und Ausblick	163

Literaturverzeichnis.....167

Anhang175

Datenübersicht PEM-Brennstoffzelle..... 175

Auszug bekannter Zündschutzarten für elektrische Betriebsmittel..... 176

Zusammenstellung von Merkmalen deterministischer und probabilistischer Ansätze einer Gefährdungs- bzw. Risikobeurteilung..... 177

Abfrageschema zur Gefährdungsbeurteilung hinsichtlich Explosionsgefahren. Quelle:[EX-RL] 178

Ereignisablaufdiagramm bezüglich potentieller Zündquellen..... 179

Versuchsaufbau für Zünddurchschlagsversuche..... 180

Abmessungen der Separatorplatte 181

Orte der in das Acrylglas eingelassenen Zündelektroden 182

R&I-Fließschema der Versuchsanlage Brennstoffzelle 183

Membran-Elektroden-Einheit 184

Orte der Zündquellen zur Fremdzündung innerhalb der Brennstoffzelle 185

Lokale Schäden der GDL (Anodenseite) sowie der PEM durch Eduktverarmung..... 186

Massive Schadenauswirkung nach elektrischer Überlastung 188

Zündenergie und maximaler Explosionsdruck in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration..... 189

Prozess der MEA-Konditionierung 190

Studentische Arbeiten 191

Lebenslauf..... 192

SYMBOLLE

F	Faradaykonstante	$C \cdot mol^{-1}$
H_D	Häufigkeit der Zünddurchschläge	---
I	elektrischer Strom	A
I_{BZ}	elektrischer Brennstoffzellenstrom	A
l_m	mittlere Weglänge	m
m	Anzahl der Zündversuche	---
n	Anzahl der Zünddurchschläge	---
P_{Leck}	Auftrittswahrscheinlichkeit Leckage	---
P_{Gem}	Auftrittswahrscheinlichkeit brennbares Gemisch	---
P_{Ex}	Auftrittswahrscheinlichkeit explosionsfähiges Gemisch	---
P_{Hot}	Auftrittswahrscheinlichkeit Hot-Spots	---
P_{Kat}	Auftrittswahrscheinlichkeit Katalysatorpartikel	---
$P_{i,ZD}$	Auftrittswahrscheinlichkeit der Zündquelle Zünddurchschlag	---
$P_{i,Gas}$	Auftrittswahrscheinlichkeit der Zündquelle heiße Gase	---
$P_{i,HO}$	Auftrittswahrscheinlichkeit der Zündquelle heiße Oberflächen	---
$P_{i,Kat}$	Auftrittswahrscheinlichkeit der Zündquelle katalytische Reaktion	---
P_{geA}	Auftrittswahrscheinlichkeit gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre	---
P_{ZO}	Auftrittswahrscheinlichkeit wirksame Zündquelle	---
\bar{p}_{ex}	Mittelwert des maximalen Explosionsdruckes	Pa
p_{ex}	Maximaler Explosionsdruck	Pa
p_A	Anodendruck	Pa
p_K	Kathodendruck	Pa
p_B	Betriebsdruck	Pa
q_A	Anodenvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$
q_K	Kathodenvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$
q_{Luft}	Luftvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$
q_{H_2}	Wasserstoffvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$
$q_{K,Luft}$	Kathodenluftvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$
q_{A,H_2}	Anodenwasserstoffvolumenstrom	$nl \cdot min^{-1}$

R	Risiko	<i>Tote</i>
R_{tol}	toleriertes Risiko	<i>Tote</i>
S	Schaden	<i>Tote</i>
\bar{t}_{DL}	Mittelwert der Durchlaufzeiten	<i>s</i>
t_A	Aufwärmdauer	<i>min</i>
t_{KS}	Kurzschlussdauer	<i>min</i>
$t_{k,A}$	Anfangszeitpunkt eines kritischen Temperaturanstiegs	<i>min</i>
$t_{k,E}$	Endzeitpunkt eines kritischen Temperaturanstiegs	<i>min</i>
$t_{T,max}$	Zeitpunkt des maximalen Temperaturwertes	$^{\circ}C$
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_B	Betriebstemperatur	$^{\circ}C$
T_A	Anodentemperatur	$^{\circ}C$
T_K	Kathodentemperatur	$^{\circ}C$
$T_{A,K}$	Anoden- und Kathodentemperatur	$^{\circ}C$
U_{rev}	reversible Zellspannung im Leerlauf	<i>V</i>
U_{BZ}	Brennstoffzellenspannung	<i>V</i>
U_0	Quellenspannung	<i>V</i>
ΔG_0	Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_0	Änderung der Standardreaktionsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
ΔS_0	Änderung der Standardentropie	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
λ_A	Anodenstöchiometrie	---
λ_K	Kathodenstöchiometrie	---
\bar{v}_{FF}	Mittelwert der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
τ_p	Explosionsdruckverhältnis	---
φ_{H_2}	Wasserstoffkonzentration	<i>Vol%</i>
$\varphi_{O_2,Luft}$	Sauerstoffkonzentration in Luft	<i>Vol%</i>
$\varphi_{O_2,Gem}$	Sauerstoffkonzentration im Gemisch	<i>Vol%</i>
$\varphi_{H_2,Gr}$	Wasserstoffgrenzkonzentration	<i>Vol%</i>

ABKÜRZUNGEN

BZ	Brennstoffzelle
BZS	Brennstoffzellensystem
Ex-At	explosionsfähige Atmosphäre
geA	gefährliche explosionsfähige Atmosphäre
GDL	Gasdiffusionslage
HAZOP	engl.: Hazard and Operability Study
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>engl.: membrane electrode assembly</i>)
nl	Normliter
OEG	obere Explosionsgrenze
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
R&I	Rohleitungen und Instrumente
STK	Sicherheitstechnische Kennzahlen
UEG	untere Explosionsgrenze
ZD	Zünddurchschlag
ZGB	Zündgefahrenbeurteilung
ZQ	Zündquelle

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1: Charakteristischer Verlauf der Spannungs-Strom-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle.	28
Abb. 2-2: Schematische Struktur der Elektrode (Quelle: [Lar2003]).....	29
Abb. 2-3: Flussfelder der Separatorplatten (Bildquelle: Firma Ballard).	30
Abb. 2-4: Skizze zum schematischen Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle (ohne Berücksichtigung von Kühlkanälen).	31
Abb. 3-1: Explosionsdreieck.	33
Abb. 3-2: Darstellung des explosionsfähigen Konzentrationsbereiches für Wasserstoff/Luft-Gemische unter atmosphärischen Bedingungen (Explosionsgrenzen [Brandes2003] entnommen).....	37
Abb. 4-1: Diagramm zum schematischen Ablauf einer Risikobeurteilung nach [14121-1] mit Veranschaulichung der Risikotoleranzschwelle.	46
Abb. 4-2: Grundlegendes Ablaufschema zur Methode der Explosionsgefährdungsbeurteilung nach [EX-RL].	49
Abb. 4-3: Risikoelemente als Ansatzpunkt für Explosionsschutzmaßnahmen.	51
Abb. 4-4: Schema zur Explosionsgefährdungsbeurteilung unter Würdigung des Risikoansatzes.	56
Abb. 5-1: Ablaufschema zur Zündgefahrenbeurteilung als Bestandteil der Beurteilung der Explosionsgefahr.	61
Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Systemgrenze zur Zündquellenidentifikation.	65
Abb. 6-2: Skizze zur Veranschaulichung des progressiven Verlaufes des Grades der Schädigung von Brennstoffzellenkomponenten über die Betriebsdauer bis zum Auftreten von sicherheitskritischen Auswirkungen.	71
Abb. 7-1: Skizze zum Versuchsaufbau für Zünddurchschlagsversuche an den Flussfeldstrukturen.	79
Abb. 7-2: Separatorplatte einer Einzelzelle vom Typ EFC25-02SP der Firma Electrochem Inc.....	80
Abb. 7-3: Zünddurchschlagshäufigkeiten bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.	85
Abb. 7-4: Zünddurchschlagshäufigkeiten bei strömendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.	85
Abb. 7-5: Mittelwerte der maximalen Explosionsdrücke bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.....	87
Abb. 7-6: Arithmetischer Mittelwert der Flammenfrontgeschwindigkeit bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.....	89
Abb. 7-7: Arithmetische Mittelwerte des maximalen Explosionsdruckes in Abhängigkeit vom Betriebsdruck mit Trendlinie.....	92
Abb. 7-8: Explosionsdruckverhältnis in Abhängigkeit vom Betriebsdruck.	93
Abb. 7-9: Flammenfrontgeschwindigkeit bei Zünddurchschlag in die Eingangsmesskammer unter Verwendung der Zündquelle ZQ 2 in Abhängigkeit des Betriebsdruckes.....	94

Abb. 7-10: Übersichtsskizze des Versuchsstandes zur Untersuchung von Brennstoffzellen-Testobjekten.....	97
Abb. 7-11: Assemblierte Einzel-Brennstoffzelle der Firma Electrochem Inc. Typ EFC25-02SP.....	99
Abb. 7-12: Skizze des Versuchsaufbaus zur Untersuchung eines Brennstoffzellen-Testobjektes.....	101
Abb. 7-13: Polarisationskennlinie einer Einzelzelle.....	104
Abb. 7-14: Schematischer Verlauf der Wasserdampfsättigung und der Gaskonzentrationen bei kathodenseitigem Gemischeintritt unter der Annahme einer linearen Abnahme einer stöchiometrischen Eduktkonzentration am Flussfeldanfang in Abhängigkeit des Gasweges durch das Flussfeld und einer vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner bis zum Flussfeldende.....	106
Abb. 7-15: Brennstoffzellenspannung in Abhängigkeit der kathodenseitigen Wasserstoffkonzentration in Luft unter Variation des Brennstoffzellenstromes.....	108
Abb. 7-16: Temperaturverlauf bei kathodenseitiger homogener Gemischeinspeisung unter Variation des Wasserstoffanteils in Luft.....	109
Abb. 7-17: Zeitliches Temperaturverhalten des Testobjektes bei direkter exothermer Umsetzung eines in den Kathodenraum eingespeisten stöchiometrischen Wasserstoff/Luft-Gemisches.....	111
Abb. 7-18: Skizze zur Darstellung der Abmessungen einer Perforation der MEA mit einem Mikrofräser (Schnitt quer zur MEA-Ebene).....	112
Abb. 7-19: Diagramm zur Abschätzung der Wasserstoffkonzentration anhand der Brennstoffzellenspannung.....	114
Abb. 7-20: Unterschied des zeitlichen Temperaturverhaltens bei direkter Einspeisung eines Wasserstoff/Luft-Gemisches und bei kegelförmiger Perforation der MEA unter Variation der Brenngaskonzentrationen.....	115
Abb. 7-21: Strom- und Temperaturverlauf während des Kurzschlussversuches.....	117
Abb. 7-22: Skizze des Stromlaufplanes zum Szenario der Eduktverarmung.....	118
Abb. 7-23: Charakteristischer Temperatur-, Spannungs- und Stromverlauf eines Eduktverarmungsversuches bei gleichzeitiger Unterbrechung der Wasserstoff- und Luftzufuhr.....	120
Abb. 7-24: Korrelation zwischen der elektrischen Leistung und der Temperaturanstiegsrate.....	121
Abb. 7-25: Vergleich der U-I-Kennlinien einer MEA nach erfolgter Eduktverarmung (Stromanstiegsfaktor 167 mA/s).....	122
Abb. 7-26: Messdaten zum Versuch des Überstrom-Fehlerszenarios.....	123
Abb. 8-1: Übersichtsschema des modularen Brennstoffzellensystems.....	129
Abb. 8-2: Methodische Vorgehensweise für die Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen über Schlüsselereignisse.....	137
Abb. 8-3: Ausbildung einer lokalen Temperaturerhöhung bei Brenngasübertritt in den Kathodenraum durch Membranschädigung (schematisch). Ausschnitt entspricht dem Zoombereich aus Abb. 2-4.....	139
Abb. 9-1: Fehlerbaumstruktur des unerwünschten Ereignisses „heiße Oberflächen und Gase“.....	148
Abb. 9-2: Schematische Darstellung des Schutzkonzeptes einschließlich Sicherheitseinrichtungen.....	156

Abb. 9-3: Schematischer Temperaturverlauf an der Oberfläche der Kapselung bzw. des Kathodenabgases bei Erwärmung des Brennstoffzellenblockes im Fehlerfall.	157
Abb. 9-4: Bereiche einer Prozessparameterabweichung.	158
Abb. 9-5: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Oberfläche der Brennstoffzellenumschließung.	159
Abb. 9-6: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Oberfläche der Kapselung.	159
Abb. 9-7: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Gase außerhalb der Brennstoffzelle.	160

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2-1: Zusammenfassung thermodynamischer Größen bei Standardbedingungen ([Lar2003], [Atk1996])..	27
Tab. 3-1: Zuordnung sicherheitstechnischer Kennzahlen zu charakteristischen Eigenschaften eines brennbaren Stoffes mit Luft.	35
Tab. 3-2: Sicherheitstechnische Kennzahlen für Wasserstoff/Luft-Gemische (Quelle [Brandes2003]).	38
Tab. 3-3: Übersicht zur Einteilung von Geräten des Explosionsschutzes.	42
Tab. 3-4: Einteilung von Gasen und Dämpfen in Temperaturklassen (Quelle: [Brandes2003]).....	43
Tab. 4-1: Systematische Analysemethoden als Hilfsmittel zur Durchführung von Risikobeurteilungen.	47
Tab. 4-2: Risikobewertung durch Ermittlung der Risikostufe anhand einer Risikomatrix.	53
Tab. 4-3: Zuordnung bekannter primärer und sekundärer Explosionsschutzmaßnahmen zur Reduzierung des Explosionsrisikos (vgl. [Krä1997]).	54
Tab. 5-1: Grundanforderungen an Betriebsmittel bezüglich des Auftretens wirksamer Zündquellen nach [RL94/9].....	58
Tab. 6-1: Matrix zu der Funktion und dem verwendeten Material der Brennstoffzellenkomponenten.....	66
Tab. 7-1: Zünddurchschlagshäufigkeit in die Eingangs- oder Ausgangsmesskammer (E oder A) in Abhängigkeit des Betriebsdruckes und dem Ort der Zündquelle.	91
Tab. 7-2: Bezeichnungen und Orte der Zündquellen innerhalb des Kathodenflussfeldes der Brennstoffzelle. ..	99
Tab. 7-3: Zündhäufigkeit in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration bei Fremdzündung an verschiedenen Orten des Flussfeldes.	100
Tab. 7-4: Betriebsparameter bei Aufnahme der U/I-Kennlinie.	102
Tab. 7-5: Betriebsparameter während der Durchführung der Versuchsreihen.	107
Tab. 7-6: Wasserstoffgrenzkonzentration bei verschiedenen elektrischen Belastungen.	108
Tab. 7-7: Betriebsparameter während der Durchführung der Versuchsreihen zum Temperaturverhalten bei kathodenseitiger homogener Gemischeinspeisung.....	109
Tab. 7-8: Vergleich der rechnerischen Brenngaskonzentration mit den ermittelten Werten über den Betrag der Leerlaufspannung.....	113
Tab. 7-9: Betriebsparameter für den Zündversuch mit kegelförmig perforierter Membran.....	114
Tab. 7-10: Betriebsparameter während der Zündversuche an kegelförmig perforierter Membran.	116
Tab. 7-11: Betriebsparameter während des Kurzschlussversuches.	117
Tab. 8-1: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens interner Leckagen und brennbarer Gemische.	132
Tab. 8-2: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens explosionsfähiger Gemische während des Brennstoffzellenbetriebes bzw. während des Abfahrvorganges (a) und des Anfahrvorganges (b) innerhalb der Brennstoffzelle.	134

Tab. 8-3: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von lokalen Temperaturüberhöhungen (Hot-Spots).....137

Tab. 8-4: Qualitatives Ergebnis der Wahrscheinlichkeit bei Vorliegen einer logischen UND-Verknüpfung zweier Ereignisse.....141

Tab. 8-5: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit von Flammen oder heißer Gase bei Zünddurchschlag.....141

Tab. 8-6: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit heißer Gase durch UER.....142

Tab. 8-7: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit von heißen Oberflächen.....143

Tab. 8-8: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen durch katalytische Zündung.....143

Tab. 8-9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen eines PEM-Brennstoffzellenblocks während des Abfahrprozesses und des Brennstoffzellenbetriebes (Fall (a)).144

Tab. 8-10: Zusammenfassung der Ergebnisse der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen eines PEM-Brennstoffzellenblocks während des Anfahrprozesses (Fall (b)).145

Tab. 9-1: Anforderungen an die Schutzeinrichtung in Abhängigkeit des Grades der Risikoreduzierung nach [50495].160

1 Einleitung

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist schon seit dem Jahre 1839 bekannt. Anders als bei konventionellen Wärme-Kraft-Anlagen wird hier die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie umgewandelt, was eine effizientere Ausnutzung der verwendeten Brennstoffe gestattet. Zur Zeit wird an dieser Technologie intensiv geforscht, um markt-reife Systeme zu entwickeln. Abgedeckt werden stationäre, mobile und portable Anwendungen innerhalb eines breiten Leistungsspektrums von der Speisung elektrischer Kleingeräte bis zum Kraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung.

Da die Kosten pro Kilowattstunde noch nicht mit der konventionellen Technik konkurrieren können, bleibt die Anwendung vorerst auf Nischenmärkte beschränkt. Vielversprechende Marktchancen werden beispielsweise Systemen eingeräumt, welche als dezentrale Energieversorgungseinheit den steigenden Energiebedarf von Betriebsmitteln im Bereich der Prozessindustrie decken können. Innerhalb dieses Segments besteht bezüglich der eingesetzten Geräte ein hohes Preisniveau, was den Kostendruck auf die Brennstoffzellentechnologie etwas mildern könnte. Ein Brennstoffzellensystem in der Applikation eines dezentralen Speisegerätes mit einer elektrischen Leistung von ca. 1 kW könnte beispielsweise weit von Netzknoten entfernte Aktoren oder Sensoren versorgen. Der verstärkte Einsatz von Geräten zur drahtlosen Kommunikation in der Prozesstechnik bietet ein weiteres Anwendungsfeld.

Je nach Einsatzbereich werden an Betriebsmittel verschiedene Anforderungen gestellt. In der Prozessindustrie ist mit der Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre zu rechnen, so dass an elektrische und nichtelektrische Betriebsmittel zusätzliche Anforderungen gestellt werden, um eine Zündung von explosionsfähigen Gemischen zu verhindern ([Steen2000]).

Für den explosionsgefährdeten Bereich bietet sich aufgrund der Handhabbarkeit bezüglich wirksamer Zündquellen in Form heißer Oberflächen grundsätzlich eine Variante der bekannten Niedertemperaturbrennstoffzellen an. In dieser Arbeit steht die wasserstoffgepeiste Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) im Fokus. Hinsichtlich der Intention, ein Gerät in explosionsgefährdeten Bereichen einzusetzen, ist die Klärung der Frage, ob während des Betriebes außerhalb der Brennstoffzelle eine explosionsfähige Atmosphäre in gefahrbringender Menge durch den Einsatz des Brenngases Wasserstoff entstehen kann und wie dies zu verhindern wäre, sekundär. Hier steht die Entwicklung einer Methode zur Identifizierung und der Reduzierung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen im Vordergrund.

Innerhalb des Energiewandlers findet die elektrochemische Umwandlung der separierten Edukte langsam und kontrolliert statt ([Lar2003]). Für Geräte zum Einsatz in explosionsgefährdeten Betriebsstätten sind jedoch auch gestörte Betriebszustände zu berücksichtigen, welche während der Lebensdauer eines Produktes auftreten können ([Gohm2006]). Die Komponenten einer Brennstoffzelle sind beispielsweise Degradationsmechanismen ausgesetzt, welche deren sicherheitsrelevante Eigenschaften ändern können ([LaCon2003]). Der Energiewandler ist nach Explosionsschutzmaßstäben zunächst nicht als inhärent sicher anzusehen.

Bezüglich des Verhaltens der Brennstoffzelle im Fehlerfall sind nur sehr wenige Informationen öffentlich zugänglich. Des Weiteren sind die Erfahrungen im Bereich der Sicherheitstechnik aufgrund des innovativen Charakters der Technologie begrenzt. Dementsprechend steht, bezüglich des Gefährdungspotentials des Energiewandlers, nur wenig Datenmaterial zur Verfügung, auf das aufgebaut werden könnte.

Für neuartige Technologien bestehen bezüglich des Explosionsschutzes keine Regelwerke bzw. bestehende Standards und Bauvorschriften sind nicht direkt anwendbar. Diese Betriebsmittel sind einer Gefährdungsbetrachtung, hinsichtlich des Einsatzes in explosionsgefährdeten Betriebsstätten, zu unterziehen. Dazu dienen die Ergebnisse einer durchzuführenden Zündgefahrenbeurteilung als Grundlage für die Entwicklung eines Explosionsschutzkonzeptes.

2 Grundlagen der PEM-Brennstoffzellentechnik

Der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellentechnologie wird ein erhebliches Entwicklungspotential hinsichtlich der technischen Leistungsparameter und den Möglichkeiten zur Kosteneinsparung zugeschrieben. Durch Fortschritte im Bereich der Materialwissenschaften, der Modellierung und dem Verständnis von Alterungsmechanismen entwickelt sich der Stand der Technik sehr dynamisch. Dieser Abschnitt liefert Grundlageninformationen zum Verständnis der Funktionsweise und vermittelt einen Überblick bezüglich der zur Zeit dominierend verwendeter Designs, Materialien und Strukturen.

2.1 Elektrochemisches Funktionsprinzip

In der Elektrochemie werden zwei Reaktionsräume bzw. Elektroden, die durch ein ionenleitendes Medium miteinander verbunden sind als elektrochemische Zelle bezeichnet. Sie bietet die Möglichkeit die Redoxreaktion der beteiligten Spezies getrennt voneinander und kontrolliert ablaufen zu lassen. Der Oxidations- bzw. Reduktionsprozess an der Kontaktfläche von Elektrode und Elektrolyt erzeugt eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen. Die bei der Reduktion abgegebenen Elektronen werden der Oxidationsseite über einen externen Stromkreis zugeführt. Bei diesem Prozess wird die elektrische Energie im Gegensatz zur konventionellen Erzeugung mittels Wärmekraftmaschine und Generator über eine direkte Umwandlung der chemischen Energie des Primärenergieträgers generiert. Brennstoffzellen sowie Primär- und Sekundärzellen arbeiten nach diesem Funktionsprinzip. Gegenüber den reaktandenpräsenten Zellen werden der Brennstoffzelle die Edukte aus externen Vorratsspeichern zugeführt. Die elektrische Leistung und die Energieabgabe des Wandlers sind dadurch voneinander entkoppelt.

Entsprechend den chemischen Teilreaktionen von Oxidation und Reduktion werden die Elektroden in Anode und Kathode aufgeteilt. Im Anodenraum findet die Oxidation von Wasserstoff zu



statt. Die Protonen migrieren durch die Membran auf die Kathodenseite und verbinden sich mit Sauerstoff und den über einen äußeren Stromkreis geführten Elektronen nach der Reaktionsgleichung



zu Wasser. Die Zusammenfassung der Teilreaktionen der Halbzellen ergibt als Gesamtreaktion



Diese Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff ist aus dem Chemieunterricht als sogenannte Knallgasreaktion bekannt. Zur Initiierung dieser Art der Verbrennungsreaktion muss Energie zugeführt werden. Dies kann z.B. in Form von Wärme durch eine Streichholzflamme geschehen. Nach dem Energieeintrag in das Gemisch ist die Redoxreaktion durch den exothermen Charakter selbsterhaltend und breitet sich auf das gesamte unverbrannte Gemisch aus. Bei Raumtemperatur läuft die Reaktion der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ebenfalls ab. Aufgrund der bei dieser Temperatur vergleichsweise geringen Reaktionsgeschwindigkeiten wird die bei der Umsetzung freiwerdende Wärme schnell an die Umgebung abgegeben. Die Temperatur des reagierenden Stoffsystems bleibt nahezu konstant, so dass praktisch keine Reaktionsauswirkungen beobachtet werden können.

Um die freiwerdende Reaktionsenergie innerhalb von Niedertemperatur-Brennstoffzellen auf ein technisch nutzbares Niveau anzuheben, ist die Verwendung von Katalysatoren notwendig, welche die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion erhöhen.

2.2 Thermodynamik

Die bei der Reaktion nach (2.3) freiwerdende Energie wird durch die Reaktionsenthalpie bestimmt. Für den Fall der direkten Verbrennung und eines Vorliegens des Produktes Wasser in flüssiger Form bei Standardbedingungen¹ werden ca. -286 kJ/mol an Wärme freigesetzt. Fällt das Reaktionsprodukt gasförmig an, ist der Energiebetrag um den Anteil der Kondensationswärme des Wasserdampfs kleiner und liegt bei etwa -242 kJ/mol. Der höhere Energiebetrag wird als Brennwert oder oberer Heizwert und der niedrigere als Heizwert oder unterer Heizwert bezeichnet.

In einer Brennstoffzelle kann die Bildungsenthalpie von Wasser nach (2.3) nicht vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Die maximale Nutzarbeit des chemischen Prozesses entspricht der freien Reaktionsenthalpie² und ergibt sich aus

¹ Als Standardbedingung gilt eine Temperatur von 298,15 K und ein Druck von 1013,25 hPa ([Atk1996]).

² Auch Gibbs'sche freie Energie genannt.

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.4)$$

Die Reaktionsentropie ist für H_2/O_2 -Brennstoffzellen negativ. Dadurch ergibt sich bei Temperaturzunahme gegenüber der Standardtemperatur eine Verringerung der freien Reaktionsenthalpie.

Bei Annahme eines reversiblen Prozesses ist die freie Reaktionsenthalpie gleich der verrichteten Arbeit, welche sich über das Produkt von Ladung und Spannung definiert. Es ergibt sich die Beziehung

$$\Delta G_0 = -2 \cdot F \cdot U_{rev} \quad (2.5)$$

Nach Umstellung der Gleichung (2.5) nach der reversiblen Zellspannung U_{rev} und einsetzen der Faradaykonstante mit $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergeben sich die in Tab. 2-1 ersichtlichen Spannungswerte einer Brennstoffzelle für den flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand des Reaktionsproduktes.

	H₂O(g)	H₂O(l)	Einheit
Standardreaktionsenthalpie	-242	-286	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Standardentropie	-44	-163	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
freie Standardreaktionsenthalpie	-229	-237	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
reversible Zellspannung	1,19	1,23	V

Tab. 2-1: Zusammenfassung thermodynamischer Größen bei Standardbedingungen ([Lar2003], [Atk1996]).

2.3 Spannungs-Strom-Charakteristik

Unter Belastung zeigen Brennstoffzellen den in Abb. 2-1 aufgezeigten charakteristischen Verlauf. In Abhängigkeit des Stromes treten dabei verschiedene Verlustmechanismen in Erscheinung. In der Elektrochemie treten die Verluste in Form von sogenannten Überspannungen auf, welche jedoch keinesfalls die Ausgangsspannung einer Brennstoffzelle erhöhen, sondern für deren Absinken verantwortlich sind.

Im Bereich I dominiert die Durchtrittsüberspannung, welche eine charakteristische Größe der Elektrodenreaktion darstellt. Sie beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen aus oder in die Elektroden. Der wesentliche Anteil an der Durch-

trittsüberspannung wird dabei an der Kathode verursacht. Die Limitierung der Reaktionsfähigkeit wird beispielsweise von der Temperatur, der Aktivität des Katalysators, der Rauigkeit der Elektroden, der Konzentration der Reaktanten und dem Druck beeinflusst.

Den Bereich II kennzeichnen ohmsche Verluste, die durch Kontaktwiderstände zwischen den Schichten der Membran-Elektroden-Einheit, Ionenleitungswiderstände der Polymer-elektrolytmembran und Elektronenleitungswiderstände der Elektrode und der Separatorplatten verursacht werden. Die Spannungsverluste steigen dabei proportional mit dem Brennstoffzellenstrom.

Im Bereich III dominieren die nichtlinearen, stromdichteabhängigen Diffusionsüberspannungen. Bei hohen Strömen können die Edukte nicht schnell genug nachdiffundieren. Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind sowohl hinsichtlich der Heranführung von Edukten als auch für den Abtransport des Produktwassers endlich. Im Bereich der aktiven Zonen kommt es zur Verarmung an Reaktionsgasen, was sich in einem starken Abknicken der Kennlinie bemerkbar macht. Sinkt die Konzentration aufgrund des limitierten Stofftransports an der Oberfläche der Elektroden gegen Null, ist der maximal erreichbare Diffusionsgrenzstrom erreicht (vgl. [Lar2003]).

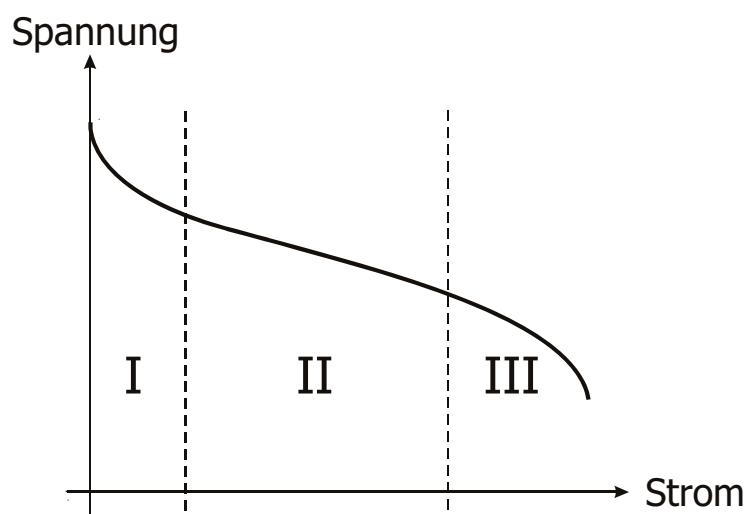


Abb. 2-1: Charakteristischer Verlauf der Spannungs-Strom-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle.

2.4 Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

2.4.1 Membran-Elektroden-Einheit

Kernkomponente einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle sind die Membran-Elektroden-Einheiten (*engl.: membran electrode assembly – MEA*). Die MEA besteht aus einem protonenleitfähigen Festelektrolyt (z.B. Nafion¹), eingebettet zwischen zwei Elektroden und einer Gasdiffusionsschicht. Der Membranelektrolyt mit einer Stärke von ca. 50-400 μm besitzt ein teflonartiges Fluorkohlenstoff-Polymergerüst mit ionisierten Sulfonsäuregruppen als Protonenleiter [Bew2002] und wirkt für Elektronen als Isolator. Bei Wasseraufnahme dissoziieren die H^+ -Ionen der Säuregruppen, so dass die Membran für positive Ionen leitfähig wird. Da die Leitfähigkeit vom Wassergehalt abhängig ist, ist während des Betriebes einer Brennstoffzelle auf eine geeignete Befeuchtung der gesamten Membran zu achten.

Die Elektroden bestehen aus mehreren Schichten. Direkt an die Membran schließt sich die Katalysatorschicht an. Die Mischung aus Ruß, ionenleitendem Nafionelektrolyt und Katalysatorpartikeln wird auch als aktive oder reaktive Zone bezeichnet, da in diesem Bereich die eigentliche elektrochemische Reaktion stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei maßgeblich durch die endliche Katalysatoroberfläche begrenzt, weshalb die Partikel so klein wie möglich gehalten werden, um eine möglichst große Reaktionsoberfläche zu erhalten. Zudem werden für die elektrochemische Erzeugung elektrischer Energie sogenannte Dreiphasen-Gebiete benötigt (Abb. 2-2). Sie werden aus dem gasförmigen Reaktionsgas, dem quasi „flüssigen“ Elektrolyt und dem festen Katalysatorpartikel gebildet. Auf die Elektrode wird abschließend eine 100-300 μm dicke poröse Schicht aus Kohlefaser-gewebe (Filz) oder Kohlepapier zur Stützung (*engl.: backing layer*) aufgebracht.

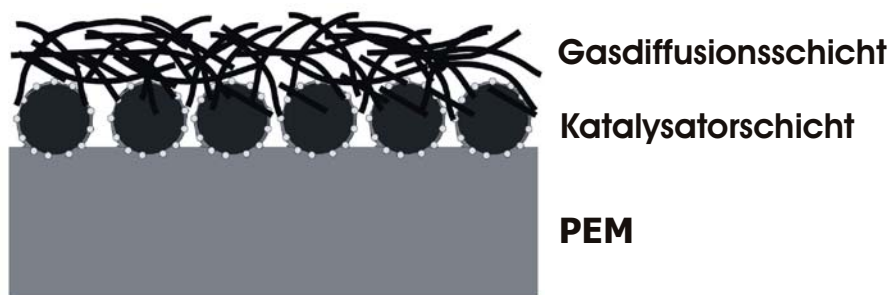


Abb. 2-2: Schematische Struktur der Elektrode (Quelle: [Lar2003]).

¹ Nafion® ist ein Produkt des Unternehmens DuPont™.

Die gasförmigen Reaktanden werden durch Diffusionsprozesse zur aktiven Schicht geführt. Auch der Abtransport des Produktwassers auf der Kathode wird durch die Gasdiffusionsschichten (*engl.: gas diffusion layer - GDL*) abgeleitet, um mit dem Prozessluftstrom aus der Brennstoffzelle ausgetragen zu werden. Um hydrophobe Eigenschaften zu erreichen, werden die gasdurchlässigen Strukturen teilweise mit Teflon beschichtet [Aren2004].

2.4.2 Separatorplatte

Die Separatorplatten, auch Flussfeldplatten, Strömungsplatten oder Bipolar- bzw. Monopolarplatten genannt, bestehen in der Regel aus Metall oder einem Graphit-Kompositmaterial. Sie stellen die Gasverteilerstrukturen für die Prozessmedien bereit, die über die Oberfläche der Gasdiffusionsschicht verteilt werden. Die eingeprägten Flussfelder sind meist als parallel verlaufende mäanderförmige Kanäle ausgeführt. Es sind prinzipiell aber auch andere Strukturen, wie z.B. Füßchenstrukturen, Sinterplatten aus Metall oder anders geartete gasdurchlässige Netze möglich (vgl. [Lar2003]). Die Stromabnehmerplatten müssen verschiedene Eigenschaften aufweisen. Entscheidend sind Gasundurchlässigkeit, Korrosionsbeständigkeit und gute elektrische Elektronenleitfähigkeit.

Abb. 2-3 zeigt die Integration der Bipolarplatten innerhalb eines Brennstoffzellenblocks. In der Mitte ist die MEA zu sehen, an die sich rechts und links die Separatorplatten mit den eingeprägten Flussfeldern anschließen.

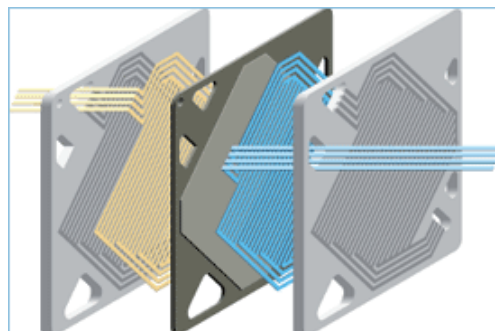


Abb. 2-3: Flussfelder der Separatorplatten (Bildquelle: Firma Ballard).

2.4.3 Brennstoffzellenblock

Der Block oder Stapel (*engl.: Stack*) wird in planarer oder gestapelter Bauweise ausgeführt. Beim Zusammenbau werden die Komponenten mittels Dichtungen und Spannplatten zu einem Block verschraubt.

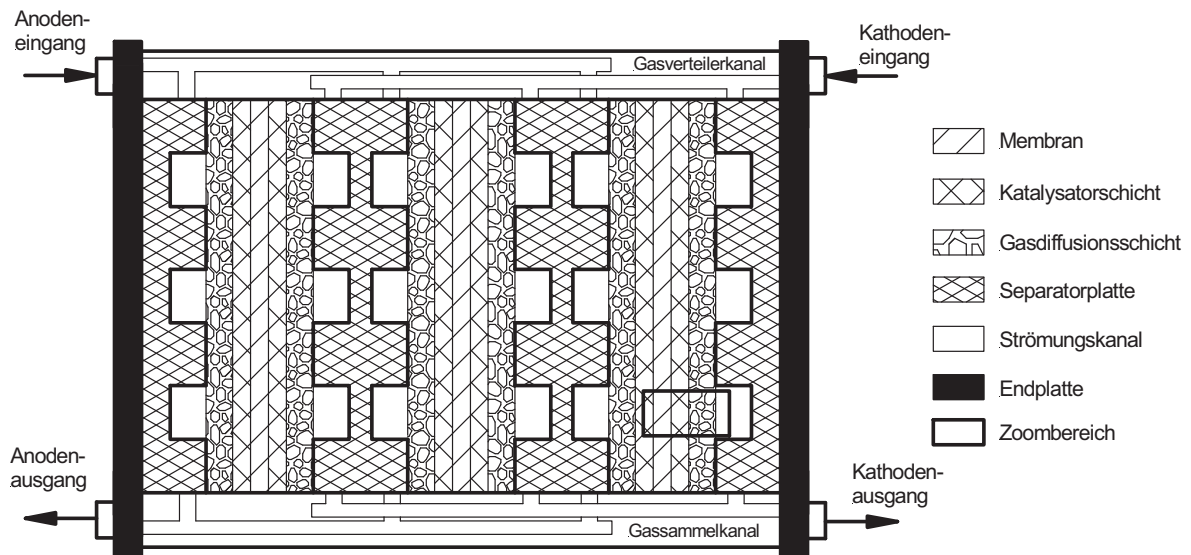


Abb. 2-4: Skizze zum schematischen Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle (ohne Berücksichtigung von Kühlkanälen).

Dem Energiewandler wird als Brennstoff Wasserstoff in gasförmiger Form zugeführt. Als Oxidationsmittel wird in der Regel der umgebende Luftsauerstoff genutzt. Die Zuführung der Prozessmedien zu den einzelnen Membran-Elektroden-Einheiten geschieht in paralleler Weise. Die dafür notwendigen Gasverteilerkanäle sind meist innerhalb des Stapels realisiert. An den Gaseingängen befinden sich die Gasverteilerkanäle, während die Gasverteilerstrukturen an den Gasausgängen als Gassammelkanäle bezeichnet werden (vgl. [Stein2000]). Abb. 2-4 verdeutlicht skizzenhaft den strukturellen Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenblockes. In den Bipolarplatten können in Abhängigkeit des Kühlkonzeptes neben den Gasflussfeldern auch Kanäle für ein Kühlmedium integriert sein. Dies wird in der Schemazeichnung nicht berücksichtigt.

Eine Zusammenstellung einiger charakteristischer Merkmale des PEM-Brennstoffzellentyps liefert der Anhang auf Seite 175.

3 Grundlagen des Explosionsschutzes

Mit dem Auftreten explosionsfähiger Atmosphäre ist in den verschiedensten industriellen Bereichen zu rechnen. Historisch stellte der Bergbau den ersten Bereich dar, in dem der Explosionsschutz zur Anwendung kam. Die Nutzung und Verarbeitung von Erdöl und Erdgas ist ein weites Einsatzfeld für explosionsgeschützte Betriebsmittel. Die organische Chemie, sowie die Lack- und Farbenindustrie oder die pharmazeutische Industrie be- und verarbeiten brennbare Flüssigkeiten und Gase. Mit der Erzeugung und Nutzung von Biogas, durch ökologische Nutzung von Deponien, entwickeln sich ständig neue Anwendungsbereiche. Im Zuge der „Hydrogen Economy“ wird die breite Nutzung von Wasserstoff als Sekundärenergieträger intensiv diskutiert. Hier könnten dem Explosionsschutz weitere Anwendungsfelder auch innerhalb des privaten Bereichs eröffnet werden.

3.1 Zünddreieck

Für die Entstehung einer Explosion müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein¹. Existieren eine brennbare Substanz, ein Oxidationsmittel sowie eine wirksame Zündquelle zur gleichen Zeit am gleichen Ort, ist eine potentielle Explosionsgefahr vorhanden (Abb. 3-1). Bei Nichtvorhandensein einer der Komponenten kann eine Explosion nicht stattfinden.



Abb. 3-1: Explosionsdreieck.

Als wirksame Zündquelle sind z.B. heiße Oberflächen, Flammen und heiße Gase, mechanische Funken, elektrische Funken, statische Elektrizität, Blitzschlag, elektromagnetische Wellen, ionisierende Strahlung, Ultraschall, Stoßwellen bzw. adiabatische Kompression

¹ Unter Explosion soll eine exotherme Reaktion von brennbaren Stoffen in Form von Gas, Dampf, Nebel oder Staub mit Sauerstoff unter Temperatur und Druckanstieg und selbstständiger Flammenausbreitung auf das unverbrannte Gemisch verstanden werden [Fleck1983], [Nabe1963].

sowie katalytische Reaktionen denkbar. Das Oxidationsmittel wird in der Regel durch den Luftsauerstoff bereitgestellt und bildet mit einer brennbaren Substanz die explosionsfähige Atmosphäre. Je nach Zustand des beteiligten brennbaren Stoffes sind explosionsfähige Gas-, Dampf-, Nebel- oder Staub/Luft-Gemische möglich.

3.2 Integrierter Explosionsschutz

Ist während einer Beurteilung bezüglich Explosionsrisiken mit dem Auftreten explosionsfähiger Atmosphäre in gefahrbringender Menge zu rechnen, sind Explosionsschutzmaßnahmen zu treffen. Die Maßnahmen lassen sich in Anlehnung an das Explosionsdreieck in drei Gruppen einteilen. Es existieren so genannte primäre, sekundäre und tertiäre (konstruktive) Explosionsschutzmaßnahmen, welche in dieser Reihenfolge anzuwenden sind.

Beim primären Explosionsschutz wird die Bildung explosionsfähiger Atmosphäre verhindert oder eingeschränkt. Dies kann beispielsweise durch Substitution oder Konzentrationsbegrenzung des brennbaren Stoffes oder durch Inertisierung erreicht werden. Ist die Bildung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre nicht zu verhindern, müssen sekundäre Explosionsschutzmaßnahmen getroffen werden. Diese Maßnahmen sollen Zündquellen unwirksam machen oder die Wahrscheinlichkeit ihres Wirksamwerdens verringern. Im Wesentlichen wird dies durch die Anwendung bekannter Zündschutzarten realisiert. Ist es nicht möglich alle potentiellen Zündquellen zu eliminieren, sind in letzter Instanz konstruktive Maßnahmen zu treffen, welche die Auswirkungen einer Explosion auf ein unbedenkliches Maß beschränken. Hierzu gehören Explosionsdruckentlastungseinrichtungen wie z.B. Berstscheiben oder Explosionsklappen sowie Bandsicherungen zur Verhinderung der Explosionsübertragung in Rohrleitungen. Bei langsamen Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten können aktive Löschsyste-me zur Explosionsunterdrückung Anwendung finden.

Vertiefende Informationen bezüglich des Konzepts des integrierten Explosionsschutzes können [1127-1] oder [BGR104] entnommen werden.

3.3 Sicherheitstechnische Kennzahlen

Trotz der bevorzugten Anwendung von primären Explosionsschutzmaßnahmen wird es Bereiche geben, in denen das Auftreten einer gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. In diesen Bereichen müssen Schutzmaßnahmen getroffen werden, um eine Zündung zu verhindern. Zu diesem Zweck werden die Eigenschaften von brennbaren Gas-, Dampf-, Nebel- oder Staub/Luft-Gemischen über sicherheitstechnischen Kennzahlen (STK) beschrieben. Sie sind Grundlage für die Beurteilung der Explosionsgefahr und für die Anwendung von Schutzmaßnahmen. STK stellen keine Naturkonstanten dar.

Sie werden im Labor unter standardisierten Messverfahren mit definierten Versuchsanordnungen ermittelt. Die Kennzahlen sind spezifisch für die verschiedenen Brennstoff/Luft-Gemische und beziehen sich in der Regel auf die Eigenschaften brennbarer Stoffe im Gemisch mit Luft unter atmosphärischen¹ Bedingungen. Dies ist in der Tatsache begründet, dass brennbare Gemische innerhalb explosionsgefährdeter Bereiche außer in Behältern überwiegend atmosphärisch vorkommen. In der Praxis ist grundsätzlich die Anwendbarkeit sicherheitstechnischer Kennzahlen für den jeweiligen Anwendungsfall zu prüfen.

Sicherheitstechnische Kennzahlen ermöglichen die Beurteilung eines Stoffes hinsichtlich dessen charakteristischer Merkmale wie Explosionsfähigkeit, Entzündbarkeit, Explosionsausbreitung und –auswirkung (Tab. 3-1). Die Zündwilligkeit bzw. Entzündbarkeit als charakteristisches Merkmal des brennbaren Gemisches ist dabei direkt mit der Zündfähigkeit einer wirksamen Zündquelle verknüpft.

Beurteilung des Stoffes hinsichtlich	Sicherheitstechnische Kennzahl
Explosionsfähigkeit	untere und obere Explosionsgrenze Explosionspunkt Flammpunkt Sauerstoffgrenzkonzentration
Entzündbarkeit / Zündwilligkeit	Mindestzündenergie Mindestzündstrom Mindestzündstromverhältnis Zündtemperatur
Explosionsausbreitung	Grenze der Detonationsfähigkeit Ausbreitungsgeschwindigkeit Flammendurchschlagssichere Spaltweite
Explosionsauswirkung	maximaler Explosionsdruck zeitlicher Druckanstieg

Tab. 3-1: Zuordnung sicherheitstechnischer Kennzahlen zu charakteristischen Eigenschaften eines brennbaren Stoffes mit Luft.

Kenngößen wie Flammpunkt, Explosionsgrenzen und Sauerstoffgrenzkonzentration geben Auskunft über das Brennverhalten eines Stoffes und darüber, ob er Feuer oder Explosionen verursachen kann. Bezüglich einer wirksamen Zündquelle sind z.B. Mindestzündenergie und Zündtemperatur eines brennbaren Gemisches entscheidend. Nach einer erfolgten Zündung kann das Verhalten der explosionsfähigen Atmosphäre beispielsweise durch den maximalen Explosionsdruck und zeitlichen Druckanstieg beschrieben werden. Parameter

¹ Atmosphärische Bedingungen gelten bei Temperaturen zwischen -20 und 60°C und bei einem Druck von 800 bis 1100 hPa. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Prozessgrößen Druck und Temperatur innerhalb einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle in der Regel außerhalb des atmosphärischen Bereiches liegen.

wie beispielsweise Druck oder Temperatur können dabei mehrere sicherheitstechnische Kennzahlen des Stoffes beeinflussen.

Entsprechende Daten können beispielsweise [Brandes2003] oder der Datenbank „CHEMSAFE“¹ entnommen werden. Entsprechende Kennzahlen werden in der Regel mit einem hohen experimentellen Aufwand ermittelt. Eine Vorausberechnung entsprechender Größen über numerische Berechnungsverfahren ist nur ansatzweise möglich.

Die Eigenschaften von Nebel- oder Staub/Luft-Gemischen unterscheiden sich von brennbaren Gas- und Dampf/Luft-Gemischen, was sich z.B. auf die Anwendbarkeit von primären Explosionsschutzmaßnahmen auswirkt. Die Explosionsfähigkeit ist maßgeblich abhängig von dem Dispersionsgrad des Nebels bzw. der Korngröße der Staubpartikel. Die angegebenen Kennzahlen können für Stäube nur als Richtwert gelten.

Es stehen in den folgenden Betrachtungen ausschließlich Kennzahlen von Gas- und Dampf/Luft-Gemischen im Focus, da sie in der Praxis den größten Anteil an auftretender gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre einnehmen. Darüber hinaus sind bezüglich der Wasserstoff-PEM-Brennstoffzelle aufgrund der verwendeten Prozessmedien bei Fehlerbetrachtungen brennbare Gas/Luft-Gemische zu berücksichtigen.

3.3.1 Explosionsgrenzen

Zur Umsetzung primärer Explosionsschutzmaßnahmen ist die Kenntnis der Konzentrationsgrenzen notwendig. Gas- und Dampf/Luft-Gemische reagieren nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches explosionsartig. Unterschreitet die Konzentration einen Mindestwert, ist keine Explosion möglich. Unterhalb dieser so genannten unteren Explosionsgrenze (UEG) ist das Gemisch „zu mager“. Die obere Explosionsgrenze (OEG) definiert den Punkt, ab dem das Gemisch „zu fett“ wird, um explosionsfähig zu sein. Die Explosionsgrenzen werden in der Regel in Volumen-Prozent² oder Mol-Prozent des brennbaren Stoffes im Gemisch angegeben und sind selbst nicht mehr Teil des Explosionsbereiches. Die Explo-

¹ Die online zugängliche numerische Datenbank CHEMSAFE enthält sicherheitstechnische Kenngrößen für den Brand- und Explosionsschutz von brennbaren Gasen, Flüssigkeiten und Stäuben und ist ein Gemeinschaftsprojekt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) und der Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie (DECHEMA).

² Kurzform der Einheiten: Vol% oder mol%.

sionsgrenzen für ein Wasserstoff/Luft-Gemisch unter atmosphärischen Bedingungen verdeutlicht exemplarisch Abb. 3-2¹.

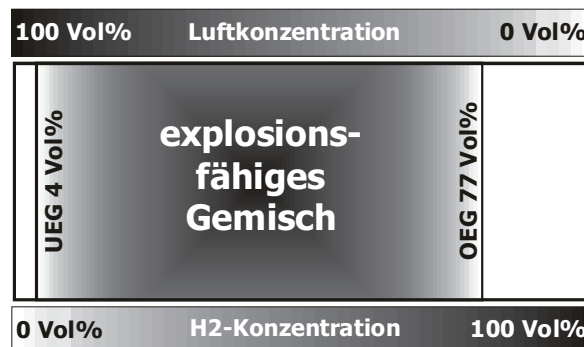


Abb. 3-2: Darstellung des explosionsfähigen Konzentrationsbereiches für Wasserstoff/Luft-Gemische unter atmosphärischen Bedingungen (Explosionssgrenzen [Brandes2003] entnommen).

Für die Explosionssgrenzen bestehen beispielsweise Abhängigkeiten bezüglich Sauerstoffanteil, Temperatur und Druck des Gemisches. Der Sauerstoffanteil kann durch Zugabe von Inertgasen (Stickstoff, Kohlenmonoxid, Edelgase) oder Wasserdampf bis zur Sauerstoffgrenzkonzentration herabgesetzt werden, so dass eine Explosion nicht mehr möglich ist.

3.3.2 Zündtemperatur

Die Zündtemperatur von Gas- oder Dampf/Luft-Gemischen wird mit standardisierten Bestimmungsverfahren ermittelt (z.B. [51794-1]). Sie beschreibt die niedrigste Temperatur, bei der sich das Gemisch gerade noch an einer heißen Oberfläche bei optimaler Gemischzusammensetzung gerade noch entzündet. In der Praxis wird der Wert herangezogen, um die Zündfähigkeit heißer Oberflächen zu bewerten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zündwilligkeit von der Art und der Konzentration des brennbaren Stoffes im Gemisch mit Luft und der Größe und Gestalt des erhitzten Körpers abhängt. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur und Oberfläche des erhitzten Körpers zu.

3.3.3 Maximaler Explosionsdruck

Eine wichtige Kenngröße bei der Abschätzung von Explosionsauswirkungen und bei der Anwendung von Schutzmaßnahmen des konstruktiven Explosionsschutzes ist der maximale

¹ In diesem Zusammenhang wird das Gefährdungspotential des Energieträgers Wasserstoff besonders hinsichtlich von Anwendung im mobilen Bereich aufgrund des im Vergleich mit Kraftstoffen wie Benzin, Propan oder Erdgas weiten explosionsfähigen Konzentrationsbereiches diskutiert. Studien in diesem Bereich sprechen dem Wasserstoff allerdings aufgrund der Vorteile in Bezug auf die Verbrennungstemperatur und das Verflüchtungsverhalten kein prinzipiell höheres Gefährdungspotential zu [Tho1997], [Ring1994], [Cad1999].

Explosionsdruck. Er ist der höchste Druck, der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion eines Gemisches auftritt.

Die Kennzahl wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Dazu zählen Anfangstemperatur und Anfangsdruck, Sauerstoffanteil, Turbulenzen vor der Entzündung, Größe und Form des Behälters sowie Art und Energie der Zündquelle. In Abhängigkeit der Gemischkonzentration erreicht der Druck in der Nähe der stöchiometrischen Konzentration das Maximum und fällt in Richtung der Explosionsgrenzen mit parabelähnlichem Verlauf ab (siehe Anhang S.189). Der maximale Explosionsdruck ist bei sphärischer Flammenausbreitung nahezu unabhängig von der Größe eines Behälters. Bei unterteilten oder verbundenen Behältern können durch Vorkompression wesentlich höhere Drücke in Teilräumen auftreten. Der Übergang von einer Deflagration¹ in eine Detonation in lang gestreckten Behältern (z.B. Rohrleitung) führt ebenfalls zu höheren Drücken.

3.3.4 Spezifische Kennzahlen für Wasserstoff/Luft-Gemische

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über relevante sicherheitstechnische Kennzahlen von Wasserstoff/Luft-Gemischen unter atmosphärischen Bedingungen.

Kennzahl	Wert
untere Explosionsgrenze	4 Vol%
obere Explosionsgrenze	77 Vol%
max. Explosionsdruck	8300 hPa
Zündtemperatur	560 °C
Mindestzündenergie	17 µJ
Sauerstoffgrenzkonzentration	4,3 Vol%

Tab. 3-2: Sicherheitstechnische Kennzahlen für Wasserstoff/Luft-Gemische (Quelle [Brandes2003]).

Eine sicherheitstechnische Einordnung kann durch Vergleich mit Kennzahlen anderer Brenngas/Luft-Gemische erfolgen, worauf in dieser Einführung verzichtet werden soll. Es sei aber in diesem Zusammenhang als Besonderheit angemerkt, dass im Vergleich zu anderen Gemischen die obere Explosionsgrenze hoch und die Mindestzündenergie sehr niedrig ist.

¹ Bei einer Deflagration ist die Flammengeschwindigkeit kleiner als die Schallgeschwindigkeit in der Luft. Detonative Verbrennungsvorgänge laufen hingegen mit Überschallgeschwindigkeit ab. Die in [Brandes2003] angegebenen maximalen Explosionsdrücke gelten ausschließlich für deflagratorisch ablaufende Explosionen.

3.3.5 Einflussgrößen

Die Eigenschaften eines Brennstoff/Luft-Gemisches werden durch Einflussgrößen wie Gaskomponenten, Mischverhältnis, Druck, Temperatur, Gasströmung, Inertgaskonzentration, geometrische Anordnung und Feuchte beeinflusst. Aufgrund des messtechnischen Aufwandes und der Vielzahl an Stoffen, die in der Chemie von Bedeutung sind, wurden eingehende Untersuchungen hinsichtlich einer Quantifizierung der Auswirkungen der Einflussparameter auf die SKZ bisher nicht umfassend durchgeführt.

Innerhalb von PEM-Brennstoffzellen herrschen im Betrieb in der Regel keine atmosphärische Bedingungen. Vor diesem Hintergrund werden an dieser Stelle diesbezügliche Beiträge aus der Fachliteratur zum Einfluss auf sicherheitstechnische Kennzahlen zusammengefasst.

Sicherheitstechnische Aussagen bezüglich Strömung, Konzentration und katalytischer Effekte sind aufgrund mangelnder Datengrundlage nur schwer möglich. Es wird trotzdem versucht eine Abschätzung unter Berücksichtigung der Bedingungen innerhalb einer Brennstoffzelle zu treffen.

Einfluss auf Explosionsgrenzen Grundsätzlich sind als wesentliche Einflussgrößen Temperatur, Druck, Inertgasanteil im Gemisch, Art und Lage der Zündquelle, Art und Größe des Zündgefäßes sowie der Strömungszustand des Gases zu nennen. Die aktuelle Datenlage hinsichtlich des quantitativen Einflusses bestimmter Parameter ist lückenhaft und erlaubt in der Regel keine allgemeingültigen Angaben für alle Brennstoff/Luft-Gemische. Es können allerdings einige grundsätzliche Aussagen für außeratmosphärische Bedingungen hinsichtlich der Parameter Druck und Temperatur getroffen werden.

Nach [Brandes2003] haben Drücke im Bereich von 50 hPa bis 2500 hPa einen vernachlässigbaren Einfluss auf die untere Explosionsgrenze, was durch [Schrö2003] spezifisch für Wasserstoff/Luft-Gemische bestätigt wird. Die OEG für Wasserstoff/Luft-Gemische nimmt erst ab, und steigt mit zunehmendem Druck wieder leicht an, wobei der Wert für atmosphärische Bedingungen bei Drücken bis 20 MPa nicht überschritten wird. Das Minimum der oberen Explosionsgrenze von 71 Vol% wurde bei einem Druck von ca. 2 MPa festgestellt.

Für den Temperaturbereich von Brenngas/Luft-Gemischen bis ca. 250 °C kann die UEG um bis zu 25% pro 100 K Temperaturanstieg sinken. Bezüglich der oberen Explosionsgrenze sind nach [Brandes2003] keine allgemeinen Aussagen möglich. Für Wasserstoff/Luft-Gemische lässt sich aus [Schrö2005] ein Absinken der UEG für Temperaturen bis 400 °C von ca. 10% pro 100 K ableiten.

Mit steigendem Sauerstoffanteil im Wasserstoff/Luft-Gemisch weitet sich der explosionsfähige Bereich durch Ansteigen der OEG auf. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff können Werte bis zu 95 Vol% erreicht werden [Schö2005].

Abschließend kann bezüglich von H₂/Luft-Gemischen resümiert werden, dass eine Druckerhöhung den explosionsfähigen Bereich zwischen den Explosionsgrenzen verringert, während eine Temperaturerhöhung zu einer Aufweitung des Bereiches führt.

Einfluss auf die Zündtemperatur Die Entzündung von Brennstoff/Luft-Gemischen an heißen Oberflächen ist ein außerordentlich komplexer Vorgang. Er wird von Parametern wie Größe und Geometrie der heißen Oberfläche, dem Material, der Homogenität, dem Strömungszustand, dem Brennstoffanteil sowie dem Druck des Gemisches beeinflusst. Bisher ist es nicht gelungen durch umfassende Modellierung und Simulation die experimentell ermittelten Ergebnisse zu erhalten. Daher gibt es noch keine verlässlichen Schätzverfahren [Steen2000].

Die nach Norm bestimmten Zündtemperaturen können bei großen Behältern und bestimmten Wandmaterialien unterschritten werden. Für Gemische mit Zündtemperaturen oberhalb von 180 °C kann mit zunehmendem Druck von einem Sinken der Zündtemperatur ausgegangen werden [Brandes2003]. Das Ausmaß der Druckabhängigkeit ist stoffabhängig. Für einige untersuchte Kohlenwasserstoffe sinken die Werte für die Zündtemperatur bei einem Druck von 1,5 MPa auf ein Grenzniveau von 180 bis 200 °C, wobei ein besonders starker Abfall bereits nach einer Druckerhöhung von 0,5 MPa auftritt [Bran2003]. Eine Erklärung liefert die Zunahme der pro Volumeneinheit freigesetzten Reaktionswärme bei steigendem Druck. Die allgemeingültige Beschreibung der Druckabhängigkeit wird aufgrund der zur Zeit vorliegenden ungenügenden Datengrundlage erschwert.

Mit steigendem Sauerstoffanteil bzw. sinkendem Inertgasanteil¹ innerhalb des brennbaren Gemisches kann ein Sinken der Zündtemperatur beobachtet werden. Sie erreicht ihren niedrigsten Wert bei reinem Sauerstoff [Steen2000].

Bei einigen Stoffen steigt die Zündtemperatur schon bei Vorliegen der normalen Luftfeuchtigkeit an. Ab einer bestimmten Feuchte wird die Entzündung merklich erschwert. Der steigende Wasserdampfanteil im Gemisch ist mit einer zunehmenden Inertisierung vergleichbar. Aufgrund der Vielzahl an Stoffen, die in der Chemie von Bedeutung sind und des

¹ In der Regel setzt sich ein Gemisch zu bestimmten Anteilen aus Brennstoff, Sauerstoff und einem Inertgas zusammen. Bei dem Vorliegen eines Brennstoff/Luft-Gemischen ist der in der Luft enthaltene Stickstoff die inerte Komponente.

messtechnischen Aufwandes, sind diesbezüglich eingehende Untersuchungen bisher nicht durchgeführt worden.

Einfluss auf den maximalen Explosionsdruck Für Anfangsdrücke bis 5000 hPa gibt [Brandes2003] eine Explosionsdruckerhöhung proportional zum Ausgangsdruck für Gas- und Dampf/Luft-Gemische an, wenn Detonationsphänomene ausgeschlossen werden können. Mit steigender Temperatur bis 250 °C sinkt der Explosionsdruck.

Aus [Schrö2005] kann interpretiert werden, dass für Wasserstoff/Luft-Gemische keine relevante Erhöhung des maximalen Explosionsdruckes mit steigendem Gemischdruck zu erwarten ist. Bei einer Gemischtemperatur von beispielsweise 250 °C verringert sich der Explosionsdruck für das stöchiometrische Mischungsverhältnis gegenüber einer Temperatur von 20 °C um den Faktor 1,8.

Bedeutung für die PEM-BZ Bezüglich sicherheitstechnischer Überlegungen sind aufgrund der Datenlage erhöhte Temperaturen grundsätzlich als kritisch zu bewerten, da sie im Gegensatz zu einer Druckerhöhung den Explosionsbereich zwischen den Explosionsgrenzen eines Wasserstoff/Luft-Gemisches aufweiten. Für Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen liegen die Betriebsdrücke der Prozessmedien bei Betriebstemperaturen von bis zu 80 °C in der Regel unterhalb von 3000 hPa. Diese Abweichungen von den atmosphärischen Bedingungen haben unter praktischen Gesichtspunkten auf die Explosionsgrenzen bezüglich einer sicherheitstechnischen Bewertung jedoch keinen relevanten Einfluss.

Der Zusammenhang zwischen Druck und Zündtemperatur von Gas- und Dampf/Luft-Gemischen ist als sicherheitsrelevant einzustufen. Insbesondere für Betrachtungen bezüglich der Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist die Anwesenheit von chemisch katalytisch wirkenden Substanzen zu berücksichtigen. Durch das Herabsetzen der Startenergie der chemischen Reaktion könnte in dem Bereich der elektrochemisch aktiven Schicht von einem Sinken der Zündtemperatur ausgegangen werden (vgl. [Steen2000], [Ander1979]).

Die Änderung des maximalen Explosionsdruckes ist für Betrachtungen bezüglich des Energiewandlers sicherheitstechnisch nicht relevant. Ferner lässt die innere geometrische Struktur einer PEM-Brennstoffzelle eine uneingeschränkte Anwendbarkeit dieser sicherheitstechnischen Kennzahl nicht zu, da kein mit dem Versuchsaufbau zur Ermittlung von STK vergleichbares freies Volumen bereitgestellt wird.

3.4 Geräteklassifizierungen innerhalb des europäischen Explosionsschutzes

3.4.1 Gerätegruppe und Kategorie

Brennbare Gemische können in Form von Gas-, Dampf-, Nebel- oder Staub/Luft-Gemischen vorkommen. Je nach Art der explosionsfähigen Atmosphäre werden an Geräte, welche innerhalb explosionsgefährdeter Betriebsstätten eingesetzt werden, bestimmte Anforderungen gestellt. Um diesen weiten Anwendungsbereich abzudecken, ist eine differenzierte Betrachtung der Geräte notwendig. Dazu werden verschiedene Einteilungen und Klassifizierungen vorgenommen.

Eine erste grundsätzliche Einteilung erfolgt durch die Einordnung von Betriebsmitteln in zwei Gerätegruppen. Gerätegruppe I gilt für Betriebsmittel zur Verwendung in Untertagebetrieben von Bergwerken sowie deren Übertageanlagen, die durch Grubengas und/oder brennbare Stäube gefährdet werden können. Die schlagenden Wetter liegen in der Regel als Methan/Luft-Gemische oder als Kohle/Staub-Luftgemische vor. Innerhalb der Gerätegruppe I wird eine weitere Einteilung der Betriebsmittel in Gerätekategorien M1 und M2 vorgenommen. Innerhalb einer Gerätekategorie werden bestimmte Anforderungen an die Betriebsmittel bezüglich der Wahrscheinlichkeit des Auftretens wirksamer Zündquellen gestellt. Der Begriff der Gerätekategorie beschreibt demnach ein bestimmtes Schutzniveau. Mit steigender Ziffer sinkt das Maß der (Zünd-)Sicherheit und der Umfang der erforderlichen Schutzmaßnahmen (vgl. Tab. 3-3).

Alle anderen Geräte, welche nicht im Bereich des Bergbaus eingesetzt werden, erhalten die Zuweisung zur Gerätegruppe II. Hier wird eine Einteilung in jeweils drei Kategorien für Betriebsmittel für Gas-, Dampf-, Nebel/Luft-Gemische und Staub/Luft-Gemische vorgenommen.

Gerätegruppe	I	II	
Anwendungsbereich	Schlagwettergefährdete Grubenbaue	Explosionsgefährdete Bereiche außer schlagwettergefährdete Grubenbaue	
Art der explosionsfähigen Atmosphäre	explosionsfähige Methan/Luft- oder Staub/Luft-Gemische	explosionsfähige Gas-, Dampf-, Nebel/Luft-Gemische	explosionsfähige Staub/Luft-Gemische
Gerätekategorien	M1 oder M2	1G, 2G, 3G	1D, 2D, 3D

Tab. 3-3: Übersicht zur Einteilung von Geräten des Explosionsschutzes.

Eine Erklärung zur Bedeutung der Gerätekategorie innerhalb einer Gefährdungsbeurteilung liefert Abschnitt 4.4.2.

3.4.2 Temperaturklassen

Die Zündtemperatur ist eine stoffspezifische sicherheitstechnische Kennzahl für Brennstoff/Luft-Gemische. Explosionsgeschützte Betriebsmittel werden vor diesem Hintergrund in Temperaturklassen von T1 bis T6 eingeteilt¹. Die Temperaturklassen sagen dabei etwas über die maximal zulässige Oberflächentemperatur eines Gerätes aus, welche die Zündtemperatur der auftretenden gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre nicht erreichen darf. Die Temperaturklasse ist somit sowohl ein Merkmal des gefährdenden gas- oder dampfförmigen Stoffes als auch des geforderten Sicherheitsniveaus für ein Betriebsmittel.

Tab. 3-4 gibt einen Überblick bezüglich der Zuweisung einer Temperaturklasse zur Zündtemperatur eines brennbaren Stoffes.

Temperaturklasse	höchstzulässige Oberflächentemperatur in °C	Zündtemperatur des brennbaren Stoffes in °C	Stoffbeispiel
T1	450	> 450	Wasserstoff, Methan
T2	300	> 300 ... ≤ 450	Ethylen, Acetylen
T3	200	> 200 ... ≤ 300	Benzin, Diesel, Heizöl
T4	135	> 135 ... ≤ 200	Acetaldehyd, Ethylether
T5	100	> 100 ... ≤ 135	noch nicht identifiziert
T6	85	> 85 ... ≤ 100	Schwefelkohlenstoff

Tab. 3-4: Einteilung von Gasen und Dämpfen in Temperaturklassen (Quelle: [Brandes2003]).

Die Anforderungen an Geräte bezüglich der zulässigen Oberflächentemperatur, die mit der explosionsfähigen Atmosphäre in Berührung kommt, steigen mit dem Wert der Ziffer der jeweiligen Temperaturklasse. Dabei sind Geräte höherer Temperaturklassen „abwärtskompatibel“. Beispielsweise ist ein Betriebsmittel der Temperaturklasse T 3 auch für explosionsfähige Atmosphären der Temperaturklassen T 1 und T 2 geeignet.

In der Praxis werden über 96 Prozent der Betriebsmittel für die Temperaturklassen T1 bis T3 eingesetzt [Gohm2006].

¹ Für brennbare Staub/Luft-Gemische sind teilweise Informationen bezüglich deren Zündtemperatur vorhanden (Prüfverfahren gemäß [61241-20-1]). Für diese Stoffe existieren jedoch keine Temperaturklassen.

3.5 Zündschutzarten

In Abschnitt 3.2 ist der sekundäre Explosionsschutz als Bestandteil des integrierten Explosionsschutzes vorgestellt worden. Prinzipiell werden diese Maßnahmen bei allen explosionsgeschützten Betriebsmitteln, welche in explosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden, angewendet. Der sekundäre Explosionsschutz besteht im Wesentlichen in der Anwendung bekannter Zündschutzarten, welche in einem umfassenden Regelwerk standardisiert sind ([60079]). Das Wirkprinzip beruht auf der Minimierung der elektrischen und thermischen Energie der Zündquelle, so dass keine Explosion entsteht bzw. eine im Innern eines Betriebsmittels entstandene Explosion die umgebende explosionsfähige Atmosphäre nicht entzündet. Der Anhang dieser Arbeit liefert eine kurze Zusammenstellung häufig eingesetzter Zündschutzarten für elektrische Betriebsmittel¹ mit einer kurzen Erläuterung des Wirkprinzips.

¹ Auf die bekannten Zündschutzarten nicht elektrischer Betriebsmittel wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da die Brennstoffzelle den elektrischen Betriebsmitteln zugewiesen wird.

4 Methodik der Gefährdungs- und Risikobeurteilung

Eine Risikobeurteilung ist in vielen Branchen üblich. In Abhängigkeit von der Art des erwarteten Schadens hinsichtlich Personen, Umwelt, Sachen, Finanzen oder Image finden Analysemethoden beispielsweise in der allgemeinen Sicherheitstechnik oder der Finanzwirtschaft Anwendung. Im Weiteren soll bei der Gefährdungs- und Risikobeurteilung ausschließlich der Bezug zu sicherheitstechnischen Aspekten bestehen.

Innerhalb der Methodik des Explosionsschutzes zur Vermeidung von Explosionsgefahren ist die Würdigung des Risikobegriffs nicht direkt erkennbar. In diesem Kapitel wird deshalb ein Schema zur Explosionsgefährdungsbeurteilung unter besonderer Herausstellung des Risikoansatzes entwickelt.

4.1 Gefährdung und Risiko

Im allgemeinen Sprachgebrauch erscheint das Risiko oft gleichbedeutend mit dem Begriff der Gefahr. Streng genommen stellt eine Gefährdung nur die potentielle Schadenquelle dar, wobei einer bestimmten Gefährdungsart entsprechende Gefährdungsfolgen zugeordnet werden können (vgl. [Eber1995], [Eber2003]). Die Identifizierung einer Gefährdung allein lässt jedoch keine Bewertung hinsichtlich der Tolerierbarkeit eines unerwünschten Ereignisses zu. Ist eine Gefährdung identifiziert, sind zumindest die Elemente Schadenausmaß und Eintrittswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Erst eine Kombination dieser Größen führt zum Risiko. Der Begriff der Sicherheit kann in diesem Zusammenhang als Komplement zum Risiko aufgefasst werden.

4.2 Risikobeurteilung im Sinne der Maschinensicherheit

Im Bereich der Maschinensicherheit ist ein Verfahren zur Risikobeurteilung auf internationaler Ebene durch [14121-1] standardisiert. Ein iterativer Prozess erfordert die Ermittlung von Risikoparametern, um eine Beurteilung des vorhandenen Risikos mit nachfolgender Festlegung risikomindernder Maßnahmen zu ermöglichen.

Bei der Methode werden nach der erfolgten Gefahrenidentifikation in einer Risikoeinschätzung die Schwere der Auswirkungen und die Eintrittswahrscheinlichkeit des unerwünschten Ereignisses bestimmt. Nach einer Risikoeinschätzung erfolgt die Bewertung des Risikos hinsichtlich der Tolerierbarkeit. Ist das Risiko nach gesellschaftlichen Maßstäben nicht tragbar, sind Schutzmaßnahmen mit ihrem Beitrag zur Risikoreduzierung festzulegen und der Beurteilungszyklus ein weiteres Mal zu durchlaufen, bis das Restrisiko einer Anlage

unterhalb einer festgelegten tolerierbaren Schwelle liegt. Dieses Ablaufschema veranschaulicht das Diagramm in Abb. 4-1.

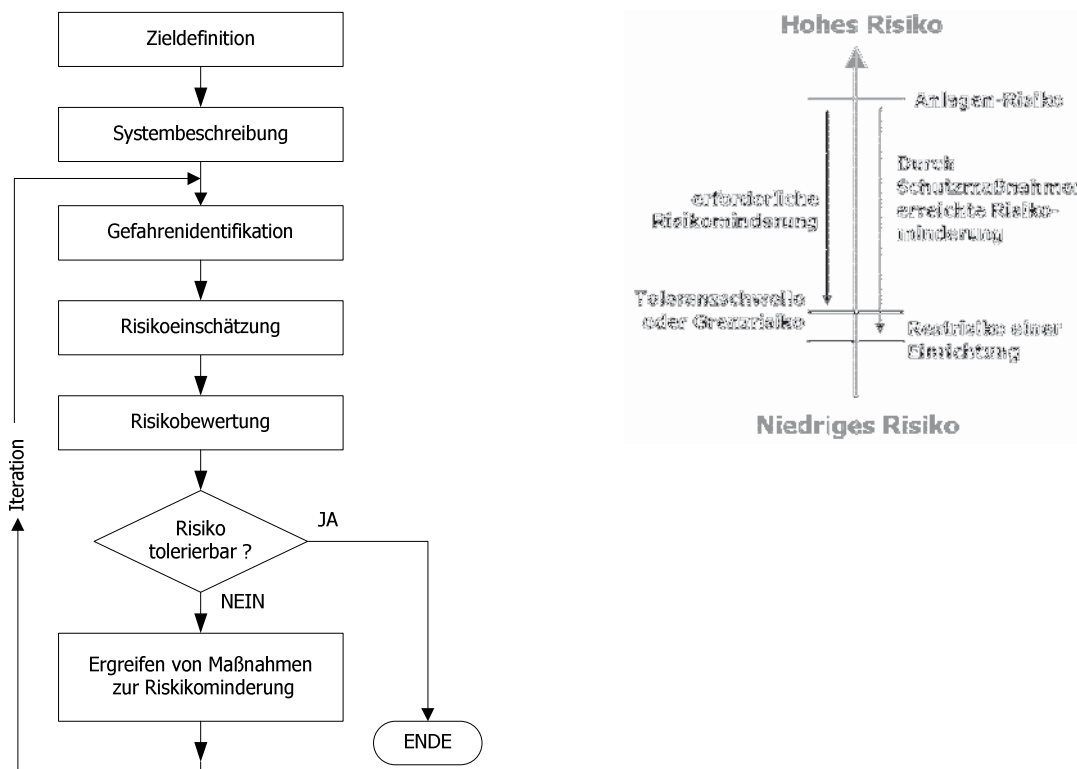


Abb. 4-1: Diagramm zum schematischen Ablauf einer Risikobeurteilung nach [14121-1] mit Veranschaulichung der Risikotoleranzschwelle.

Die Methode lässt prinzipiell qualitativ als auch quantitativ orientierte Vorgehensweisen zu. Konkretisiert werden die Risikobeurteilungsleitsätze durch weitere Standards aus dem Bereich der Maschinensicherheit (z.B. [12100-1], [12100-2], [13849-1], [13849-2]).

Als Werkzeuge zur Durchführung können in den entsprechenden Ablaufschritten beispielsweise die in Tab. 4-1 ersichtlichen Analysemethoden herangezogen werden. In der Verfahrenstechnik ist beispielsweise die „Hoechst-Methode“ [Joch2000] und die HAZOP (engl.: *Hazard and Operability Study*) [61882] verbreitet.

In den Bereichen der Prozessindustrie innerhalb des deutschsprachigen Raumes haben sich Verfahren probabilistischer Natur bisher nicht durchgesetzt, da hier traditionell deterministische Ansätze zur Gefährdungsbeurteilung Anwendung finden. Da sich die Komplexität der zu betrachtenden Systeme und der Einsatz von digitaler Datenverarbeitung zunehmend erhöht, wird die ausschließliche Anwendbarkeit deterministischer Methoden innerhalb der Verfahrenstechnik zunehmend in Frage gestellt und diskutiert [Krey2006].

qualitativ orientiert		quantitativ orientiert
PAAG / HAZOP	Zuordnung von Wahrscheinlichkeiten	Ausfalleffektanalyse
Ausfalleffektanalyse (FMEA)		Störfallablaufanalyse
Störfallablaufanalyse		Ereignisablaufanalyse
SABINE		Fehlerbaumanalyse
Ereignisablaufanalyse (ETA)		
Fehlerbaumanalyse (FTA)		
Checkliste		
„what if“ – Methode		
Hoechst – Methode		
LOPA		

Tab. 4-1: Systematische Analysemethoden als Hilfsmittel zur Durchführung von Risikobeurteilungen.

4.3 Gefährdungsbetrachtung im Explosionsschutz

4.3.1 Begriffsvielfalt

Innerhalb des Schrifttums bezüglich des Explosionsschutzes finden sich zahlreiche Begriffe im Zusammenhang mit der Ermittlung von Gefährdungen durch Explosionen. Die Beherrschung von Explosionsgefahren im Sinne des Arbeitsschutzes tangiert dabei verschiedene Ebenen. Dies betrifft Gesetzestexte, wie Richtlinien und Verordnungen, als auch nicht gesetzlich verbindliche nationale und internationale Regelwerke, wie Standards und Normen oder berufsgenossenschaftliche Regeln. Bestimmte Regelwerke sind zudem speziell für die Hersteller explosionsgeschützter Betriebsmittel oder für die Betreiber von explosionsgeschützten Anlagen zugeschnitten. Dies hat zur Folge, dass die Fachbegriffe der verschiedenen Ebenen nicht durchgehend einheitlich definiert sind. Es wird teilweise nicht zwischen Risiko und Gefährdung (vgl. Kapitel 4.1) unterschieden, was zu einer gewissen Unschärfe bezüglich des Verständnisses bzw. der adäquaten Assoziation führen kann. Der Versuch der Einbindung eines ausführlichen Glossars zum Thema soll in dieser Arbeit nicht unternommen werden. Um Verwirrung zu vermeiden, wird versucht, Sachverhalte einheitlich zu benennen und mit möglichst wenigen Begriffen auszukommen.

Losgelöst von der Begriffsvielfalt wie Explosionsgefährdung, Gefährdungsbeurteilung, Zündrisiko, Gefahrenanalyse, Zündgefahrenbewertung oder Explosionsrisiko, ist als grundsätzliches Ziel des Explosionsschutzes die Gewährleistung eines ausreichenden Maßes an Sicherheit für Personen im Sinne des Arbeitsschutzes zu nennen.

4.3.2 Methode

Grundsätzlich orientiert sich die Methode des Explosionsschutzes zur Erkennung und Verhinderung von Explosionsgefahren an dem konzeptionellen Vorgehen einer Risikobeur-

teilung nach [14121-1] (vgl. [1127-1]). Dabei ist der bewährte Ansatz einer Gefährdungsbeurteilung im klassischen Explosionsschutz rein qualitativer, deterministischer Natur¹. Es werden keine quantitativen Aussagen bezüglich des Maßes an Sicherheit oder der Auftretswahrscheinlichkeit von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre² und wirksamer Zündquellen getroffen. Begriffe wie häufig, ständig, gelegentlich, langfristig, kurzzeitig und selten werden verwendet, um Wahrscheinlichkeiten zu beschreiben.

Von Anlagenbetreibern wird innerhalb Europas eine Beurteilung der Explosionsrisiken im Sinne der Richtlinien [RL1999/92] gefordert. In den europäischen Normen (z.B. [1127-1]) und den nationalen Berufsgenossenschaftlichen Regeln³ werden Verfahren zur Umsetzung einer Explosionsgefährdungsbeurteilung vorgeschlagen. Das grundsätzliche Vorgehen kann anhand eines Ablaufschemas entsprechend Abb. 4-2 verdeutlicht werden.

Die Methodik ist stark an die Einschätzung bezüglich des Vorhandenseins explosionsfähiger Atmosphäre in gefahrbringender Menge und deren zeitliches Auftreten geknüpft. Für eine Beurteilung einer beispielsweise verfahrenstechnischen Anlage erfolgt zunächst die Gefahrenidentifikation. Sind brennbare Stoffe vorhanden, ist zu prüfen, ob unter den gegebenen Bedingungen die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre grundsätzlich möglich ist. Dies geschieht unter Einbeziehung sicherheitstechnischer Kenngrößen, welche Auskunft über Verbrennungseigenschaften und Entzündungsverhalten des entsprechenden Gemisches geben. In der Gefahren einschätzung ist die Menge an auftretender explosionsfähiger Atmosphäre zu ermitteln⁴. Durch Kenngrößen, welche das Explosionsverhalten beschreiben, kann eine Gefahrenbewertung durchgeführt werden. Ist die Schadenauswirkung bei einer angenommenen Entzündung des vorliegenden brennbaren Gemisches nicht vernachlässigbar, muss folglich mit gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre gerechnet werden. In diesem Fall sind Explosionsschutzmaßnahmen im Sinne des integrierten Explosionsschutzes zu ergreifen. Kann durch die Anwendung primärer Explosionsschutzmaßnahmen eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre nicht ausreichend eingeschränkt oder verhindert werden, ist eine Zoneneinteilung nach Maßgabe der Auftretswahrscheinlichkeit der Ex-AT durchzu-

¹ Der Anhang (S. 177) liefert eine Gegenüberstellung der Merkmale deterministisch und probabilistisch orientierter Vorgehensweisen, um die Unterschiede zu verdeutlichen.

² Im Sinne der Richtlinie [1999/92] gilt als explosionsfähige Atmosphäre ein Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen, Nebeln oder Stäuben unter atmosphärischen Bedingungen, in dem sich der Verbrennungsvorgang nach erfolgter Entzündung auf das gesamte unverbrannte Gemisch überträgt.

³ Das Schema, mit dessen Hilfe dem Betreiber eine praxisbezogene Gefährdungsbeurteilung im Sinne des Erkennens und Verhinderns einer Explosionsgefahr ermöglicht wird, ist im Anhang S. 178 zu finden.

⁴ Nach [BGR104] sind mehr als 10 Liter zusammenhängende Ex-At in einem geschlossenen Raum unabhängig von dessen Größe als gefahrbringend einzustufen (Faustformel $1/10.000$ des Raumvolumens Ex-At ist gefahrbringend).

führen. Innerhalb dieser Zonen sind nur Betriebsmittel entsprechender Gerätekategorie einzusetzen. Kann eine Entzündung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre nicht verhindert werden, sind Maßnahmen aus dem Bereich des konstruktiven (tertiären) Explosionsschutzes zu ergreifen, um die Explosionsauswirkungen auf ein unbedenkliches Maß zu beschränken. Wird die Gesamtheit der Maßnahmen als ausreichend erachtet, ist der iterative Beurteilungszyklus abgeschlossen.

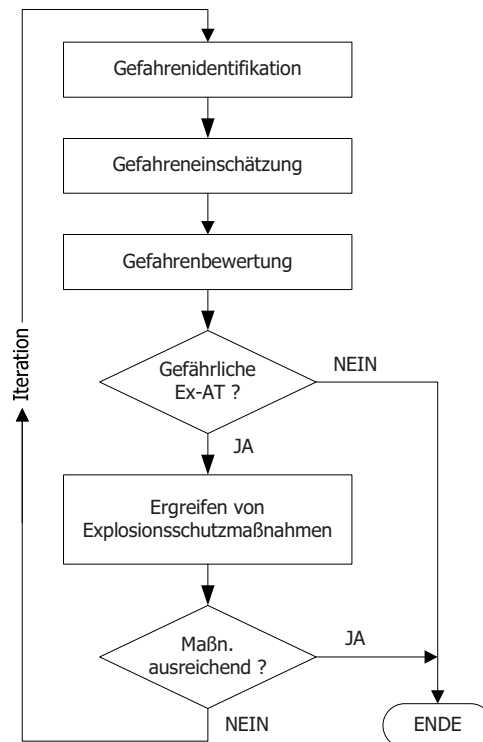


Abb. 4-2: Grundlegendes Ablaufschema zur Methode der Explosionsgefährdungsbeurteilung nach [EX-RL].

Die Schnittstelle zum Hersteller stellt das einzusetzende Betriebsmittel der entsprechenden Kategorie dar. Durch die Erfüllung bestimmter Anforderungen und der Einhaltung baulicher Bestimmungen können die Betriebsmittel für eine Gerätekategorie qualifiziert werden. Werden die festgelegten Anforderungen, z.B. in Form nachweisbarer Kriterien zur Erfüllung sicherheitstechnischer Ziele entsprechender harmonisierter Normen und Standards erfüllt, gelten die Geräte als konform mit den europäischen Richtlinien. Die Anlage oder das Produkt ist in diesem Fall sicherheitstechnisch akzeptabel.

Unter Umständen wird bei der Risikobeurteilung eine enge Zusammenarbeit zwischen Hersteller und Betreiber notwendig, um gemeinsam ein für den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittenes Explosionsschutzkonzept zu entwickeln.

4.4 Bedeutung des Risikobegriffes im Explosionsschutz

In den praxisorientierten nationalen Regeln der Berufsgenossenschaften bezüglich des Explosionsschutzes findet der Risikobegriff wenig Verwendung. Hier wird hauptsächlich von der Erkennung der Explosionsgefahr und deren Vermeidung gesprochen. Die Risikoelemente werden dabei nicht explizit herausgestellt.

In den folgenden Abschnitten soll aufgezeigt werden, dass das Konzept des Wahrscheinlichkeitsprinzips durch die Einhaltung der Risikoproportionalität unter Berücksichtigung der Elemente des Risikos – Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadenausmaß – auch im Explosionsschutz gewürdigt wird.

4.4.1 Verknüpfung der Risikoelemente mit dem Konzept des Integrierten Explosionsschutzes

Das unerwünschte Ereignis stellt im Explosionsschutz die Entzündung explosionsfähiger Atmosphäre in gefahrbringender Menge und die damit zusammenhängenden Auswirkungen dar. Da in diesem Fall in der Regel ohne weitere Differenzierung von einem üblichen (Personen-) Schadenausmaß¹ ausgegangen wird, kann dieses Risikoelement als konstante Größe angesehen werden. Sollten die Explosionssauswirkungen das übliche Maß über- oder unterschreiten, kann jedoch eine Berücksichtigung bei den zu ergreifenden Explosionsschutzmaßnahmen in Art und Umfang erfolgen. Übersteigt der Schaden im Sonderfall das übliche Ausmaß in erheblicher Weise, sind im Vorfeld organisatorische Maßnahmen² zu treffen, da ein solches Schadenausmaß vom Explosionsschutz in der Regel nicht beherrschbar ist (vgl. [Krä1997]).

Bei Annahme eines üblichen Schadenausmaßes beeinflusst einzig die Eintrittswahrscheinlichkeit des unerwünschten Ereignisses den Risikobetrag. Diese Größe ist wiederum eine Kombination zwischen den jeweiligen Auftrittswahrscheinlichkeiten von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre und der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen. Abb. 4-3 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Risikoelement und der entsprechenden Schutzmaßnahme.

¹ Nach den Explosionsschutzregeln [EX-RL] ist bei Eintritt des unerwünschten Ereignisses stets mit einem hohen Schadenausmaß und Personenschäden zu rechnen, die von einigen Verletzten bis zu Toten reichen können. Eine fallweise differenzierte Betrachtung der Auswirkungen ist im Beurteilungsprozess deshalb in der Regel nicht erforderlich.

² Große Prozess- oder Tankanlagen werden z.B. vorzugsweise in Regionen mit sehr geringer Bevölkerungsdichte und in ausreichendem Abstand zu Verkehrsknoten errichtet.

Der Einsatz konstruktiver (tertiärer) Maßnahmen kann das übliche Schadenausmaß verringern, wenn ein zuvor angewandter primärer und sekundärer Explosionsschutz nicht das ausreichende Maß an Sicherheit gewährleistet. Formal kann der Beitrag einer konstruktiven Maßnahme zur Reduzierung des Explosionsrisikos durch eine Zonenreduktion von beispielsweise Zone 1 auf Zone 2 berücksichtigt werden. Die Rangfolge der Maßnahmen ist im Sinne des integrierten Explosionsschutzes festgelegt. In einem Explosionsschutzkonzept können demnach primäre, sekundäre und tertiäre Maßnahmen Anwendung finden.

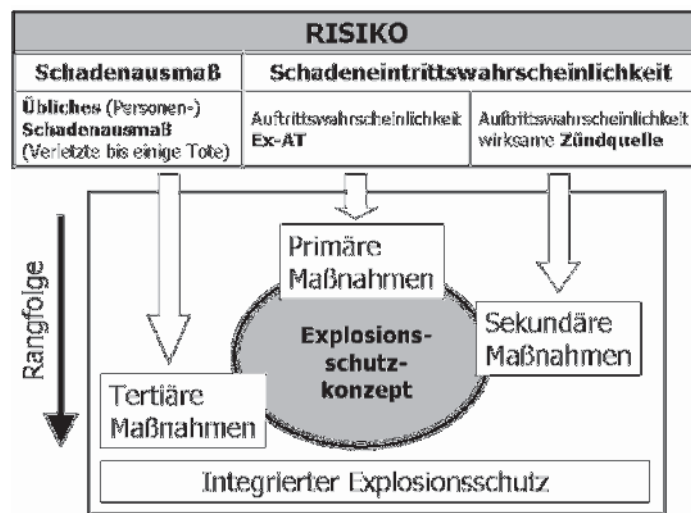


Abb. 4-3: Risikoelemente als Ansatzpunkt für Explosionsschutzmaßnahmen.

4.4.2 Risikomatrix

Für die Beurteilung, ob die angewendeten Explosionsschutzmaßnahmen ausreichend sind, ist langjährige Erfahrung und fundiertes Fachwissen nötig. In jedem Gefahrenbereich können unterschiedliche Bedingungen vorliegen. Dies gilt besonders für die Definition der Zonen innerhalb explosionsgefährdeter Bereiche. Eine Einschätzung ist deshalb speziell für den jeweiligen Anwendungsfall durchzuführen.

Das Risiko kann als Produkt von Schadenausmaß, Auftrittswahrscheinlichkeit von gefährlicher Ex-At und der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen ausgedrückt werden (vgl. [Steen2000]).

$$R = S \cdot P_{geA} \cdot P_{ZQ} \quad (4.1)$$

Ist eine Zoneneinteilung erfolgt und die Gerätekategorie der eingesetzten Betriebsmittel bekannt, wird das tolerierbare Risiko¹ R_{tol} nur bei folgenden Kombinationen der Risikoelemente erreicht oder unterschritten.

$$R_{tol} \geq S \cdot P_{geA,Zone2} \cdot P_{ZQ,Kat3} = S \cdot P_{geA,Zone1} \cdot P_{ZQ,Kat2} = S \cdot P_{geA,Zone0} \cdot P_{ZQ,Kat1} = R_a \quad (4.2)$$

$$R_{tol} \geq S \cdot P_{geA,Zone2} \cdot P_{ZQ,Kat2} = S \cdot P_{geA,Zone1} \cdot P_{ZQ,Kat1} = R_b \quad (4.3)$$

$$R_{tol} \geq S \cdot P_{geA,Zone2} \cdot P_{ZQ,Kat1} = R_c \quad (4.4)$$

Wobei gilt:

$$R_a > R_b > R_c \quad (4.5)$$

Um eine Bewertung des Risikos in der Praxis zu vereinfachen, wird eine Risikomatrix entsprechend Tab. 4-2 vorgeschlagen. Anhand der Matrix ist die Bewertung des Explosionsrisikos durch die Ermittlung der Risikostufe möglich. Sie soll in diesem Zusammenhang als ein Maß für den erforderlichen Umfang als notwendig erachteter Schutzmaßnahmen zur Reduzierung des Explosionsrisikos verstanden werden. Der Begriff des Risikos kann hier in die Benennung einfließen, obwohl das Schadenausmaß in der Matrix nicht explizit berücksichtigt wird. Die Begründung liegt darin, dass dieser Risikoparameter bei Annahme eines konstanten Schadenausmaßes den Risikobetrag nicht beeinflusst.

Im Allgemeinen werden primäre und sekundäre Maßnahmen des Explosionsschutzes angewendet, um die Risikoproportionalität zu wahren. Führt die Einschätzung auf die Risikostufe „0“, ist das Explosionsrisiko tolerierbar. Dies bedeutet, dass nach Richtliniendefinition [1999/92] bei gelegentlichem Vorliegen von Ex-AT beispielsweise Betriebsmittel der Gerätekategorie 2, welche die Anforderungen der Richtlinie 94/9/EG ([94/9]) erfüllen, eingesetzt werden dürfen, um das erforderliche Maß an Sicherheit zu gewährleisten.

Bei Werten größer als „0“ ist das tolerierbare Risiko überschritten, so dass Maßnahmen zur Risikoreduzierung notwendig werden. Der Einsatz eines Betriebsmittels der Kategorie 3 in Zone 1 hätte demnach ein nicht tolerierbares Risiko in Höhe einer Risikostufe von „1“ zur Folge. Die erforderliche Risikoreduzierung kann durch primäre Explosionsschutzmaßnahmen in Form einer Zonenreduktion in die Zone 2 oder durch Qualifizierung des Gerätes für die Kategorie 2 durch beispielsweise geeignete Zündquellenüberwachung mittels Mess-, Steuer- und Regelungstechnik erfolgen.

¹ Das tolerierbare Risiko wird vom Gesetzgeber nicht in quantitativer Weise angegeben.

Auch eine Kombination primärer und sekundärer Maßnahmen ist möglich, um eine notwendige Risikoreduzierung zu erreichen.

Betriebsmittel	Geräteklasse		1	2	3	keine	
	keine Zündquelle bei		seltene Gerätestörungen und zwei Fehler	üblicherweise auftretende Gerätestörungen und einem Fehler	Normalbetrieb (störungsfreier Betrieb)	Deaktivierung	
Zeitliche Intensität des Auftretens von gefährlicher Ex AT	Zone 0	ständig oder langfristig	0	1	2	3	
	Zone 1	gelegentlich		0	1	2	
	Zone 2	seltene oder kurzzeitig				0	1
	Nicht Ex	niemals					0
Risikostufe (RS)							

Tab. 4-2: Risikobewertung durch Ermittlung der Risikostufe anhand einer Risikomatrix.

In dem Bewertungsschema wird dabei die innerhalb des Explosionsschutzes geltende Gleichwertigkeit der Schutzmaßnahmen bezüglich des integrierten Explosionsschutzes gewürdigt. Das heißt, eine Zonenreduktion um eine Stufe (z.B. Zone 0 auf Zone 1) liefert den gleichen Betrag zur Risikoreduzierung, wie ein Maßnahmenpaket, welches die Geräteklasse eines Betriebsmittels um Eins verringert.

4.4.3 Risikoreduzierung im Explosionsschutz

Inwieweit die einzelnen technischen Maßnahmen des Explosionsschutzes zur Risikoreduzierung beitragen, ist durch den qualitativen, deterministischen Ansatz der Methodik wenig transparent. Es kann jedoch der Versuch unternommen werden, einige bekannte Explosionsschutzkonzepte vergleichend gegenüberzustellen und ihnen eine Reduzierung der Risikostufe zuzuordnen. Anhand von ausgewählten Beispielen soll dies Tab. 4-3 verdeutlichen.

Es ist zu entnehmen, dass beispielsweise über Belüftungsmaßnahmen eine komplette Eliminierung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre entsprechend einer Zonenreduktion von Zone 0 auf „Nicht-Ex“ prinzipiell möglich ist, was einer maximalen Reduzierung der Risikostufe um den Wert „3“ entspricht. Die Beurteilung, in wiefern die gefährliche explosionsfähige Atmosphäre durch die Anwendung primärer Explosionsschutzmaßnahmen zuverlässig verhindert oder eingeschränkt wird, hängt stark von den vorliegenden Bedingungen des jeweiligen Einzelfalls ab. Eine diesbezüglich belastbare Einschätzung ist durch die Vielzahl an Einflussgrößen, wie Quellstärke, Lüftungsbedingungen oder bauliche Gegebenheiten in einigen Fällen nur unter Einbeziehung von Expertenwissen möglich.

	Zone 0	Zone 1	Zone 2	Nicht Ex	max. Red. RS
primärer Ex-Schutz	Dichte Behälter				3
	Beschickungsöffnung				1
	Probenentnahmestellen				2
	Belüftungsmaßnahmen				3
	Geschlossene Fenster				1
	Gaswarneinrichtungen				2
sekundärer Ex Schutz	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3	keine Kategorie	
	Sicherung nicht funktend "n"				1
	Transformator Ölkapselung "e"				2
	Kondensator Sandkapselung "q"				2
	elektr. Maschine "e" + Überwachungseinrichtung				2
	Analysator Überdruckkapselung "p"				2
	Schalter Druckfeste Kapselung "d"				2
	Magnetventil in Verguss "m" + Klemmen in "e"				2
	Maßnahmen der Zündquellenüberwachung				2
	Eigensicherheit "i"				3

Tab. 4-3: Zuordnung bekannter primärer und sekundärer Explosionsschutzmaßnahmen zur Reduzierung des Explosionsrisikos (vgl. [Krä1997]).

Im Bereich des sekundären Explosionsschutzes werden in der Regel die bekannten Zündschutzarten umgesetzt. Beispielsweise kann die Auftretswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen eines Magnetventils durch eine Kombination der Zündschutzarten „Vergusskapselung“ des Spulenkörpers und Ausführung des Anschlusskastens in „Erhöhte Sicherheit“ minimiert werden. Dieses Maßnahmenpaket lässt eine Reduktion der Risikostufe um den Wert „2“ zu. Der Hersteller explosionsgeschützter Betriebsmittel erreicht dabei die Qualifizierung für eine bestimmte Gerätekategorie durch die Einhaltung allgemeiner und spezifischer (Bau-)Anforderungen. Durch deren Würdigung werden für die Betriebsmittel bestimmte Auftretswahrscheinlichkeiten bezüglich wirksamer Zündquellen unterstellt, die sich in der Einordnung in eine bestimmte Gerätekategorie widerspiegeln.

Durch den Einfluss moderner Mess-, Steuer- und Regelungstechnik ist über eine geeignete Zündquellenüberwachung die Qualifizierung von Betriebsmitteln für bestimmte explosionsgefährdete Bereiche möglich¹. An die Zuverlässigkeit solcher Überwachungssysteme werden bestimmte Anforderungen gestellt. Unter Umständen werden innovative Überwachungskonzepte nicht durch die bestehenden Regelwerke des Explosionsschutzes abgedeckt. In diesem Fall sind Aspekte der Funktionalen Sicherheit ([61508], [61511]) zu beachten, welche bezüglich der Ausfallsicherheit die Kenntnis rein quantitativer Merkmale sicherheitsbezogener Systeme fordert. Es wird aus diesem Grund angestrebt, diese Methodik mit

¹ Beispielsweise angewendet bei elektrischen Motoren in „Erhöhter Sicherheit“ im Zusammenspiel mit Sicherheitsautomaten entsprechender Sicherheitsintegrität, bei Überwachungseinrichtungen der Zündschutzart Überdruckkapselung oder der Steuerung von Explosionsunterdrückungssystemen (vgl. [Krä1997]).

der qualitativ geprägten Philosophie des Explosionsschutzes zu verknüpfen. Entsprechende Ansätze sind dem europäischen Normentwurf [50495] und dem Report [Wild2000] zu entnehmen.

4.4.4 Einbindung der Risikobeurteilung in die Methode des Explosionsschutzes

Abschließend soll ein Ablaufschema vorgestellt werden, das innerhalb der klassischen Methode des Explosionsschutzes den Risikoansatz stärker herausstellt¹. Dazu finden die in dem Abschnitt 4 und 5 vorgestellten Elemente Verwendung. Das Schema (Abb. 4-4) macht die Schritte zwischen der Identifizierung explosionsfähiger Atmosphäre und der Festlegung von Explosionsschutzmaßnahmen zur Risikoreduzierung deutlich.

In dieser Arbeit liegt der Fokus in der Umsetzung des Schemas ab der Durchführung einer Zündgefahrenbeurteilung, da eine Zone durch das Pflichtenheft des zu entwickelnden Produktes vor dem Hintergrund einer späteren Anwendung im Voraus vorgegeben wird.

¹ Aus dem praxisorientierten Abfrageschema der [BGR104] (im Anhang S. 178 dieser Arbeit) ist die Würdigung des Risikos nicht direkt ersichtlich.

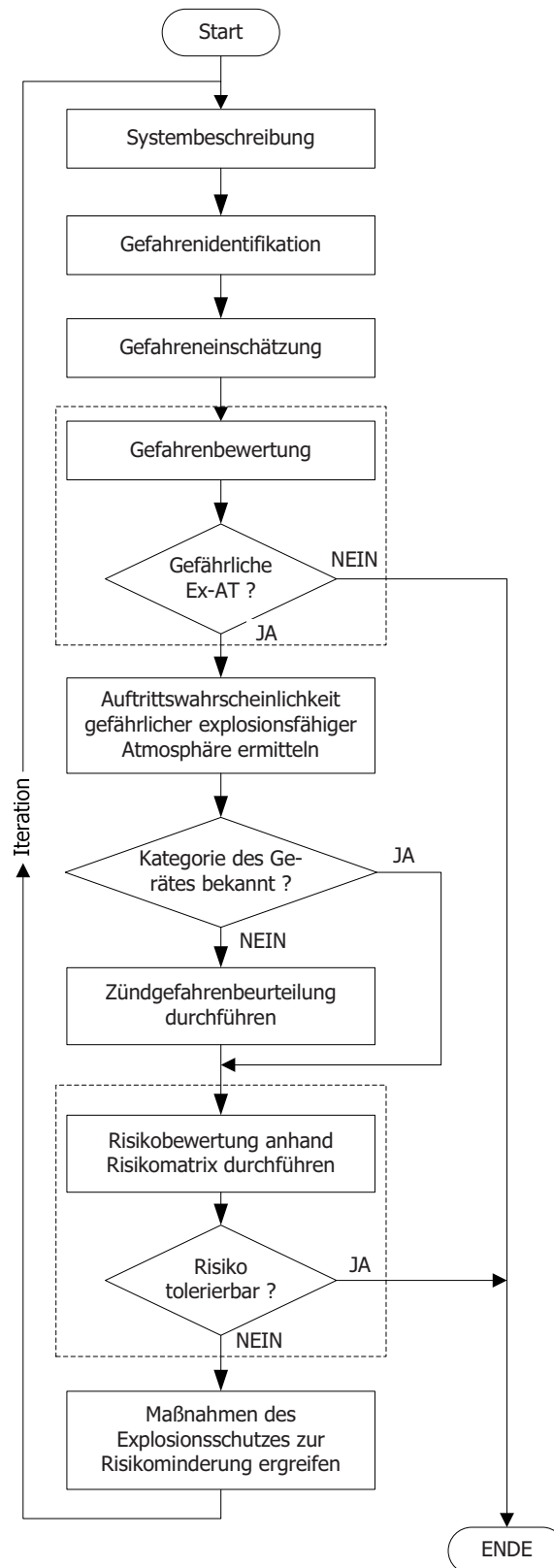


Abb. 4-4: Schema zur Explosionsgefährdungsbeurteilung unter Würdigung des Risikoansatzes.

5 Methodenentwicklung der Zündgefahrenbeurteilung

Für die Umsetzung der entwickelten Risikobeurteilungsmethode für den Explosionsschutz aus Abschnitt 4 ist die Kenntnis der Risikokomponente „Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen“ notwendig. Besteht die Absicht neuartige Technologien für den Betrieb in explosionsgefährdeten Betriebsstätten zu qualifizieren, müssen die Zündgefahren beurteilt werden.

An dieser Stelle wird bewusst der Begriff der Zündgefahrenbeurteilung (ZGB) eingeführt. Es soll nicht der Terminus Risiko eingebunden werden, weil die Zündgefahrenbeurteilung einen Teilaspekt der Risikobeurteilung hinsichtlich des Explosionsschutzes darstellt und nicht alle Risikoelemente berücksichtigt.

5.1 Problemstellung

Allgemein ist für innovative Technologien die verfügbare Datengrundlage zur Beurteilung von Risiken unter Zuhilfenahme bekannter ingenieurmäßiger Analysemethoden (vgl. Tab. 4-1) in der Regel nicht ausreichend, so dass zusätzliche Studien zur Kenntniserlangung und Sammlung von Erfahrungen unerlässlich sind.

Bezüglich der Methode des Explosionsschutzes werden zur Wahrung der Risikopropportionalität in bestimmten Zonen nur Betriebsmittel mit der entsprechenden Gerätekategorie zugelassen. Für Geräte der Kategorie 1 wird die Zündgefahr – respektive die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer wirksamen Zündquelle – für den Einsatz in Zone 0 beispielsweise als ausreichend gering eingeschätzt. Dabei ist zur Orientierung die Angabe von Informationen quantitativer Art bezüglich der tolerierten Zündquellenaufttrittswahrscheinlichkeit für explosionsgeschützte Betriebsmittel einer bestimmten Gerätekategorie nicht üblich¹. Sollen bezüglich des sekundären Explosionsschutzes innovative Technologien oder neue Zündschutzkonzepte angewendet werden, für die bisher keine speziellen Anforderungen oder spezifische bauliche Bestimmungen für explosionsgefährdete Bereiche existieren, ist über diesen Weg keine direkte Beurteilung der Eignung des Gerätes bzw. des Zündschutzes möglich. Aus diesem Grund muss eine Methode entwickelt werden, mit der eine Einschätzung und Bewertung der Zündgefahr anhand bestimmter grundlegender Kriterien möglich ist.

¹ Ferner wäre diese Angabe Zwecks eines Vergleiches nicht verwertbar, da die Ermittlung konkreter Zündquellenaufttrittswahrscheinlichkeiten für innovative Technologien aufgrund fehlender Erfahrung und vorliegender Unfallstatistiken nur schwer möglich sein dürfte.

5.2 Festlegung von Beurteilungskriterien

5.2.1 Grundanforderungen

Sind spezielle Regelwerke für eine Technologie nicht vorhanden oder anwendbar, liegt es nahe, sich bei der Definition von Grundanforderungen für explosionsgeschützte Betriebsmittel an der europäischen Hersteller-Richtlinie [RL94/9] zu orientieren. Hierarchisch steht diese als gesetzliche Vorgabe an oberster Stelle. Auf ihr bauen alle restlichen untergeordneten Regelwerke der europäischen Mitgliedsstaaten auf¹.

Aus den Informationen der Richtlinie lassen sich grundlegende Kriterien ableiten, welche für alle Geräte zum Einsatz in explosionsgefährdeten Betriebsstätten gelten. Die wichtigsten allgemeinen Anforderungen an explosionsgeschützte Betriebsmittel fasst die folgende Tab. 5-1 zusammen.

Kriterium	Kategorie		
	1	2	3
Maß an Sicherheit durch konstruktive Gestaltung	sehr hoch	hoch	normal
Sicherheit gewährleistet	bei selten auftretenden Gerätestörungen	bei häufigen, üblicherweise zu erwartenden Gerätestörungen	bei normalem Betrieb
Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Zündquelle	sehr selten	selten	häufig
Fehlertoleranz	2	1	0

Tab. 5-1: Grundanforderungen an Betriebsmittel bezüglich des Auftretens wirksamer Zündquellen nach [RL94/9].

Die Aussagen können bezüglich des Auftretens wirksamer Zündquellen wie folgt interpretiert werden. Für Geräte der Kategorie 1 sind Zündquellen zu vermeiden, welche selten auftreten. Bei Betriebsmitteln der Kategorie 2 sind häufig auftretende Zündquellen und

¹ Bezüglich der Konformität von nicht rechtsverbindlichen, jedoch harmonisierten Standards und der technischen Regeln mit der Richtlinie gilt die Vermutungswirkung.

bezüglich Kategorie 3 sind Zündquellen im Normalbetrieb zu vermeiden¹. Zusätzlich sind für die Kategorien 1 und 2 Gerätestörungen zu berücksichtigen, welche den Zündschutz aufheben könnten. Der Wert der Fehlertoleranz gibt an, bei wie viel unabhängigen Fehlern der Zündschutz noch gewährleistet sein muss. Die geforderte Versagensdistanz bis zum Eintreten des unerwünschten Ereignisses in Form einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion explosionsfähiger Atmosphäre in gefahrbringender Menge ist für Betriebsmittel der Kategorie 1 am höchsten.

5.2.2 Quantitatives Toleranzkriterium

Der Versuch, die Anforderungen an explosionsgeschützte Betriebsmittel in Form von quantitativen Aussagen zu konkretisieren, ist in Ansätzen in den Studien [Kra1997] und [Wild2000] unternommen worden. Hier werden über Risiko-Toleranz-Beurteilungen Rückschlüsse bezüglich der maximal zugelassenen Zündschutzversagenshäufigkeit von Geräten gezogen. Der Gesetzgeber hat diesbezüglich keine Vorgaben festgelegt, weshalb ein rechtsverbindlicher quantitativer Grenzwert nicht existiert.

Ein Vergleich der Arbeiten legt offen, dass es durchaus kontroverse Ansichten bezüglich der quantitativen Festlegung bestimmter notwendiger Grundsatzannahmen gibt. Dies zeigt sich z.B. in der Zuweisung der Auftrittswahrscheinlichkeiten gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre in der jeweiligen Zone, der Festlegung des Schadenausmaßes innerhalb einer Zone oder in der Festlegung der tolerierten Häufigkeit unerwünschter Ereignisse.

Im Explosionsschutz werden primäre und sekundäre Schutzmaßnahmen als gleichwertig angesehen. Das heißt, zur Wahrung der Risikoproportionalität muss beispielsweise eine Zonenreduktion von Zone 1 auf Zone 2 oder die Substitution eines Kategorie 3-Gerätes gegen ein Kategorie 2-Betriebsmittel zu einer äquivalenten Risikoreduzierung führen. Zum Teil zeigt sich bei Nichtberücksichtigung des Schadenausmaßes, dass durch den Versuch die Methodik des Explosionsschutzes zu Quantifizieren die Risikoproportionalität zwischen primären und sekundären Schutzmaßnahmen verletzt wird. Bei Vergleich der verschiedenen Ansätze fallen die jeweiligen Größenordnungen zwischen den maximal tolerierten Wahr-

¹ Die unscharfen Formulierungen mögen bei einigen Anwendern den Wunsch nach etwas „greifbareren“ Kriterien wecken. Es sei diesbezüglich angemerkt, dass durch die Anwendung quantitativ orientierter Herangehensweisen nicht gleichzeitig ein höheres Maß an Sicherheit gewährleistet wird. Vielmehr besteht bezüglich qualitativer Ansätze nicht die Gefahr, dass sich sicherheitstechnische Überlegungen übermäßig an probabilistisch ermittelten konkreten Zahlenwerten orientieren, die zudem auf Daten basieren können, zu deren Generation wiederum Abschätzungen notwendig waren. Beide Verfahren sind abhängig von der zur Verfügung stehenden Datengrundlage und deren Interpretation. Die Qualität der beiden Methoden kann grundsätzlich als gleichwertig angesehen werden.

scheinlichkeiten der Gerätekategorien hinsichtlich des Auftretens einer wirksamen Zündquelle und zwischen den Auftretswahrscheinlichkeiten von Ex-At der Zonen unterschiedlich aus.

Die Quantisierung qualitativer Aussagen und Anforderungen des Explosionsschutzes lässt sich scheinbar nur schwer einheitlich umsetzen. Für die vielfältigen Situationen der Praxis allein eine quantitative Wahrscheinlichkeitsaussage bezüglich des Vorhandenseins gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre treffen zu können, wird in [Steen2000] als aussichtslos bezeichnet.

In dieser Arbeit wird daher nicht der Versuch unternommen die Herausforderung der Quantisierung anzunehmen und zu deren Problemlösung beizutragen. Vielmehr sollen die Möglichkeiten der qualitativ orientierten Beurteilungsmethoden ausgeschöpft werden. Hierzu werden Einschätzungen bezüglich der Erfüllung von Grundanforderungen aus Tab. 5-1 vorgenommen.

5.3 Entwicklung der Methode

5.3.1 Grundlegende Vorgehensweise

Zur Beurteilung der Zündgefahr neuer Technologien sind experimentelle Untersuchungen zur Erweiterung des Kenntnisstandes notwendig. Für nicht elektrische Betriebsmittel ist ein Verfahren in [Beyer2004] entwickelt worden. Die Ergebnisse der Bewertung sowie die festgelegten Schutzmaßnahmen werden dabei in tabellarischer Form dokumentiert. Die grundlegende Vorgehensweise bezüglich der Art der Ergebnisdokumentation ist auch für elektrische Betriebsmittel umsetzbar. Das Verfahren kann für die Zwecke der Zündgefahrenbeurteilung der BZ-Technik teilweise assimiliert werden.

Zur praktischen Umsetzung soll nach dem folgenden systematischen Verfahren vorgegangen werden (vgl. Abb. 5-1). Zu Anfang ist eine spezifische Beschreibung des zu betrachtenden Systems bzw. des Betriebsmittels anzufertigen. Informationen können beispielsweise Recherchen innerhalb wissenschaftlicher Publikationen, Patente, systemspezifische Datenblätter und Rohr- und Instrumentenfließbilder, Prozessmodellierungen oder Störfallaufzeichnungen liefern. Dabei sollten die Grenzen des zu betrachteten Systems eindeutig definiert werden, da deren Größe einen Einfluss auf den Umfang der Analyse hat. Der mögliche Analyseauflösungsgrad ist abhängig von dem Umfang und dem Detailgrad der zur Verfügung stehenden Datenbasis.

Bei der Zündquellenidentifikation ist es sinnvoll vorerst alle potentiellen Zündquellen mit Hilfe einer Checkliste festzuhalten, um eine grobe Orientierung zu ermöglichen. Im Anschluss an diese Überlegungen werden detaillierte Untersuchungen auf Grundlage einer Gefährdungsanalysemethode durchgeführt, um mögliche Ursachen zu ermitteln.

Sind Zündquellen identifiziert, ist deren Auftrettswahrscheinlichkeit zu ermitteln und einer Bewertung zu unterziehen. Als Kriterium dienen die Vorgaben aus Tab. 5-1. Das Ergebnis der Zündgefahrenbeurteilung stellt die Zuordnung einer Gerätekategorie für das untersuchte Betriebsmittel dar.

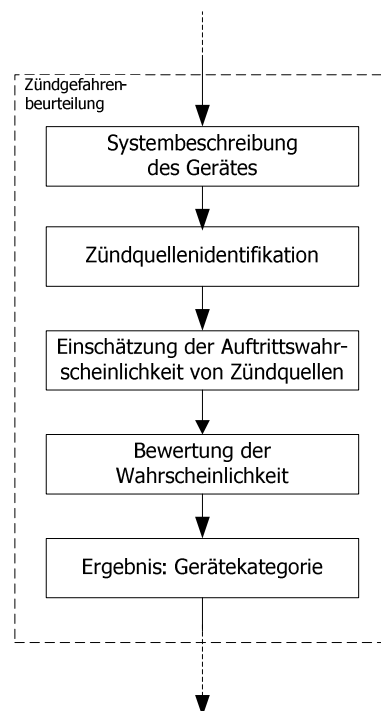


Abb. 5-1: Ablaufschema zur Zündgefahrenbeurteilung als Bestandteil der Beurteilung der Explosionsgefahr.

5.3.2 Auswahl einer Analysemethode zur Zündquellenidentifikation

Für die Gefährdungsanalyse verfahrenstechnischer Anlagen ist in der Regel die HAZOP-Methode die erste Wahl. Die Antworten von Systemkomponenten auf Prozessparameteränderungen bezüglich der eingesetzten BZ-Komponenten sind jedoch aufgrund einer unzureichenden Datengrundlage nur schwer abzuschätzen. Die Technologie ist zur Zeit im Begriff z.B. im Bereich der stationären Anwendung die Prototypenphase zu verlassen. Ergebnisse von beispielsweise Zuverlässigkeitsuntersuchungen im Zuge von Feldtests sind noch nicht zugänglich. Eine Umsetzung der HAZOP-Methode wäre folglich nur mit einem geringen Analyseauflösungsgrad möglich. Die gelieferten Ergebnisse hinsichtlich sicherheitskritischer

Zustände durch Parameterabweichungen für eine Gefährdungsbeurteilung hätten keine entscheidende Aussagekraft.

Eine weitere Option könnte die Gefährdungsanalyse mittels Fehler-Möglichkeiten- und Einfluss-Analyse aus [Eber2003] und [60812] darstellen. Sie ist allerdings eng an die Bedürfnisse der Maschinensicherheit angelehnt und für die Identifizierung sicherheitskritischer Zustände hinsichtlich verfahrenstechnischer Prozesse nicht optimal geeignet.

Aus einer Vereinigung der beiden Verfahren ist die SABINE-Methode [SABINE] entwickelt worden. Hier wurde der Versuch unternommen, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Identifizierung von Gefährdungen von Brennstoffzellenblockheizkraftwerken gestattet. Die bereits genannten Nachteile treten auch bei diesem methodenkombinierenden Verfahren auf.

Zur Ursachenermittlung sind des Weiteren deduktive Vorgehensweisen, wie beispielsweise die Fehlerbaummethode ([NUREG1981], [61025]) bekannt. Bei dieser inversen Methode steht das unerwünschte Ereignis, welches zeitlich normalerweise am Ende eines realen Ablaufs steht, am Anfang einer Auswirkungskette. An dieser Stelle wird ein direkter Ansatzpunkt zur Ursachenermittlung geboten. Diese Art der Vorgehensweise vom Allgemeinen zum Speziellen hat sich bei der praktischen Umsetzung der Gefährdungsanalyse eines Systems, über deren Fehlerverhalten nur wenig Erfahrung besteht, als vorteilhaft erwiesen. Eine Anlehnung an die qualitativ orientierte Fehlerbaummethode erscheint vor diesem Hintergrund für die Identifizierung möglicher Ursachen bezüglich des Auftretens wirksamer Zündquellen einer Brennstoffzelle am sinnvollsten.

Unabhängig von der Methode gilt bei der Durchführung einer Gefährdungsanalyse der allgemeine Grundsatz, das zugängliche Wissen und das wissenschaftliche Instrumentarium optimal anzuwenden und bezüglich der eingesetzten Sicherheitsmaßnahmen den Stand der Technik zu würdigen [Bar1997].

5.3.3 Grundsätzliches Vorgehen zur Einschätzung und Bewertung der Zündquellenauftretswahrscheinlichkeit

Zur Abschätzung wird ein Verfahren vorgeschlagen, welches sich an die qualitativen Methoden des Explosionsschutzes adaptieren lässt. Als Grundlage zur Einordnung der Eintrittshäufigkeit wirksamer Zündquellen dienen die Vorgaben aus Tab. 5-1.

Zuerst sind die Auftretswahrscheinlichkeiten von wirksamen Zündquellen einzuschätzen. Sie werden den kategorisierten Anforderungen bezüglich der Häufigkeit des Auftretens wirksamer Zündquellen eines Betriebsmittels gegenübergestellt. Über die höchste ermittelte Eintrittshäufigkeit ist eine erste Zuweisung der Gerätekategorie möglich. Anhand der Risi-

komatrix kann die Bewertung erfolgen. Je nach Risikostufe sind im Anschluss Explosionschutzmaßnahmen zwecks Risikoreduzierung zu ergreifen. Die Methodik des Vorgehens wird in Abschnitt 8 detaillierter erläutert und angewendet.

6 Identifikation potentieller Zündquellen

Ziel dieses Kapitels ist die Identifikation potentieller Zündquellen für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre durch eine systematische theoretische Untersuchung. Eine nähere Spezifikation, der durch externe Bedingungen am Betriebsort der Brennstoffzelle auftretenden Ex-At, wird an dieser Stelle aus Gründen der Durchführung einer Pauschalbetrachtung nicht als notwendig erachtet. Die Ursache–Fehler–Wirkung–Kausalitätsketten werden unter Berücksichtigung einer praktisch sinnvollen Grenze bis zur Ursprungsursache aufgelöst. Diese theoretischen Betrachtungen liefern neben experimentellen Untersuchungen die Grundlage zur Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen innerhalb der Zündgefahrenbeurteilung.

6.1 Vorbereitung

6.1.1 Systemgrenzenfestlegung

Zum Betreiben einer Brennstoffzelle sind zahlreiche Peripheriekomponenten notwendig (eine Systemkonfiguration zeigt exemplarisch Abb. 8-1). Im Rahmen dieser Untersuchung steht der Energiewandler im Fokus. Als Schnittstellen des Systems zur Umgebung können die Medienleitungen der Prozessgase und des Kühlsystems sowie die Anschlussleitungen zur Abnahme der elektrischen Energie verstanden werden.

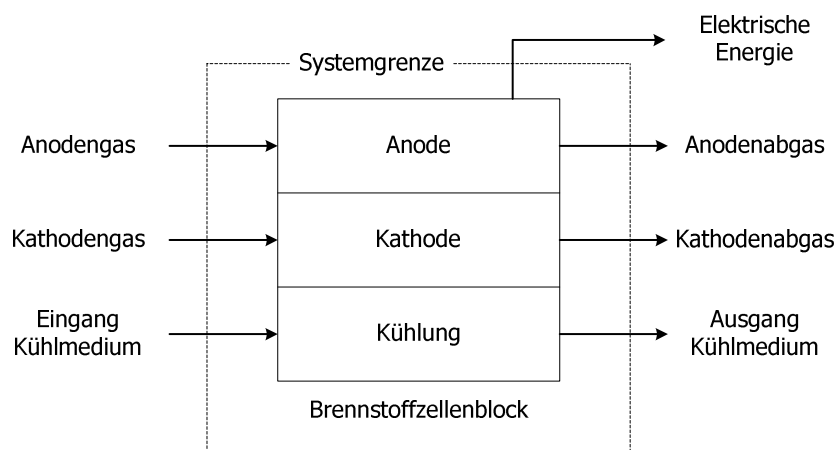


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Systemgrenze zur Zündquellenidentifikation.

6.1.2 Systembeschreibung

Das analysierte System besteht aus einer PEM-Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von ca. 1 kW. Als Reaktanden dienen gasförmiger Wasserstoff und die Luft aus der

Umgebung. Der Aufbau sowie die Einzelkomponenten entsprechen denen des Kapitels 2. Die einzelnen Komponenten haben bestimmte Aufgaben zu erfüllen, durch die implizit entsprechende Materialeigenschaften vorgegeben werden. Zur Beschreibung der Funktionen der einzelnen Einheiten dient Tab. 6-1.

Komponente	Membran	Katalysator-schicht	Gasdiffusi-onsschicht (GDL)	Dichtung	Separator-platte	Endplatten
Material	sulfoniertes PTFE	Katalysator-nanopartikel auf Ruß	Kohlefilz, Kohlepapier	Teflon, Silikon	Graphit-Komposit	Metall
Funktion	Gasseparation	X	-	-	X	X
	elektrische Isolation	X	-	-	X	-
	Protonenleitung	X	-	-	-	-
	Wärmeleitung	-	X	X	-	X
	Stofftransport und -verteilung	-	X	X	-	X
	Elektronenleitung	-	X	X	-	X
	Beschleunigung der Reaktion	-	X	-	-	-
	mechanische Stabilisierung	-	-	X	-	X

Tab. 6-1: Matrix zu der Funktion und dem verwendeten Material der Brennstoffzellenkomponenten.

6.2 Analyse hinsichtlich potentieller Zündgefahren

Ziel der Analyse ist die Identifizierung potentieller Zündquellen und deren Ursachen für eine das Betriebsmittel umgebende explosionsfähige Atmosphäre. Bei der Betrachtung werden normale und anomale Betriebszustände einer Brennstoffzelle einbezogen. Die Überlegungen hinsichtlich der Gefährdungsanalyse sind theoretischer Natur. Bei der Einschätzung der Auftretshäufigkeit potentieller Zündquellen werden zu einem späteren Zeitpunkt zusätzlich Ergebnisse experimenteller Versuche herangezogen.

6.2.1 Vorüberlegungen zu potentiellen Zündquellen

Mit einem Checklistenverfahren wird eine erste Einschätzung hinsichtlich potentieller Zündquellen vorgenommen. Der Fokus liegt auf der Betrachtung spezifischer Zündquellen der Brennstoffzellentechnik. Zündgefahren durch vorhandene örtliche äußere Bedingungen sollen an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden.

- **Heiße Oberflächen: potentielle Zündquelle**

Bei der elektrochemischen Reaktion an der aktiven Zone wird neben der Erzeugung elektrischer Energie auch Wärme frei, die durch Wärmeleitung und Konvektion die Oberfläche der Brennstoffzellen aufheizt.

- **Flammen und heiße Gase: potentielle Zündquelle**

Die durch die Flusskanäle strömenden Prozessmedien werden durch die freigesetzte Wärmeenergie an den elektrochemisch aktiven Zonen aufgeheizt. Bei Annahme der Bildung brennbarer Gemische und deren Entzündung innerhalb der BZ sind Flammenaustritte aus den Prozessgasauslässen oder der BZ-Umschließung denkbar.

- **Mechanische Funken: keine potentielle Zündquelle**

Es sind keine mechanisch beweglichen Teile vorhanden.

- **Funken durch elektrische Anlagen: potentielle Zündquelle**

An den Stromabnehmerklemmen der BZ ist durch versehentliches Lösen die Entstehung von Öffnungsfunken möglich. An einer BZ sind u.U. äußere unter Spannung stehende frei zugängliche Komponenten (z.B. Bipolarplatten) vorhanden. Die Funkenbildung durch Kurzschlüsse durch unbeabsichtigtes Berühren aktiver Teile mit leitfähigen Materialien (z.B. Werkzeug aus Metall) ist denkbar. Innerhalb des Explosionsschutzes sind jedoch Schutzmaßnahmen bekannt, mit denen dieser Gefahr begegnet werden kann. Klemmen können z.B. in der Zündschutzart "erhöhter Sicherheit" ausgeführt werden. Ein Gehäuse mit angemessener IP-Schutzart schirmt aktive Teile ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Art der Zündquelle nicht weiter untersucht, da dieser Zündgefahr mit konventionelle Methoden begegnet werden kann.

- **Statische Elektrizität: potentielle Zündquelle**

Statische Elektrizität muss grundsätzlich beachtet werden, da beispielsweise durch unsachgemäße Erdung, Influenzladungen oder den Einfluss von Personen die Ansammlung von Ladungen und deren Entladung möglich ist. Es sind diesbezüglich jedoch Maßnahmen wie z.B. Erdung oder der Einsatz leitfähiger Kunststoffe bekannt, um diese Gefahr zu beherrschen. Ferner werden innerhalb der BZ durch Trennvorgänge, z.B. bei der Medienströmung entlang der Bipolarplatten, keine gefahrbringenden Ladungsmengen erzeugt. Da die Gefährdung durch externe Einflüsse besteht und nicht direkt der BZ zugeschrieben werden kann, wird die statische Elektrizität im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

- **Blitzschlag: keine potentielle Zündquelle**

Blitzschutz ist beim Anlagenbau innerhalb explosionsgefährdeter Bereiche grundsätzlich zu beachten. Schutzmaßnahmen sind Bestandteil der Elektrotechnik und können hin-

sichtlich der BZ-Technologie angewendet werden. Blitzschlag stellt keine brennstoffzellenspezifische Zündquelle dar und wird demnach nicht als potentielle Zündquelle angesehen.

- **Elektromagnetische Wellen, Ionisierende Strahlung, Ultraschall: keine potentielle Zündquelle** Keine brennstoffzellenspezifische Zündquelle.
- **Stoßwellen, adiabatische Kompression: keine potentielle Zündquelle**
Stoßwellen bilden sich z.B. beim plötzlichen Entspannen von Hochdruckgasen in Rohrleitungen oder durch Bruch von Leuchtstofflampen aus wobei hohe Temperaturen auftreten können. Diese Art Zündquelle ist innerhalb des explosionsgefährdeten Bereiches durch konstruktive Maßnahmen generell zu vermeiden. Die sichere Speicherung von Brenngas in beispielsweise Druckgasspeichern und dessen Verteilung steht nicht im Fokus der Betrachtungen. Diese Zündquellenart wird dem Energiewandler in diesem Rahmen nicht als spezifische Zündquelle zugerechnet.
- **Katalytische Reaktionen: potentielle Zündquelle**
Durch die Verwendung von chemischen Katalysatoren innerhalb der Brennstoffzelle, sind exotherme Reaktionen an Katalysatorpartikeln als Zündquelle denkbar.

6.2.2 Materialversagen

Während des Betriebes sind die Brennstoffzellenkomponenten mechanischen, chemischen und thermischen Einflüssen ausgesetzt. Dies führt zu Alterungserscheinungen an den verwendeten Materialstrukturen, deren Mechanismen und Gründe noch nicht vollständig verstanden sind. Vor dem Hintergrund der Verbesserung der Leistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Alterungsbeständigkeit sind Ursachen für Degradationsmechanismen an Schlüsselkomponenten untersucht worden (vgl. z.B. [Fow2007], [Pan2004], [LaCon2003]). Die Ergebnisse der Studien bezüglich der Einflüsse und Auswirkungen sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Hinsichtlich des Katalysatormaterials wurden Anomalien wie Katalysatorvergiftung, Korrosion, Migration oder Agglomeration beobachtet, welche vornehmlich die chemische Aktivität einer Zelle reduzieren. Als Gründe werden Reaktandenunterversorgung, Prozessgasverunreinigungen mit beispielsweise Kohlenmonoxid oder Schwefel und Radikale, welche als Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Reaktion entstehen, genannt. Die Gasdiffusionsschicht wird mechanischen Druckkräften, Hydrationszyklen, Reaktandenflüssen und thermischen Beanspruchungen ausgesetzt. Als Auswirkung dieser Einflüsse zeigen sich Deformationen und Alterungserscheinungen an aufgetragenen Kunststoffen in Form von Erosion. Eine inhomogene Kompression beeinflusst die Dicke der gasdurchlässigen

Schichten, was zu einer Änderung der Diffusionseigenschaften führt. Auch die Kontaktwiderstände zwischen den Materialgrenzschichten sind abhängig vom Anpressdruck. Aus einem inhomogenen Kontaktwiderstand zwischen GDL und Elektrode folgt eine inhomogene Stromdichteverteilung, die zur Ausbildung von „Hot-Spots“ führen kann, deren thermische Auswirkungen wiederum Ursache für Degradationsprozesse der umliegenden Materialien darstellt. Dies führt zu einer Änderung der Eigenschaften wie Hydrophobie oder Porosität.

Als Komponente mit der geringsten Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischen, thermischen und chemischen Einflüssen ist die Polymermembran zu sehen. Zu den mechanischen Einflüssen zählen

- inhomogene Druckverteilung (durch Montagefehler, Fertigungsfehler),
- inhomogene Stromdichteverteilung durch Fertigungsfehler (z.B. zu tiefes Eindringen von Katalysatormaterial in Membran, Materialinhomogenitäten),
- unzureichende lokale Befeuchtung während des Betriebes (fehlerhaftes Wassermanagement, hohe Reaktandengeschwindigkeiten an den Eingängen, Reaktandenverarmung),
- Hydrationszyklen (z.B. durch Ab- und Anfahrvorgänge oder Lastwechsel),
- Reaktandenverarmung (durch geflutete Areale mit Produktwasser oder Konzentrationsüberspannungen),
- Materialinhomogenitäten durch Fertigungsfehler (Verunreinigungen während der Herstellung, unzureichende Reinheit der Ausgangsmaterialien),
- erhöhter mechanischer Stress in der Nähe von Dichtungen und Elektrodenecken
- und mechanische Spannungen zu angrenzenden Schichten (durch verschiedene Wärmeausdehnungseigenschaften der Materialien).

Bezüglich thermischer Einflüsse werden

- Irreversible Austrocknung (bei $T > 150$ °C für Nafion),
- Hot-Spots (durch Kurzschlüsse oder Reaktionswärme bei Crossover)
- und Umgebungstemperaturen unterhalb 0 °C (Kristallisation des Wassers)

genannt. Für chemisch bedingte Alterungserscheinungen der Membran werden Radikale, wie OH, OOH, O₂H₂ verantwortlich gemacht.

Die Auswirkungen zeigen sich in Form von

- Rissbildung (*engl.: cracks*),
- punktuelle Lochbildung (*engl.: pin hole*),
- Membranverdünnung,
- Delamination,

- Blasenbildung,
- Verringerung der Ionen-Leitfähigkeit,
- Änderung der Wasserdiffusionseigenschaften,
- Gasübertritt (*engl.: crossover*),
- Ausweitung der Schädigungen durch Hot-Spots,
- oder Kontamination (z.B. Kationen, Katalysator).

Als sicherheitskritisch sind besonders Membranschädigungen zu bewerten, welche die Funktionen der Gasseparation und der elektrischen Isolation aufheben.

Die inneren Dichtungen der Gasführungskanäle sind ebenfalls Belastungszyklen ausgesetzt, die zum Versagen der Separationsfunktion führen können. Durch Materialfehler oder Montagefehler sind Risse in den Bipolarplatten möglich, die sich während des Betriebes bis zum Bruch ausweiten können.

Grundsätzlich kann von einem progressiven Degradationsverlauf der Brennstoffzellenkomponenten ähnlich einer Degradationswelle ausgegangen werden [Gar2007], [Scho2007], [Leh2004]. Beispielweise sind Membranlöcher mit einem anfänglichen Durchmesser im Mikrometerbereich als Initiierungstellen für eine Ausweitung der Materialschädigung aufzufassen, da die Reaktionswärme bei der direkten Umsetzung der Prozessgase an den aktiven Zonen das Material thermisch übermäßig belastet. Dies führt zu einer Erhöhung der Quellstärke der Leckage, wodurch eine größere Menge an Brenngas zur direkten Umsetzung zur Verfügung steht. Die Folge ist eine Bereichsausweitung des Hot-Spots. Es kann angenommen werden, dass ein Komponentenversagen durch Degradationsmechanismen nicht plötzlich auftritt. Der Übergang von einem sicherheitstechnisch unbedenklichen in einen kritischen Zustand dürfte nicht sprunghaft erfolgen (Abb. 6-2).

Im Gegensatz dazu ist hinsichtlich im Fehlerfall auftretenden Druckstößen oder elektrischen Überströmen durch Kurzschlüsse ein plötzliches Komponentenversagen denkbar.

Im Zusammenhang mit Alterungsprozessen wird die Entwicklung von Lebensdauerprognose- und Zuverlässigkeitsmodellen angestrebt [Sauer2007]. Sie sollen Verbesserungspotential hinsichtlich Design, Material und Betriebsführung (*engl.: balance of plant*) aufzeigen. Bisher sind die Ursachen für die Alterungsmechanismen und der Grad des Einflusses von Belastungsfaktoren wie beispielsweise Druck, Feuchte, Temperatur, An- und Abfahrzyklen oder Lastwechselzyklen noch nicht ausreichend untersucht. Ferner beeinflussen sich die Degradationsprozesse teilweise gegenseitig, was die Identifizierung und Zuordnung der Ursachen erschwert. Standardisierte Test-Verfahren zur beschleunigten Alterung befinden

sich in der Entwicklungsphase. Die Zuverlässigkeit von Brennstoffzellenkomponenten anhand von Modellrechnungen zu beurteilen, ist zurzeit noch nicht möglich.

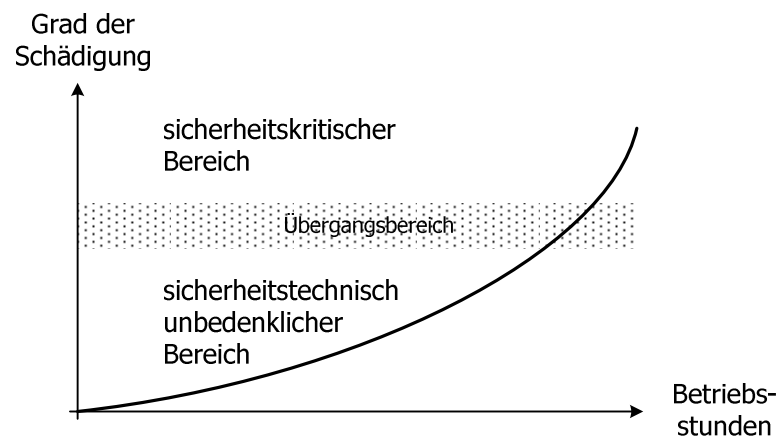


Abb. 6-2: Skizze zur Veranschaulichung des progressiven Verlaufes des Grades der Schädigung von Brennstoffzellenkomponenten über die Betriebsdauer bis zum Auftreten von sicherheitskritischen Auswirkungen.

6.2.3 Entwicklung einer geeigneten Darstellungsform der Ergebnisse

Wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert, wird die Analyse in Anlehnung an die Fehlerbaummethode durchgeführt. Aufgrund der Vielzahl von Abhängigkeiten der Ereignisse untereinander, hat sich die formale Ausarbeitung eines qualitativen Fehlerbaums jedoch nicht als zielführend herausgestellt. Aus diesem Grund wurde eine andere Form der umfassenden Ergebnisdarstellung gewählt. Hierzu wird der Weg vom „top event“ über Ereignisablaufketten bis zu den Ursprungsursachen verdeutlicht und soll im Folgenden als „Ereignisablaufdiagramm“ bezeichnet werden (siehe Anhang Seite 179).

Zwischen den Ereignissen der Ablaufketten besteht eine kausale Beziehung. Als Kausalität soll hier der Zusammenhang zwischen Ursache, Fehler und Wirkung verstanden werden. Die reale zeitliche Richtung der Ablaufkette ist fest vorgegeben und geht stets von der Ursache aus. Dabei kann jedes Ereignis innerhalb einer Kausalitätskette als Ursache, Fehler oder Auswirkung betrachtet werden, da dies ausschließlich vom Standpunkt des Betrachters abhängt. Die Ereignisse werden über logische Glieder miteinander verknüpft. Es können dabei mehrere mögliche Pfade vom unerwünschten Ereignis bis zu einer Ursprungsursache führen, da eine Ursache zu verschiedenen Szenarien führen kann.

6.2.4 Interpretation des Ereignisablaufdiagramms

Die Elemente des Ablaufdiagramms müssen wie folgt interpretiert werden. Die Ursprungsursachen sind als Kreise dargestellt, alle anderen Ereignisse haben eine rechteckige

Form. Die Richtungspfeile folgen der Analyserichtung und sind demnach entgegen des realen zeitlichen Ablaufes gerichtet. Eine Abzweigung mehrerer Pfeile zu den Ursachen unterhalb eines Ereignisses entspricht einer logischen Verknüpfung mit den nachfolgenden Ereignissen. Für UND-Verknüpfungen sind die Richtungspfeile gestrichelt gezeichnet. Eine ununterbrochene Linie definiert eine ODER-Verknüpfung. Die Bedeutung der logischen Glieder ist entsprechend der Fehlerbaum-Methode zu interpretieren. Ein Ereignis, deren vorgelagerte Ursachen mit einem UND-Glied verknüpft sind, kann nur auftreten, wenn alle Ursachen unterhalb des Ereignisses aufgetreten sind. Bei einem logischen ODER muss mindestens eine der das Ereignis auslösenden Ursachen aufgetreten sein.

6.2.5 Ergebnisse der Zündquellenidentifikation

Die Herausarbeitung der Pfade aller Kausalitätsketten bis zu den Ursprungsursachen kann dem Ereignisablaufdiagramm im Anhang auf Seite 179 entnommen werden. Um die Zusammenhänge der Ereignisse und Ursachen untereinander zu verdeutlichen, ist das Ablaufdiagramm nicht, wie sonst in der Aufstellung eines Fehlerbaumes üblich, in Teildiagramme mit definierten Übergabeschnittstellen auf mehrere Seiten aufgeteilt worden. Mit Hilfe des Diagramms sollen die einzelnen Ereignispfade, welche zu einer wirksamen Zündquelle führen können, im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Als Ergebnis der Checkliste sind drei Arten von potentiellen Zündquellen für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre identifiziert worden. Bei den Betrachtungen wurde ein direkter Kontakt der explosionsfähigen Atmosphäre mit der Brennstoffzellenoberfläche bzw. -umschließung¹ angenommen. Grundsätzlich müssen die im Inneren einer Brennstoffzelle ablaufenden Prozesse berücksichtigt werden, da sie sich auf die äußeren Strukturen durch beispielsweise deren Erwärmung auswirken. Es sind die folgenden Ursachenszenarien hinsichtlich der potentiellen Zündquellen denkbar.

Direkte katalytische Reaktionen Wird die Brennstoffzellenumschließung beschädigt, so dass eine direkte Kontaktmöglichkeit der explosionsfähigen Atmosphäre mit Katalysatorpartikel der aktiven Schicht der Membran-Elektroden-Einheiten besteht, kann eine Entzündung der Ex-At nicht ausgeschlossen werden. Als Ursachen für derartige Be-

¹ Unter Brennstoffzellenumschließung soll die äußere Schicht des Brennstoffzellenblocks verstanden werden. Es ist zu bedenken, dass Brennstoffzellenhersteller unter Umständen kein Gehäuse vorsehen. An dieser Stelle wird es dem Systemintegrator überlassen, falls notwendig für einen adäquaten Gehäuseschutz zu sorgen.

schädigungen der Umschließung sind mechanische Schlageinwirkungen durch beispielsweise Herabstürzen oder andersartige äußere Krafteinwirkungen zu nennen. Auch Äußere am Aufstellungsort vorherrschende chemische und thermische Einflüsse könnten zu derartigen Materialschädigungen an Brennstoffzellenkomponenten führen. Durch die Anwesenheit von Katalysatoren werden Startenergien für die Initiierung einer chemischen Reaktion herabgesetzt. Aus diesem Grund ist die Kennzahl der Zündtemperatur entsprechender Brennstoff/Luft-Gemische in diesem Szenario nicht verwendbar¹. Es ist anzunehmen, dass die katalytische Umsetzung des Gemisches als Initiator wirkt. Die lokale exotherme Reaktion könnte sich schon unterhalb der Zündtemperatur des Gas/Luft-Gemisches zu einem explosionsartigen Verbrennungsvorgang ausweiten.

Ein zusätzliches Szenario ist zu berücksichtigen, wenn durch eine Beschädigung der Brennstoffzellenumschließung neben der Freilegung einer aktiven Schicht der Anodenraum Kontakt zur Umgebungsluft erhält. Durch den Betriebsdruck des Anodenraumes ist mit ausströmendem Brenngas zu rechnen. Es ist deshalb anzunehmen, dass bezüglich der umgebenden Ex-At kein direkter Kontakt zur Katalysatorschicht möglich ist. Durch die Durchmischung des Brenngases mit dem Luftsauerstoff ist die Entstehung eines brennbaren Wasserstoff/Luft-Gemisches, welches an der aktiven Schicht abreagiert, wahrscheinlich. Brenngas und Oxidationsmittel in Form des Luftsauerstoffes werden in der Regel dauerhaft nachgeliefert. Deren katalytische Umsetzung führt zu einer heißen Oberfläche. Dieser Vorgang könnte als eine indirekte Entzündung der explosionsfähigen Atmosphäre über die exotherme Reaktion des Wasserstoff/Luftgemisches beschrieben werden.

Es ist auch eine Ausweitung der exothermen Reaktion des Wasserstoff/Luft-Gemisches mit Bildung einer offenen Flamme denkbar, was ebenfalls eine hoch wirksame Zündquelle darstellen würde. Ferner fördert eine ununterbrochene Zufuhr von Brenngas die Brandgefahr, da der größte Anteil der Komponenten einer Brennstoffzelle grundsätzlich brennbar ist. Bevor eine Flammenerscheinung als wirksame Zündquelle in Frage kommt, sollten die thermischen Auswirkungen der zeitlich vorgelagerten Prozesse jedoch bereits für eine Entzündung der Ex-At gesorgt haben.

Des Weiteren ist während des Herstellungsprozesses der Membran-Elektroden-Einheiten und der Assemblierung des Brennstoffzellenblocks ein Vorliegen von Katalysatormaterial außerhalb der aktiven Zone nicht auszuschließen. Die Möglichkeit des Austrags von Parti-

¹In [Ander1979] wird die sinkende Zündtemperatur bei dem Prozess der Methanisierung als Merkmal zur Charakterisierung der Aktivität von nickelhaltigen Katalysatormaterialien genutzt.

keln über den Prozessgasstrom in die Gasverteilerstrukturen oder über die Gasauslässe in die Umgebung ist zu berücksichtigen. Auch außerhalb der Brennstoffzelle könnte der Vorgang einer katalytischen exothermen Reaktion von explosionsfähiger Atmosphäre an Katalysatorpartikeln eine wirksame Zündquelle darstellen.

Heiße Oberflächen an der Brennstoffzellenumschließung Dem Ereignisablaufdiagramm ist zu entnehmen, dass neben einer Fehlfunktion des Kühlsystems, Hot-Spots innerhalb der Brennstoffzelle eine entscheidende Ursache für das Auftreten dieser Zündquellenart sind. Als deren Ursache sind lokale Temperaturerhöhungen durch unzulässige elektrische Belastung oder unerwünschte exotherme Reaktionen innerhalb der Brennstoffzelle denkbar.

Ursachen unzulässiger elektrischer Belastung können interner oder externer Natur sein. In beiden Fällen kann von einer lokalen Aufheizung des elektrisch leitfähigen Materials durch ohmsche Verluste in der Region des Überstromes ausgegangen werden. Überströme sind beispielsweise durch Kurzschluss in externen Laststromkreisen möglich. Interne Kurzschlüsse können durch Versagen der elektrischen Isolationsfunktion von Komponenten innerhalb der Brennstoffzelle auftreten. Innerhalb der Brennstoffzelle ist die Membran für die elektrische Isolation zwischen Anode und Kathode verantwortlich¹. Bei einer Schädigung durch Materialdegradation sind interne elektrische Kurzschlüsse zwischen den Bipolarplatten oder den Elektrodenstrukturen denkbar. Die Höhe des Kurzschlussstromes innerhalb einer Zelle kann schlimmstenfalls dem Gesamtblockstrom entsprechen. Wesentlich höhere elektrische Ströme können im Falle eines externen Kurzschlusses auftreten. Die erreichbaren maximalen Ströme werden dabei maßgeblich durch die Reaktionskinetik an der Kathode bestimmt. Beim Auftreten von internen oder externen Kurzschlüssen wird der größte Teil der Reaktionsenergie in Wärme umgesetzt. Je nach Dauer und Höhe des Kurzschlussstromes ist von einem Aufheizen der äußeren Oberfläche der Brennstoffzelle auszugehen. Des Weiteren muss mit einer massiven irreversiblen Schädigung der Membran-Elektroden-Einheit aufgrund der thermischen Auswirkungen gerechnet werden.

Unerwünschte exotherme Reaktionen treten, abgesehen von Reaktionen durch angesaugte Prozessluft aus dem Ex-Bereich, in Verbindung mit einem vorliegenden Wasserstoff/Luftgemisch im Innern der Brennstoffzelle auf. Dabei findet bei Kontakt mit der

¹ In Abhängigkeit des Stackdesigns werden die Bipolarplatten durch das Elektrolyt voneinander getrennt, da es in der Regel über den Rand der aktiven Zone hinausreicht. Es können zusätzlich auch die Dichtungsrahmen eine Isolationsfunktion hinsichtlich der Bipolarplatten übernehmen.

Katalysatorschicht eine direkte Umsetzung des brennbaren Gemisches statt. Als Ursachen für das Auftreten von Wasserstoff/Luft-Gemischen ist der Verlust Gasseparationseigenschaft von Brennstoffzellenkomponenten oder Elektrolyseprozesse zu nennen. Die inneren Komponenten sind thermischen, chemischen und mechanischen Einflüssen ausgesetzt, wodurch sie einem Alterungsprozess unterliegen. Diese Materialdegradation kann beispielsweise bis zur Durchlöcherung der Membran führen, was zur Aufhebung der Gasseparation führt. Dabei ist anzumerken, dass Hot-Spots wiederum den Alterungsprozess durch thermische Schädigung angrenzender Materialstrukturen beschleunigen können, was innerhalb des Diagramms aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht verdeutlicht wird. Das Kippen einer Zelleinheit in den Elektrolysebetrieb durch beispielsweise Eduktverarmung kann zu starken degradativen Effekten führen, da der entstehende Sauerstoff die Materialien korrodiert.

Es kann davon ausgegangen werden, dass Hot-Spots innerhalb der Brennstoffzelle die Temperatur der äußeren Umschließung des Energiewandlers durch Wärmeleitungsprozesse lokal erhöhen.

Flammen und heiße Gase Grundsätzlich ist bei einer Aufheizung der inneren Strukturen durch Hot-Spots eine unzulässige Temperaturerhöhung der eine Brennstoffzelle verlassenden Prozessgase möglich. Des Weiteren können durch Degradationsprozesse Komponenten mit Gasseparationsfunktion in der Weise geschädigt werden, dass es innerhalb der Brennstoffzelle zu einer Durchmischung der Prozessgase kommt. Pin-Holes oder Risse in der Membran bzw. den Dichtungselementen führen zu einem Gasübertritt. In Abhängigkeit von der Anzahl und dem Grad der Ausweitung der Schädigungen ist die Bildung eines explosionsfähigen Gemisches innerhalb der Brennstoffzelle denkbar. Deren Entzündung durch beispielsweise Hot-Spots kann nicht ausgeschlossen werden. Die Explosionsauswirkungen wie beispielsweise Flammendurchschläge durch die Brennstoffzellenumschließung oder heiße Gase an den Prozessgasausgängen können eine wirksame Zündquellen für eine die Brennstoffzelle umgebende durch externe Bedingungen bestehende explosionsfähige Atmosphäre darstellen.

7 Experimenteller Teil der Zündgefahrenbeurteilung

Neben den theoretischen Überlegungen werden Versuche durchgeführt, welche die Einschätzung der Zündgefahr im Zuge einer Zündgefahrenbeurteilung des Energiewandlers unterstützen sollen. Das Auftreten von wirksamen Zündquellen wird von verschiedenen Parametern beeinflusst. Aus Gründen der vielfältigen Designmöglichkeiten und der Vielzahl an verwendbaren Materialien zur Herstellung einer PEM-BZ, ist es nicht möglich alle Konstellationen zu untersuchen. In dieser Arbeit wird sich auf ein bestimmtes Design festgelegt, welches dem Stand der Technik entspricht.

Aufgrund des destruktiven Charakters werden die Versuche nicht an Brennstoffzellenstacks durchgeführt. Die Einbeziehung einer realen Blockanordnung ist für die Einschätzung der Zündgefahren in der Regel nicht notwendig, da die Ergebnisse eine grundlegende Aussagekraft besitzen oder auf größere Anordnungen übertragbar sind. Ferner liegt eine Vorgehensweise unter Einbeziehung von Brennstoffzellenstacks nicht im Rahmen der finanziellen Möglichkeiten des Projektes.

In diesem Kapitel geht es um die Klärung grundsätzlicher Fragen bezüglich der Zündgefahr mit dem Schwerpunkt auf die Durchführung experimenteller Versuche. Dabei erscheint das folgende Vorgehen als sinnvoll. Zuerst wird angenommen, dass die Bildung explosionsfähiger Gemische in der Brennstoffzelle sowie eine wirksame Zündquelle im Fehlerfall nicht ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grund steht am Anfang der Versuche die Untersuchung der Auswirkung einer inneren Explosion im Fokus. Der nächste Schritt hat das Ziel die Zündwilligkeit eines brennbaren Gemisches im Innern einer Versuchsanordnung unter den Prozessbedingungen während des Brennstoffzellenbetriebes festzustellen. Am Ende werden Fehlerszenarien untersucht, die zu einer wirksamen inneren Zündquelle führen könnten.

Die Untersuchungen haben nicht den Anspruch den Datensatz der sicherheitstechnischen Kennzahlen für außeratmosphärische Bedingungen zu erweitern. Die Ergebnisse sollen vielmehr, soweit möglich, mit vorhandenen Kennzahlen verglichen werden. Im Falle der Feststellung relevanter Abweichungen, sind diese bei der Gefährdungsbeurteilung zu berücksichtigen.

7.1 Zünddurchschlagsversuche an der Flussfeldstruktur

7.1.1 Motivation

Bei der Abschätzung der Auswirkungen einer Verbrennungsreaktion im Innern einer Brennstoffzelle ist z.B. die Größe des bereitgestellten Gemischvolumens entscheidend. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, ob sich bei Annahme eines brennbaren Gemisches innerhalb der Brennstoffzelle ein Verbrennungsvorgang durch die Gasflussfelder auf das ganze unverbrannte Gemisch übertragen kann. Dieser Betrachtung geht die „worst-case“-Annahme voraus, in der das gesamte durch die Brennstoffzelle bereitgestellte innere Volumen durch interne Leckage mit brennbarem homogenem Gemisch gefüllt ist.

Wäre ein Zünddurchschlag durch die Gasflussfelder auszuschließen, würde sich eine Verbrennungsreaktion nicht auf das gesamte in Anoden- und Kathodenraum der Brennstoffzelle vorhandene Gemisch ausbreiten. In diesem Fall könnte mit geringeren Explosionsauswirkungen gerechnet werden.

Es ist zu untersuchen, ob die Flussfeldstrukturen der Separatorplatte unter Umständen in der Lage sind, das Fortschreiten der Flammenfront zu verhindern¹. Eine ausreichende Abkühlung des Gemisches bis zum Erlöschen der Verbrennungsreaktion durch die Wandungen der Flussfeldkanäle ist grundsätzlich vorstellbar.

Bei Anordnungen mit gekoppelten Volumina ist davon auszugehen, dass die Zünddurchschlagsprozesse von dem Ort der Zündung beeinflusst werden. Aus diesem Grund sind für die Untersuchungen eine extern initiiierbare Möglichkeit für eine Fremdzündung an verschiedenen Orten vorgesehen, die eine innere wirksame Zündquelle simulieren sollen.

7.1.2 Fremdzündung am Gaseinlass und -auslass

7.1.2.1 Versuchsaufbau

Eine Gasmischeinrichtung simuliert die Entstehung eines brennbaren Gemisches durch beispielsweise Membran-Crossover oder Dichtungsversagen innerhalb der Brennstoffzelle. Dazu wird brennbares Wasserstoff/Luft-Gemisch unter reproduzierbaren Laborbedingungen in eine Versuchsanordnung eingeleitet. Da Materialparameter wie Wärmeleitfähigkeit und

¹ Bei Bandsicherungen in Rohrleitungen wird der Flamme beim Durchtritt durch eine Lamellenstruktur aus Metall Wärmeenergie entzogen. Durch die Abkühlung ist die Verbrennungsreaktion nicht mehr in der Lage sich weiter fortzupflanzen und kommt zum Erliegen.

Wärmekapazität die Kühleigenschaften beeinflussen, erscheint es sinnvoll, Separatorplatten entsprechend des realen Aufbaus einer Brennstoffzelle einzusetzen.

Abb. 7-1 zeigt eine Übersicht des gesamten Versuchsaufbaus.

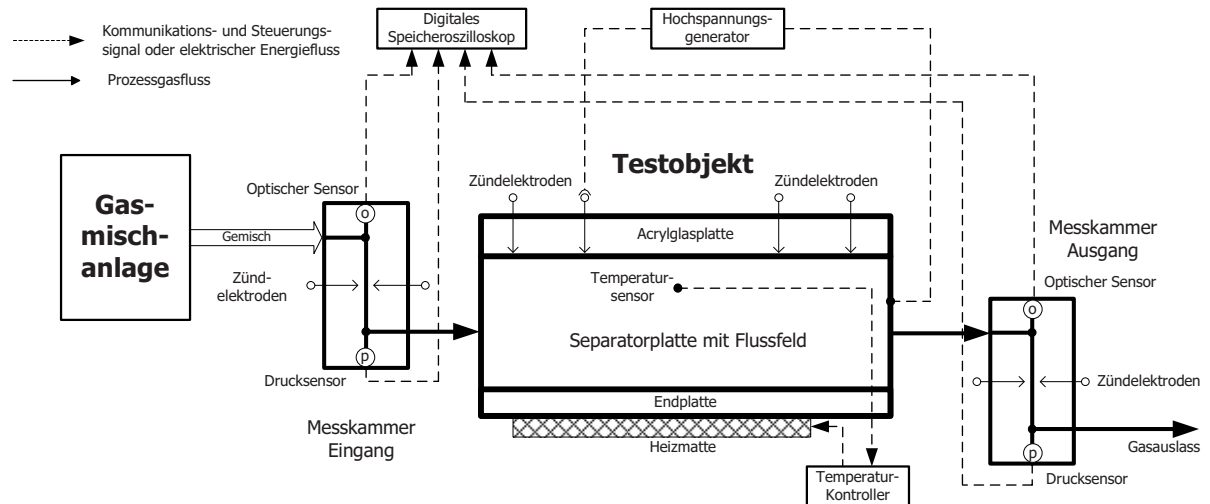


Abb. 7-1: Skizze zum Versuchsaufbau für Zünddurchschlagsversuche an den Flussfeldstrukturen.

Bei den Versuchen werden die Prozessgrößen Gemischtemperatur und Betriebsdruck innerhalb praxisorientierter Grenzen variiert, um hinsichtlich dieser Parameter die Prozessbedingungen während des Brennstoffzellenbetriebes nachzubilden und deren Einfluss zu untersuchen. Um die Auswirkungen der Gasströmung auf das Zünddurchschlagsverhalten festzustellen, besteht die Möglichkeit, die Versuche bei strömendem und ruhendem Gemisch durchzuführen¹.

Die Versuche werden nicht während des Brennstoffzellen-Betriebes durchgeführt, da in diesem Fall zusätzliche Parameter, wie die Feuchte und eine geringe Sauerstoffkonzentration einen Zünddurchschlagsprozess negativ – im Sinne „weniger durchschlagsfähig“ – beeinflussen. Für diese Versuchsreihen werden demnach im sicherheitstechnisch konservativen Sinne „worst-case“-Bedingungen geschaffen. Im realen Brennstoffzellenbetrieb dürften diese Bedingungen nicht in dieser Weise auftreten. Dies ist bei der Einschätzung der Auftretswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen zu berücksichtigen.

Im Folgenden werden die Komponenten näher beschrieben.

¹ Sicherheitstechnische Kennzahlen werden in Prüfanordnungen bei ruhendem Gemisch ermittelt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Wasserstoff/Luft-Gemische zu den brennbaren Gemischen zählen, deren Verbrennungsreaktionsausbreitungsrichtung aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeiten entgegen der Gasströmungsrichtung (beispielsweise innerhalb von Versorgungsleitungen) erfolgen kann.

Testobjekt Das Testobjekt besteht aus einer Separatorplatte¹, auf die eine Acrylglasplatte gasdicht verschraubt wird. Das eingefräste Flussfeld besteht aus einer quasi mäanderförmigen 5-Kanal-Struktur. Die Kanäle sind vom Einlass bis zum Auslass nicht durchgängig einzeln geführt, sondern werden jeweils nach 5 Zentimetern in einen Sammelkanal geleitet und um 180° in die Gegenrichtung umgelenkt. Die gesamte Fläche des Flussfeldes entspricht ca. 25 cm². Das Design der Separatorplatte zeigt Abb. 7-2, deren Abmessungen der Skizze im Anhang Seite 181 zu entnehmen sind.

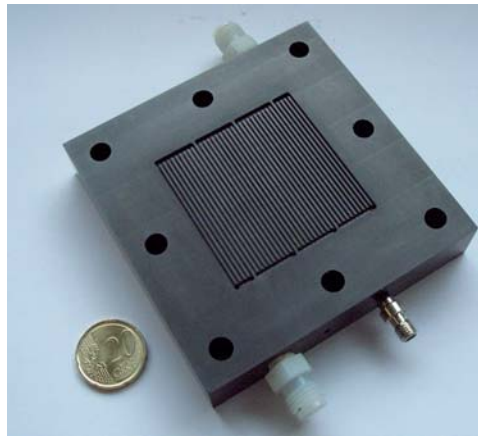


Abb. 7-2: Separatorplatte einer Einzelzelle vom Typ EFC25-02SP der Firma Electrochem Inc.

Gasmischanlage² Die Anlage ist zur Bereitstellung von Wasserstoff/Luftgemischen konzipiert. Sie verfügt über je einen Massenflussregler für Luft und Wasserstoff, deren Ausgänge in eine Mischeinrichtung führen. Über die Vorgabe entsprechender Massenstromsollwerte können Gemische beliebiger Konzentration hergestellt werden. Der Ausgang der Anlage stellt ein homogenes Gemisch zur Einleitung in Testreaktoren bzw. -anordnungen bereit. Die Gemischzusammensetzung wird durch Messung des Sauerstoffanteils³ geprüft, wobei Schwankungen des Wasserstoffanteils von $\pm 0,5 \text{ Vol}\%$ ⁴ als zulässig erachtet werden. Der Wasserstoffanteil φ_{H_2} des Gemisches in Vol% errechnet sich bei Kenntnis des Sauerstoffanteils zu

¹ Es handelt sich um die Separatorplatte einer Standard Einzel-Testzelle des Typs EFC25-02SP der Firma Electrochem Inc. mit Serpentinflussfeld und einer aktiven Fläche von 25 cm².

² Firma Mättig/Bronkhorst Typ E-5212-FB.

³ Sauerstoffanalysator Typ Magnos 6G der Firma Hartmann und Braun.

⁴ Zum Vergleich fordert die Norm [60079-1] für elektrische Betriebsmittel der Gruppe IIC für das Prüfgas eine Abweichung der Wasserstoffkonzentration von höchstens $\pm 1,5 \text{ Vol}\%$. In [60079-11] wird eine Schwankung des Wasserstoffanteils im Prüfgas ohne Sauerstoffanreicherung von $\pm 2 \text{ Vol}\%$ zugelassen.

$$\varphi_{H_2} = 100 \text{ Vol}\% - \frac{100 \text{ Vol}\%}{\varphi_{O_2, \text{Luft}}} \cdot \varphi_{O_2, \text{Gem}} \quad (7.1)$$

Verbrennungsdetektion Unmittelbar vor dem Gaseingang und nach dem Gasausgang der Versuchsanordnung befindet sich jeweils eine Messkammer. In diesen zylindrischen Acrylglaskörpern sind Gewindebohrungen zur Aufnahme von Sensoren und zum Anschluss von Ein- und Ausgangsrohrleitungen eingelassen. Um eine Verbrennungsreaktion zu detektieren, kommen optische Sensoren¹ und Druckaufnehmer² zum Einsatz. Kriterium für eine Zündung innerhalb einer Messkammer ist das Ansprechen des optischen Sensors sowie die Detektion eines Druckanstieges. Die Auswertung und Interpretation der Sensorsignale erfolgt über ein digitales Speicheroszilloskop³.

Zündeinrichtung und Zündelektroden Um die prinzipielle Entzündbarkeit eines Wasserstoff/Luft-Gemisches und die Ausbreitung der Verbrennungsreaktion zu untersuchen, ist die Simulation einer wirksamen Zündquelle durch Fremdzündung notwendig. Als Zündquellenart wird eine elektrische Funkenzündung verwendet, obwohl sie in der Praxis innerhalb einer Brennstoffzelle nicht als wirksame Zündquelle auftreten dürfte. Hier kommen heiße Oberflächen bzw. Hot-Spots durch exotherme Reaktionen oder inhomogene Stromdichteverteilungen in Betracht. Aufgrund der kleinen Abmessungen der Testanordnung ist eine rein thermische Gemischentzündung, beispielsweise mittels eines Glühdrahtes, nicht ohne zerstörende Wirkung auf umliegende Brennstoffkomponenten praktisch umsetzbar. Für eine reproduzierbare Entzündung ist ein elektrischer Funke vorteilhaft, welcher in diesem Fall durch einen entwickelten Hochspannungsgenerator initiiert wird. Der Zündfunke stellt gegenüber der Zündung durch heiße Oberflächen grundsätzlich eine effizientere Zündquelle dar [Ole1984]. Ist eine Zündung mittels des elektrischen Hochspannungsfunkens nicht möglich, kann davon ausgegangen werden, dass die in der Realität vorkommenden heißen

¹ Als optischer Sensor dient ein Infrarot-Fototransistor des Typs SFH309, dessen Signal mit einer analogen Schaltung verstärkt wird. Der Sensor ist mit einem Filter ausgestattet, um Störlichteinflüsse durch die Umgebung, wie beispielsweise Sonnenlicht oder Leuchtstofflampen der Innenraumbeleuchtung auszublenden.

² Zur Messung des Explosionsdruckes in der Eingangsmesskammer dient ein Drucksensor der Firma Kistler Typ 4045A20 mit zugehörigem Verstärker Typ 4603A. Das Messsystem musste aufgrund eines Defekts gegen einen Drucktransmitter des Typs ADZ-SML-20.0 ausgetauscht werden. Zur Aufnahme des Explosionsdruckes in der Ausgangsmesskammer wird ein dynamisches Aufnahmesystem der Firma Kistler verwendet (Drucksensor Typ 6031, Ladungsverstärker Typ 5011).

³ Tektronix TDS 7154B Digital Phosphor Oscilloscope.

Oberflächen innerhalb einer Brennstoffzelle im Fehlerfall ebenfalls keine wirksame Zündquelle für das Wasserstoff/Luft-Gemisch darstellen.

Jede Messkammer verfügt über ein Paar Zündelektroden, mit denen ein in die Versuchsanordnung eingeleitetes Testgemisch entzündet werden kann. Sie bestehen aus kegelförmig angespitzten Messingschrauben mit einem Durchmesser von 2 mm. Die messtechnisch ermittelte Funkenzündenergie ist mit Werten von ca. 25 mJ über drei Dekaden höher¹, als die Mindestzündenergie des vorliegenden Testgasgemisches. Der Abstand der sich gegenüberliegenden Elektroden beträgt ca. 2 mm.

Temperaturregelung Die Separatorplatte wurde mit der Stromabnehmerplatte verschraubt, an der sich eine elektrische Heizmatte befindet². Die Matte ist mittig auf die Stromabnehmerplatte aufgebracht und deckt die Fläche des gesamten Flussfeldes von ca. 25 cm² ab. Ein Temperaturregler³ steuert nach Eingabe eines Sollwertes über einen Relaisausgang die elektrische Energiezufuhr zur Heizmatte und hält die Anordnung bzw. das brennbare Testgasgemisch auf dem gewünschten Temperaturniveau. Den Temperaturwert liefert ein Thermoelement. Es wird in eine Bohrung der Monopolarplatte eingelassen und befindet sich in zentraler Position im Abstand von ca. 8 mm hinter der Flussfeldstruktur.

7.1.2.2 Versuchsdurchführung

Allgemeine Vorgehensweise Als Testgemisch wird in Anlehnung an das verwendete Prüfgas für die Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ ein Wasserstoff/Luft-Gemisch mit einem Wasserstoffanteil von 27,5 Vol% verwendet. Diese Wasserstoffkonzentration stellt hinsichtlich der Prüfung von beispielsweise Gehäusen auf Zünddurchschlag die bei Sicherheitsbetrachtungen üblicherweise für das Prüfobjekt bereitzustellenden ungünstigsten Bedingungen dar. Um einen Wasserstoffanteil im Gemisch von ca. 27,5 Vol% zu erhalten, wird die Gasmischeinrichtung auf einen Wasserstoffmassenstrom von 0,17 nl/min⁴ und einen Luftmassenstrom von 0,45 nl/min eingestellt. Bei der Wahl des Gemischmassenstromes wird

¹ Vergleiche Diagramm im Anhang auf Seite 189

² Diese Komponente gehört zur Ausrüstung der Einzelzelle Typ EFC25-02SP der Firma Electrochem Inc.

³ Temperatur-Kontroller der Firma Omega Typ CN7533.

⁴ Die Einheit bezieht sich auf den Volumenstrom unter Normalbedingungen, welche bei einer Temperatur von 0 °C (273,15 K) und einem Druck von 1013,25 hPa gegeben sind. Sie stellt einen Massenstrom dar und ist dem Betriebsvolumenstrom nur im Falle des Vorliegens von Normalbedingungen äquivalent. Im Gegensatz zu diesen weltweit einheitlich definierten Normalbedingungen wird der Volumenstrom auch unter nicht genormten sogenannten Standardbedingungen angegeben. Dabei wird die Standardtemperatur mit 20 °C oder auch 25 °C angegeben, und kann in verschiedenen Industrien unterschiedlich definiert sein.

sich hinsichtlich der Größenordnung an den in der Praxis im Mittel anzunehmenden Volumenströmen der Kathodeseite bei einer angenommenen Stöchiometrie auf der Luftseite von $\lambda_{\text{Luft}} \approx 1,8$ einer Einzelzelle¹ orientiert.

Hinsichtlich der Versuchsreihe bei ruhendem Gemisch werden die elektromagnetischen Absperrorgane MV_E und MV_A zeitgleich geschlossen. Innerhalb der nächsten Sekunde erfolgt der Zündversuch mit der Initiierung des Zündfunken durch den Hochspannungsgenerator. Nach erfolgtem Zündversuch wird die Versuchsanordnung nach Öffnung der Magnetventile mit dem 10-fachen Volumen der Versuchsanordnung mit Testgas durchspült, um Brenngasrückstände zu entfernen und die Anordnung mit frischem Gemisch für den nächsten Zündversuch zu versorgen. In Anlehnung an das Spülvolumen hinsichtlich von Prüfungen mit dem Funkenprüfgerät [50020] gilt dieser Wert als ausreichend. Es werden Versuchsreihen für Gemischtemperaturen von 20 °C, 30 °C, 60 °C und 80 °C durchgeführt. Der Betriebsdruck wird von 1100 hPa in Schritten von 50 hPa erhöht.

Kriterien für einen erfolgten Zünddurchschlag Ein Zünddurchschlag gilt als erfolgt, wenn sich nach der Initiierung der Verbrennungsreaktion durch einen Zündfunken in der Eingangsmesskammer ein Druckanstieg und ein Ansprechen der optischen Messeinrichtung in der Ausgangskammer feststellen lässt. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass eine Ausbreitung der Verbrennungsreaktion durch das Flussfeld der Separatorplatte nicht verhindert wurde.

Ermittlung der Zünddurchschlagshäufigkeit Für jede mögliche Parameterpaarung bezüglich des Betriebsdruckes und der Gemischtemperatur werden für ruhendes als auch strömendes Gemisch 10 Zünddurchschlagsversuche vollzogen. Unter der Gemischtemperatur ist gleichzeitig die Temperatur des Testobjektes zu verstehen, da die Aufheizung durch die Monopolarplatte bewerkstelligt wird. Die Häufigkeit der Zünddurchschläge errechnet sich aus

$$H_D = \frac{n}{m} \quad (7.2)$$

¹ Typ EFC25-02SP der Firma Electrochem Inc.

Ermittlung des maximalen Explosionsdruckes Zur Einschätzung der Explosionsauswirkungen ist die Kenntnis der zu erwartenden Explosionsdrücke von Bedeutung. Aus diesem Grund wird bei jeder Zündung in der Eingangskammer der maximale Explosionsdruck in der Ausgangskammer bei Zünddurchschlag aufgenommen. Der arithmetische Mittelwert der maximalen Explosionsdrücke ergibt sich aus

$$\bar{p}_{ex} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_{ex(i)} \quad (7.3)$$

Ermittlung der Reaktionsausbreitungsgeschwindigkeit Eine weitere Größe, welche zur Einschätzung der Explosionsauswirkungen herangezogen werden kann, ist die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsanordnung. Die Geschwindigkeit lässt Rückschlüsse auf die Art der Explosion zu. Grundsätzlich entwickeln deflagrative Verbrennungsvorgänge in der Regel einen geringeren Explosionsdruck innerhalb einer Einhausung als detonative.

Für die Ermittlung der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit wurde die mittlere Weglänge l unter Einbeziehung der Abmessungen der Versuchsanordnung ermittelt, welche die Flammenfront von dem optischen Eingangssensor bis zum Sensor der Ausgangsmesskammer zurücklegt. Die Zeit zwischen dem Ansprechen der optischen Sensoren kann durch Auswertung der Oszillogramme ermittelt werden. Mit dem arithmetischen Mittelwert aus den gemessenen Durchlaufzeiten \bar{t}_{DL} bei Zünddurchschlag ergibt sich aus Formel (7.4) die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit \bar{v}_{FF} .

$$\bar{v}_{FF} = \frac{l_m}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{DL(i)}} = \frac{l_m}{\bar{t}_{DL}} \quad (7.4)$$

7.1.2.3 Ergebnisse

Zündhäufigkeiten bei ruhendem Gemisch Bei einem Betriebsdruck von 1100 hPa wurden unabhängig von der Temperatur keine Zünddurchschläge durch die Versuchsanordnung beobachtet. Für Drücke zwischen 1150 hPa und 1200 hPa ist ein Einfluss der Temperatur durch eine Verringerung der Anzahl von Durchschlägen erkennbar. Für den betrachteten Bereich wirken sich höhere Temperaturen negativ auf die Zünddurchschlagsfähigkeit des Gemisches aus. Ab einem Betriebsdruck von 1250 hPa beträgt die Durchschlagshäufigkeit

unabhängig von der Temperatur „1“. Dies lässt vermuten, dass ab diesem Wert der Druck gegenüber der Temperatur die dominante Größe ist. Auf die Durchführung weiterer Messreihen mit höheren Betriebsdrücken wird verzichtet, da diesbezüglich mit keiner Änderung der Durchschlagshäufigkeit gerechnet wird.

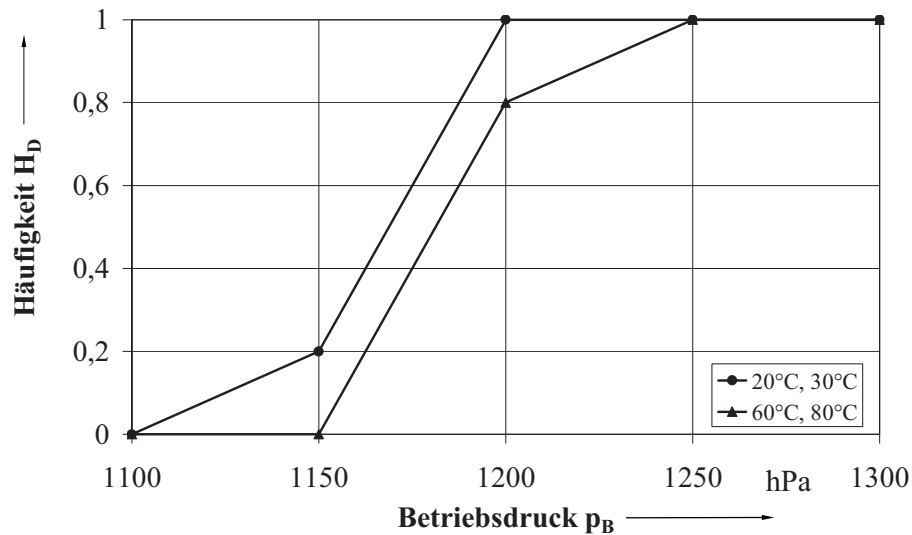


Abb. 7-3: Zünddurchschlagshäufigkeiten bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.

Zündhäufigkeiten bei strömendem Gemisch

Abb. 7-4 fasst die Messergebnisse für

die Durchschlagshäufigkeit unter strömendem Gemisch zusammen.

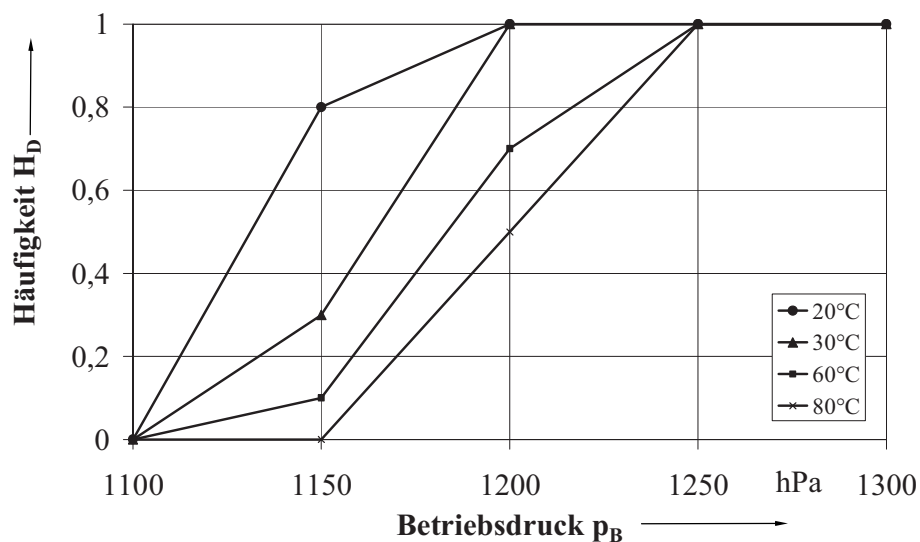


Abb. 7-4: Zünddurchschlagshäufigkeiten bei strömendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.

Es zeigt sich gegenüber der Versuchsreihe mit ruhendem Gemisch keine Änderung des tendenziellen Kurvenverlaufes. Mit steigendem Betriebsdruck ist ein Anstieg der Durchschlagshäufigkeit zu beobachten. Die Abnahme der Durchschlagshäufigkeit bei Zunahme der Gemischtemperatur zeigt sich in dieser Messreihe deutlicher. Auch bei strömendem Gemisch ist ab einem Betriebsdruck von 1250 hPa eine Durchschlagshäufigkeit von „1“ unabhängig von der Temperatur des Gemisches zu beobachten.

Abschließend kann resümiert werden, dass unabhängig von der Gemischtemperatur, oder einem strömenden oder ruhenden Testgemisch in diesem Versuchsaufbau ab einem Betriebsdruck von 1250 hPa mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ein Zünddurchschlag erfolgt.

Maximaler Explosionsdruck bei ruhendem Gemisch Es wird der maximale Explosionsdruck bei Zünddurchschlag in Abhängigkeit des Betriebsdruckes und der Temperatur ausgewertet. Der Explosionsdruck wird durch den Verbrennungsvorgang des Gasgemisches in der Messkammer dominiert, da diese Anordnung das größte freie Volumen darstellt. In diesen Strukturen ist eine ungehinderte Ausbreitung des Verbrennungsvorganges gewährleistet. Für freie Volumina ist der Explosionsdruck hinsichtlich von Wasserstoff/Luft-Gemischen weitgehend unabhängig von den Ausmaßen des Volumens [Brandes2003], [PTB2008]. In der Praxis könnten ähnliche Volumina durch die Gasverteilkkanäle innerhalb eines Brennstoffzellenblocks bereitgestellt werden.

Die Messreihenauswertung des maximalen Explosionsdruckes verdeutlicht Abb. 7-5. Die arithmetischen Mittelwerte des maximalen Explosionsdruckes liegen in einem Bereich zwischen 1,06 MPa und 1,26 MPa. Damit sind die Drücke unter atmosphärischen Bedingungen höher als der sicherheitstechnische Kennwert von 0,83 MPa, was auf die Verwendung der unterschiedlichen Versuchsanordnungen zurückzuführen ist. Der höchste ermittelte Betrag des maximalen Explosionsdruckes tritt bei einem Betriebsdruck von 1300 hPa und einer Temperatur von 20 °C mit 1,29 MPa auf.

Mit steigender Temperatur ist von einem Sinken des Explosionsdruckes auszugehen. Der Grund ist die konstante Verbrennungstemperatur von Wasserstoff/Luft-Gemischen. Die Temperaturerhöhung fällt bei höheren Betriebstemperaturen geringer aus, was die Ausdehnung des Volumens und damit den auftretenden Druck verkleinert.

In [Steen2000] ist bei einer Temperatur von 80 °C eine Verringerung des maximalen Explosionsdruckes auf ca. 0,6 MPa ersichtlich, was einer Abnahme von ca. 25% gegenüber der Normaltemperatur entspricht. In dieser Versuchsreihe ist ein Einfluss der Temperatur auf den Druck kaum erkennbar. Änderungen in der Größenordnung der Werte von [Steen2000] können nicht festgestellt werden. Der Einfluss dürfte hinsichtlich der Einschätzung von Explosionsauswirkungen für diesen Temperaturbereich nicht von praxisrelevanter Bedeutung sein.

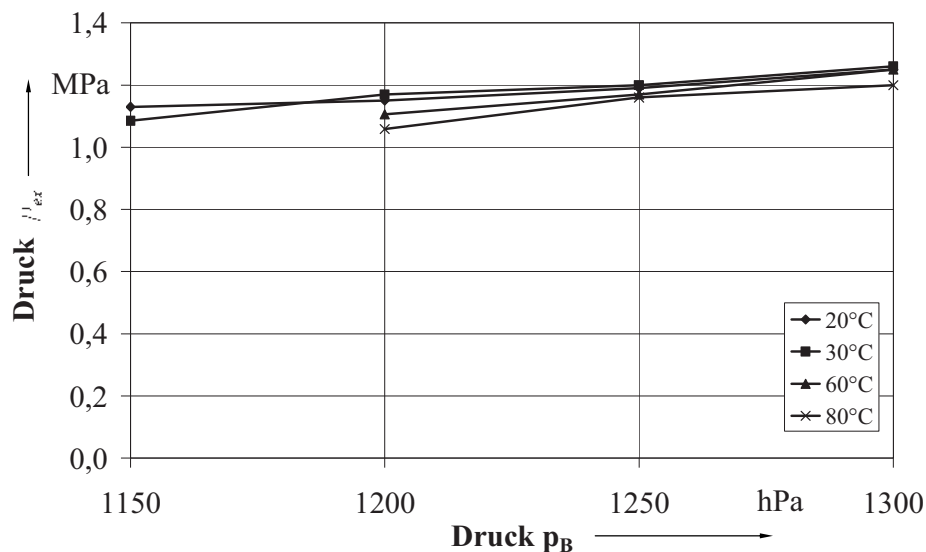


Abb. 7-5: Mittelwerte der maximalen Explosionsdrücke bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.

Zur Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit vom Anfangsdruck, wird die Studie [Schrö2000] herangezogen. Hier wurde der Einfluss des Betriebsdruckes auf den maximalen Explosionsdruck von Wasserstoff/Luft-Gemischen unter Variation der Wasserstoffkonzentration untersucht. Um die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit [Schrö2000] vergleichen zu können, ist die Einführung des Explosionsdruckverhältnisses

$$\tau_p = \frac{p_{ex}}{p_B} \quad (7.5)$$

notwendig. Der Studie ist zu entnehmen, dass bei zunehmendem Betriebsdruck grundsätzlich mit einem Anstieg des maximalen Explosionsdruckes zu rechnen ist. Unter Druckvariation von 1000 hPa bis 3 MPa ist das Druckverhältnis für eine Wasserstoffkonzentration von 27,5 Vol% in Luft mit Werten zwischen ca. 7 und 8 nahezu konstant. Es kann in erster

Näherung innerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Druckbereiches bis 1300 hPa demnach von einem Explosionsdruck ausgegangen werden, welcher dem 7,5-fachen des jeweiligen Betriebsdruckes entspricht.

In dieser Versuchsreihe ergeben sich etwas höhere Druckverhältnisse mit Werten zwischen 9 und 10. Das Druckverhältnis wird durch die Abweichung von den Normbedingungen folglich nicht entscheidend beeinflusst. Die Diskrepanz zu den Ergebnissen aus [Schrö2005] ist nicht von praxisrelevanter Bedeutung und könnte auf die Nutzung unterschiedlicher Versuchsanordnungen zurückgeführt werden. Ferner ist die Bandbreite des untersuchten Druckbereiches sehr klein, was tendenzielle Aussagen zu Druckverläufen erschwert.

Maximaler Explosionsdruck bei strömendem Gemisch Die Untersuchungen ergaben keine nennenswerten Änderungen bezüglich des Kurvenverlaufes unter den Bedingungen eines strömenden Gemisches. Der Explosionsdruck steigt mit der Erhöhung des Betriebsdruckes, wobei die Größenordnungen der ermittelten Werte denen der vorigen Versuchsreihe unter ruhendem Gemisch entsprechen. Die Gemischströmung scheint den maximalen Explosionsdruck nicht zu beeinflussen.

Geschwindigkeit der Flammenfront bei ruhendem Gemisch Dargestellt wird der Mittelwert der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Flammenfront bei Zünddurchschlag für die jeweilige Parameterpaarung. Die Messungen ergeben Geschwindigkeitsmittelwerte innerhalb der Grenzen zwischen 270 m/s und 590 m/s (vgl. Abb. 7-6).

Insgesamt werden in der Versuchsreihe 120 Zünddurchschläge beobachtet. Es ergeben sich 2 Zünddurchschläge für eine Gemischtemperatur von 20 °C und einem Betriebsdruck von 1150 hPa, deren Reaktionsausbreitungsgeschwindigkeit unterhalb der Schallgeschwindigkeit liegt. Wird der Wert einer der Prozessparameter erhöht, laufen die Verbrennungsvorgänge bei Zünddurchschlag stets detonativ ab. Für diesen Fall liegen die ermittelten Ausbreitungsgeschwindigkeiten oberhalb von 450 m/s und sind damit höher als die Schallgeschwindigkeit in Luft.

Mit zunehmendem Betriebsdruck scheint der Einfluss der Temperatur nicht mehr dominierend zu sein, da die Geschwindigkeitswerte bei Temperaturänderung kaum variieren. Für eine weitere vertiefende Diskussion hinsichtlich der Abhängigkeiten sind die Daten aus dieser Versuchsreihe nicht ausreichend.

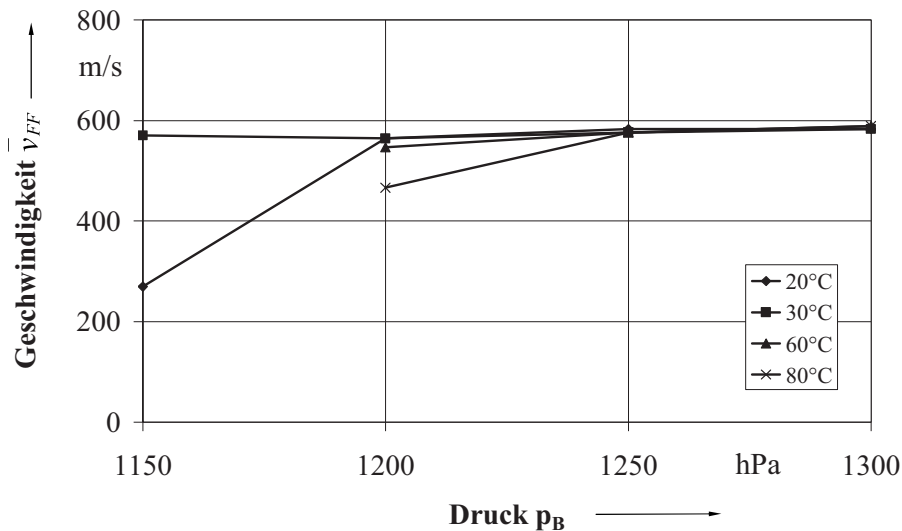


Abb. 7-6: Arithmetischer Mittelwert der Flammenfrontgeschwindigkeit bei ruhendem Gemisch in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Variation des Parameters Gemischtemperatur.

Geschwindigkeit der Flammenfront bei strömendem Gemisch Die ermittelten Geschwindigkeiten bei strömendem Gemisch liegen für den jeweiligen Betriebsdruck in der Größenordnung der Versuchsreihe unter ruhendem Gemisch. Von 124 beobachteten Zünddurchschlägen liegt nur ein Messwert mit ca. 260 m/s knapp unterhalb der Detonationsgrenze.

Bezüglich der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit kann resümiert werden, dass über 98% der Verbrennungsprozesse bei Zünddurchschlag in der Konstellation dieses Versuchsaufbaus detonativ ablaufen. Dies könnte durch das Auftreten einer Vorkompression des unverbrannten Gemisches innerhalb der Flussfelder durch die auftretenden Explosionsdrücke in der Eingangsmesskammer bei der Initialzündung des Gemisches erklärt werden. Ein Einfluss auf die Reaktionsausbreitungsgeschwindigkeit unter strömendem Testgas kann nicht festgestellt werden.

7.1.3 Fremdzündung innerhalb der Flussfelder

7.1.3.1 Versuchsaufbau

Bei den Untersuchungen in Abschnitt 7.1.2 erfolgt die Zündung von Außen in die Flusskanäle hinein. Durch diese Versuchsreihe soll geklärt werden, ob die Ausbreitung einer Verbrennungsreaktion aus den Flussfeldern heraus in die Messkammern möglich ist. Dazu wird der Versuchsaufbau aus Abschnitt 7.1.2 verwendet. Bis auf eine Modifizierung des Testobjektes bleibt er unverändert.

Um Zündquellen (ZQ) innerhalb der Brennstoffzelle zu simulieren, werden in die Acrylglasplatte fünf Zündelektroden in Form angespitzter Messingschrauben eingebaut. Als Gegenelektrode dient die elektrisch leitfähige Monopolarplatte, zu der ein Abstand von ca. 2 mm besteht. Aus der Skizze im Anhang auf Seite 182 sind die Orte der Zündquellen ersichtlich.

7.1.3.2 Versuchsdurchführung

Allgemeine Vorgehensweise Der Versuchsablauf entspricht der in Abschnitt 7.1.2.2 beschriebenen Vorgehensweise. Bei diesen Untersuchungen wird aufgrund der Ergebnisse aus Abschnitt 7.1.2.3 auf die Durchführung von Versuchsreihen unter Variation der Gemischttemperatur und eine Betrachtung unter strömendem Testgemisch verzichtet¹. Die Brenngaskonzentration von 27,5Vol% sowie der Gemischmassenstrom bleiben unverändert. Der Betriebsdruck wird ab einem Startwert von 1100 hPa mit einer Schrittweite von 100 hPa erhöht. Es wird für jeden Ort einer Zündquelle eine Versuchsreihe unter Variation des Druckes durchgeführt, wobei die Zünddurchschlagshäufigkeit in die Eingangs- und Ausgangsmesskammer ermittelt wird.

Für die Ermittlung der maximalen Explosionsdrücke sowie der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit werden die Aufnahmen der Oszillogramme ausgewertet. Zur Berechnung der mittleren Geschwindigkeit \bar{v}_{FF} nach (7.3) sind im Vorfeld die Weglängen von dem jeweiligen Ort der Zündelektrode bis zur Messkammer bestimmt worden.

7.1.3.3 Ergebnisse

Zünddurchschlagshäufigkeiten Für Betriebsdrücke von 1200 hPa bis 1900 hPa² liefern die Zündversuche die gleichen Ergebnisse (vgl. Tab. 7-1). In diesem Druckbereich ergeben sich jeweils Zünddurchschlagshäufigkeiten von „0“ oder „1“. Wird am Ort der Zündquelle ZQ 1 und ZQ 2 gezündet, breitet sich die Flamme stets bis zur Eingangskammer aus, gelangt aber nicht bis zur Ausgangsmesskammer. Für die Zündquellenorte ZQ 4 und ZQ 5, schlägt die explosionsartige Verbrennung nur bis in die Ausgangskammer durch. Wird eine Zündung durch ZQ 3 initiiert, welche in der Mitte der Flussfeldes liegt, breitet sich die Flamme stets bis in die Eingangs- und Ausgangsmesskammer aus. Dabei werden jeweils

¹ Einzelne Stichproben unter erhöhter Temperatur und strömendem Gemisch zeigten keine Änderung der Ergebnisse. Als Gemischttemperaturwert kann die Raumtemperatur von ca. 20°C angenommen werden.

² Der obere Wert des Druckes wird hier durch technisch bedingte Grenzen bezüglich der Dichtheit des Testobjektes bestimmt.

Zündhäufigkeiten mit dem Höchstwert von „1“ ermittelt. In dem Zündverhalten spiegelt sich deutlich die Nähe des Ortes der Zündquelle zur jeweiligen Messkammer wieder. Die Zünddurchschlagsprozesse dieser Versuchsanordnung scheinen unabhängig vom Betriebsdruck zu sein. Einzig die Messreihe bei einem Betriebsdruck von 1100 hPa weicht mit einer Häufigkeit von 0,6 bei Zündung am Ort der Zündquelle ZQ 3 und Durchschlag in die Eingangskammer ab. Hier könnte sich ein Einfluss niedriger Drücke auf die Zünddurchschlagshäufigkeit innerhalb der Test-Anordnung analog zu Abschnitt 7.1.2 zeigen.

	Druck in hPa	1100		≥ 1200	
	Messkammer	E	A	E	A
Ort der Zündquelle	ZQ 1	1	0	1	0
	ZQ 2	1	0	1	0
	ZQ 3	0,6	1	1	1
	ZQ 4	0	1	0	1
	ZQ 5	0	1	0	1

Tab. 7-1: Zünddurchschlagshäufigkeit in die Eingangs- oder Ausgangsmesskammer (E oder A) in Abhängigkeit des Betriebsdruckes und dem Ort der Zündquelle.

Maximaler Explosionsdruck Der Explosionsdruck wird in der Ausgangsmesskammer messtechnisch ermittelt. Aufgrund der Symmetrie der Testanordnung können Werte in der gleichen Größenordnung für die Explosionsdrücke innerhalb der Eingangskammer angenommen werden. Es werden Daten für Betriebsdrücke zwischen 1100 hPa und 1900 hPa ausgewertet. Für die Ermittlung der Mittelwerte finden demnach die maximalen Explosionsdrücke in der Ausgangsmesskammer bei Zündung durch Zündquelle ZQ 3, ZQ 4 und ZQ5 Verwendung. Für jeden Betriebsdruck stehen demzufolge zur Mittelwertbildung 30 Werte zur Verfügung.

Die Auswertung und graphische Aufbereitung der Messergebnisse zeigt Abb. 7-7. Zu jedem Mittelwert ist der Wertebereich durch die Angabe des minimalen und maximalen Explosionsdruckes ersichtlich. Die lineare Approximation des Explosionsdruckverlaufes durch die Trendlinie ergibt einen Steigungsfaktor von ca. 15.

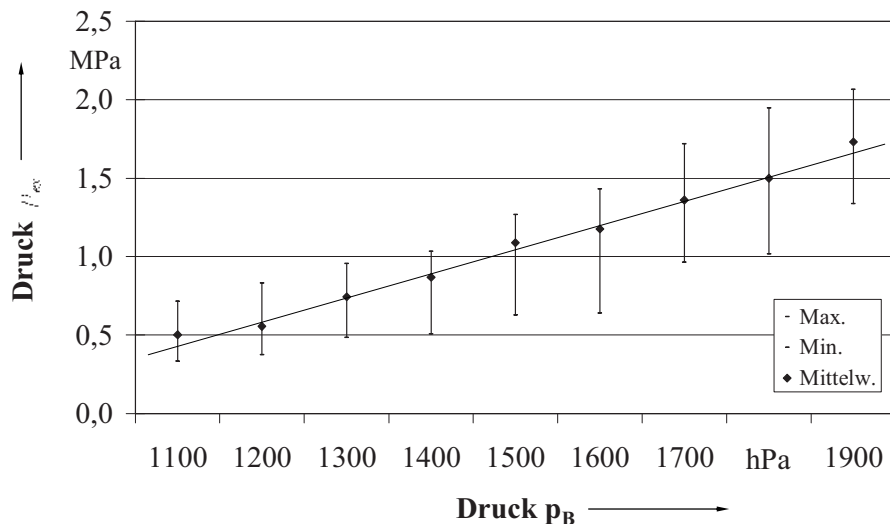


Abb. 7-7: Arithmetische Mittelwerte des maximalen Explosionsdruckes in Abhängigkeit vom Betriebsdruck mit Trendlinie.

Die ermittelten Druckwerte liegen für Drücke bis 1300 hPa unterhalb derer aus Abschnitt 7.1.2. Hier liegt die Vermutung nahe, dass eine Zündung durch Übertragung des Verbrennungsvorganges aus dem Flussfeld in der Messkammer niedrigere Drücke als eine direkte Zündung mittels einer zündeffizienten Elektrodenanordnung generiert. Erst ab einem Betriebsdruck von 1700 hPa übersteigt der Betrag des Explosionsdruckes den Maximalwert aus Abschnitt 7.1.2 und erreicht bei 1900 hPa einen Mittelwert von 1,73 MPa.

Zum Vergleich mit den Werten aus [Schrö2000] werden in Abb. 7-8 die Mittelwerte der Explosionsdruckverhältnisse in Abhängigkeit des Betriebsdruckes unter Verwendung der Daten aus Abb. 7-7 dargestellt. Bis zu einem Betriebsdruck von 1600 hPa sind die Werte unterhalb des von [Schrö2000] ermittelten Verhältnisses von ca. 7,5. Für höhere Betriebsdrücke steigt das Druckverhältnis bis zum Mittelwert von 9,1 bei einem Betriebsdruck von 1900 hPa an. Die Druckverhältnisse aus Abschnitt 7.1.2 werden demnach nicht überschritten.

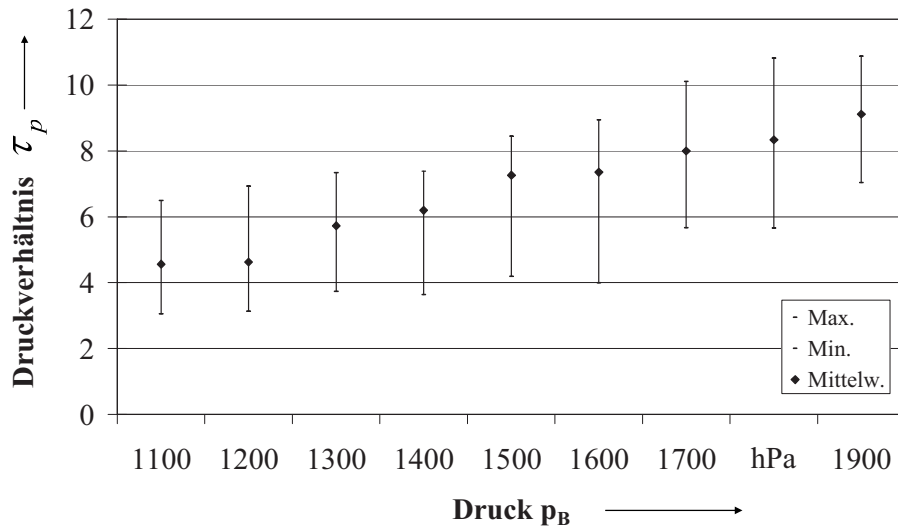


Abb. 7-8: Explosionsdruckverhältnis in Abhängigkeit vom Betriebsdruck.

Geschwindigkeit der Flammenfront Bezüglich der Geschwindigkeiten der Flammenfront zeigen sich im Vergleich zu den Ergebnissen des Abschnitts 7.1.2 bei Zündung innerhalb der Flusskanäle mit Zündquelle ZQ 2 bis ZQ 4 weitaus geringere Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Flammenfront. Eine mögliche Erklärung bietet die ausbleibende Vorkompression des Gemisches innerhalb der Flussfelder. In der Versuchsreihe des Abschnitts 7.1.2 wird das Gemisch durch eine effiziente Zündquelle in Form eines Funkens gezündet. In der Eingangsmesskammer kommt es durch die Druckentwicklung der Explosion zu einer Kompression des unverbrannten Gemisches innerhalb der Flussfelder, welche sich scheinbar begünstigend auf die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit innerhalb der Kanalstruktur auswirkt. Ein Druckanstieg bis in die Ausgangsmesskammer konnte dabei zum Zeitpunkt der Zündung nicht festgestellt werden, was bedeutet, dass sich dieses Volumen nicht innerhalb des Wirkungsbereiches der Vorkompression befindet. Eine derartige Vorkompression bleibt bei einer Zündungsinitiierung innerhalb der Flussfelder aufgrund des geringen Volumens der Kanalstruktur aus.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Verbrennungsreaktion in die Eingangsmesskammer in Abhängigkeit des Betriebsdruckes wird exemplarisch für eine Zündung mit ZQ 2 gezeigt (vgl. Abb. 7-9). Die Versuchsreihen für Zündungen am Zündquellenort ZQ 3 und ZQ 4 zeigen ähnliche Messwerte. Im Gegensatz zu Abschnitt 7.1.2 ist ein stetiger Anstieg der Geschwindigkeit mit Erhöhung des Betriebsdruckes erkennbar.

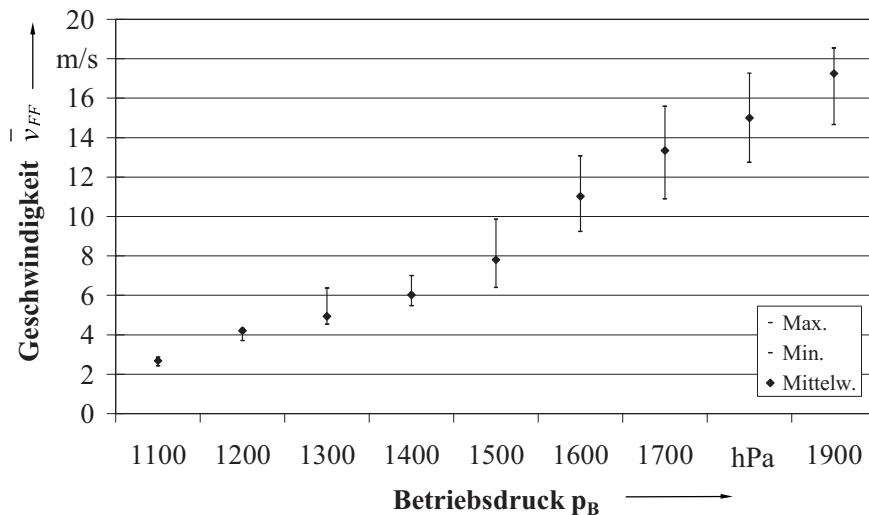


Abb. 7-9: Flammenfrontgeschwindigkeit bei Zünddurchschlag in die Eingangsmesskammer unter Verwendung der Zündquelle ZQ 2 in Abhängigkeit des Betriebsdruckes.

In dem Diagramm ist eine Steigung bei Annahme eines linearen Geschwindigkeitsanstiegs des Wertes 10 auszumachen. Die gemessenen Absolutwerte der Geschwindigkeiten bewegen sich dabei innerhalb der Grenzen zwischen 3 m/s und 23 m/s. Die Verbrennungsvorgänge innerhalb der Flusskanäle laufen demnach eindeutig deflagrativ ab.

Für Versuchsreihen mit Zündung durch Zündquelle ZQ 1 und ZQ 5 ergeben sich höhere Geschwindigkeiten der Flammenfront. Die Absolutwerte aus beiden Messreihen weisen eine stärkere Streuung auf und bewegen sich zwischen 78 m/s und 257 m/s.

Ein Anstieg der Geschwindigkeit mit Zunahme des Betriebsdruckes ist nicht mehr eindeutig erkennbar. Die Zündquellen ZQ 1 und ZQ 5 befinden sich am Anfang bzw. am Ende der Flussfelder und sind im Vergleich zu den anderen Zündorten der jeweiligen Messkammer am nächsten. Hier stößt die Methode der Oszillogrammauswertung aufgrund der kurzen Laufzeiten zwischen Zündung und Verbrennungsdetektion an ihre Grenzen. Eine Zunahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit um mindestens das 10-fache gegenüber den Zündquellenorten ZQ 2 bis ZQ 4 ist jedoch eindeutig feststellbar. Dies könnte sich in der Hemmung der Ausbreitung des Verbrennungsvorganges innerhalb der Flusskanäle durch die Kühlwirkung der Kanalwandungen begründen, welche in der Medienleitungsführung zur Messkammer nicht auftritt.

7.1.4 Sicherheitstechnische Verwertung der Ergebnisse

Die verwendeten Flussfeldstrukturen der Separatorplatten stellen für die Bedingungen während des Brennstoffzellenbetriebes keine wirksame Sicherung gegen Zünddurchschlag dar. Das Ausmaß der Ausbreitung einer Verbrennungsreaktion ist maßgeblich vom Ort der Zündquelle abhängig. Parameter wie Betriebsdruck und -temperatur spielen nur eine untergeordnete Rolle. Bei Annahme eines explosionsfähigen Gemisches sowie einer wirksamen Zündquelle innerhalb der Brennstoffzelle ist eine Explosionsausbreitung in den Gasverteiler- oder den Gassammelraum oder in beide Räume möglich. Damit ein Zünddurchschlag durch die äußere Umschließung der Brennstoffzelle erfolgt, ist demnach die explosionsartige Verbrennung des gesamten Gemisches innerhalb des bereitgestellten Volumens eines Brennstoffzellenblocks nicht notwendig. Die Ausführung von zünddurchschlagssicheren Flussfeldern stellt demzufolge keinen sinnvollen Lösungsansatz dar, die inhärente Sicherheit eines Blocks zu erhöhen.

Aus den Beträgen der Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit lassen sich keine wesentlichen Erkenntnisse hinsichtlich einer sicherheitstechnischen Beurteilung ableiten, da bei diesem Versuchsaufbau kein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit von Verbrennungsvorgängen innerhalb der Flussfelder und dem Explosionsdruck festgestellt werden konnte.

Hinsichtlich einer sicherheitstechnischen Beurteilung ist davon auszugehen, dass bei dem Stattfinden einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion innerhalb des bereitgestellten Volumens des Gassammlers oder -verteilers ein Zünddurchschlag durch die Brennstoffzellenumschließung nach Außen erfolgt, der eine wirksame Zündquelle für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre darstellt.

7.2 Untersuchungen an Brennstoffzellenversuchsarrangements

7.2.1 Motivation

Mit Bezug auf den Abschnitt 6.2.5 soll hinsichtlich der Zündquellen „Flammen und heiße Gase“ bzw. „heiße Oberflächen“ die Möglichkeit des Auftretens von explosionsartigen Verbrennungsreaktionen sowie Hot-Spots untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der Entzündbarkeit eines Wasserstoff/Luft-Gemisches innerhalb einer Brennstoffzelle während des Betriebes zu untersuchen. Parameter wie Feuchte und Sauerstoffkonzentration von brennbaren Gasgemischen beeinflussen die Entzündungseigenschaften. Verschiedene Fehlerszenarien werden nachgestellt, um das Erreichen kritischer Zustände zu

provozieren. Dabei steht im Wesentlichen die Untersuchung des Temperaturverhaltens der Testanordnung im Fokus.

Bezüglich der Diagnostik von Membran-Elektroden-Einheiten wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Brennstoffzelle herangezogen. Der messtechnische Aufwand ist gegenüber anderen diagnostischen Verfahren wie beispielsweise der Impedanzspektroskopie geringer. In dieser Arbeit steht im Gegensatz zu Untersuchungen zum Zwecke der Modellierung, Effizienzverbesserung oder Alterungsbeständigkeit der Zellen die sicherheitstechnische Charakterisierung im Vordergrund. Die Aussagekraft einer Spannungs- Stromkurve hinsichtlich des Zustandes einer Brennstoffzelle wird diesbezüglich als ausreichend angesehen. Der Betrag der Leerlaufspannung gibt beispielsweise über die Güte der Gasseparation innerhalb einer Zelle Auskunft. Das Übertreten von Reaktanden durch Membran- oder Dichtungsschäden auf die Gegenseite hat eine Mischpotentialbildung zur Folge, was zu einem Absinken der Ruhespannung führt [And2002]. Bezüglich dieses Parameters ist eine *in-situ*-Messung während des Betriebes möglich. Es ist zu untersuchen, ob sich diese Größe als ein Diagnoseparameter hinsichtlich einer frühzeitigen Erkennung sicherheitskritischer Zustände eignet. Für eine Einschätzung hinsichtlich der Eignung als Diagnoseparameter ist die Kenntnis des Betrages des Spannungsverlustes für den Fall eines Brenngasübertrittes von Bedeutung.

7.2.2 Versuchsanlage Brennstoffzelle

Herausforderung Um Brennstoffzellentestanordnungen zu untersuchen, gilt es zu Anfang einen geeigneten Teststand zu entwickeln. Die Brennstoffzelle stellt im Gegensatz zu beispielsweise Zündversuchen in einem Autoklaven erhöhte Anforderungen an die Anlage, da zahlreiche Prozessgrößen wie Temperatur, Druck und Volumenstrom für den Betrieb in einem bestimmten Nennbereich gehalten werden müssen. Zur Simulation eines internen Gasübertrittes, muss der Teststand in der Lage sein, ein Wasserstoff/Luftgemisch beliebiger Konzentration unter variablen Massenströmen bereitzustellen. Des Weiteren sind Sicherheitseinrichtungen zu integrieren, um Versuche unter strömendem Gemisch zu ermöglichen.

Überblick zum Aufbau Anhand der Skizze in Abb. 7-10 soll der Aufbau der Versuchsanlage erläutert werden. Die Steuerung der Anlage übernimmt eine Speicher-Programmierbare-Steuerung. Über eine Ventilmatrix werden entsprechend des vom Bediener gewählten Versuchsprogramms die Magnetventile geschaltet, um den Medienfluss zu ermöglichen.

Durch Einstellung der Massenströme an der Bedienungseinheit der Gasmischeinrichtung können Gemischströme in einem beliebigen Konzentrationsbereich erzeugt werden. Alternativ bietet eine Kommunikationsschnittstelle der Gasmischeinrichtung die Möglichkeit die Massenstromregleinheiten mit einem Rechner zu steuern. Die Prüfung der Gemischzusammensetzung erfolgt analog zu Abschnitt 7.1.2.1.

Über einen Parallelzweig ist die zusätzliche Versorgung der Testanordnung mit reinem Wasserstoff oder reiner Luft möglich. Um den Betriebsdruck für die Testanordnungen bereitzustellen, sind an den Medienausgängen Vordruckregler installiert. Der Aufbau bietet die Möglichkeit die Gemischzusammensetzung analog zu Abschnitt 7.1.2 durch Messung des Sauerstoffanteils zu prüfen. Detaillierte Informationen liefert das R&I-Fließbild im Anhang auf Seite 183.

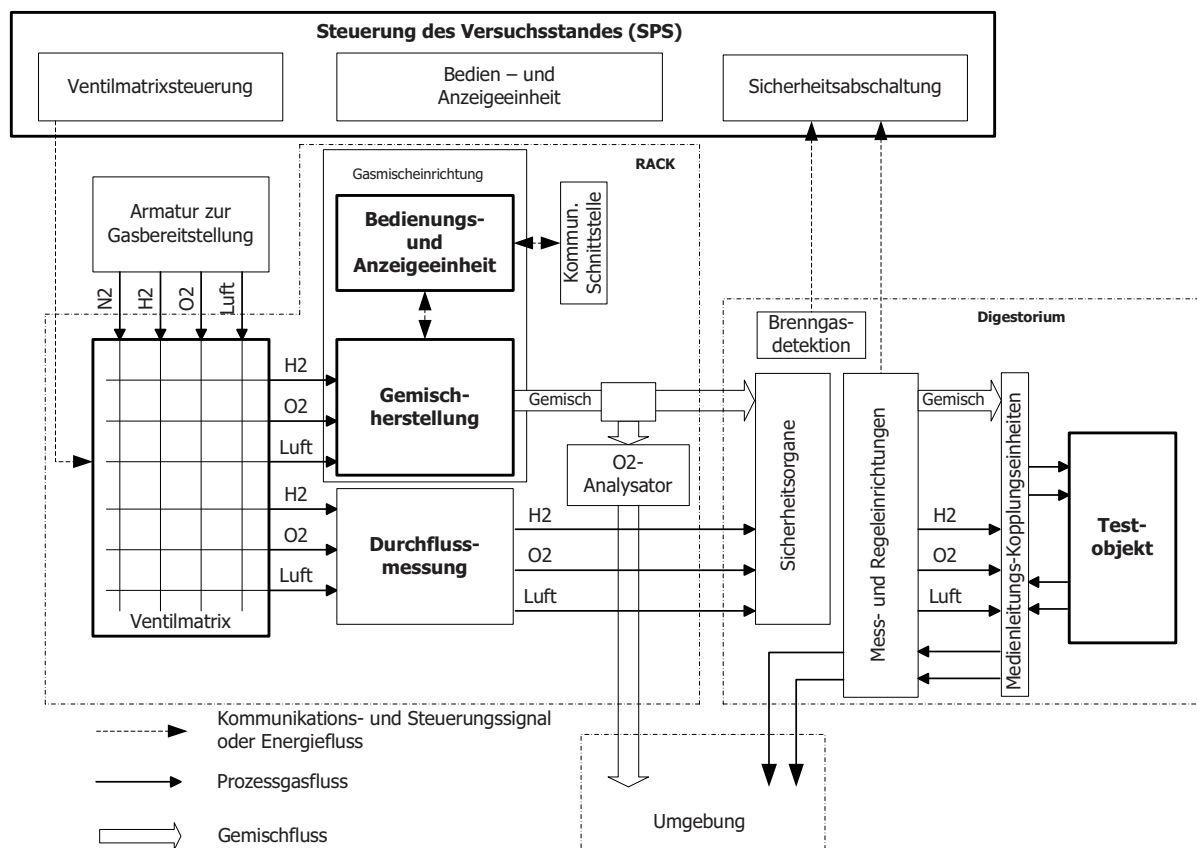


Abb. 7-10: Übersichtsskizze des Versuchsstandes zur Untersuchung von Brennstoffzellen-Testobjekten.

Sicherheitseinrichtungen Sämtliche Teile der Anlage einschließlich des Versuchsobjektes, welche brennbare Gase führen, können zu Inertisierungszwecken mit Stickstoff gespült werden. Sicherheitseinrichtungen wie Zünddurchschlagssicherungen und Rückschlagventile verhindern die Explosionsausbreitung in Richtung der Gasspeicher und schüt-

zen die Regelventile der Gasmischeinrichtung. Das Restgas aus dem Testobjekt wird durch eine Medienleitung sicher in die Umgebung abgeführt.

Bei den Versuchen ist mit dem Auftreten explosionsfähiger Atmosphären durch Leckagen der Testanordnung zu rechnen. Die Nutzung eines druckfesten Autoklaven, in dem die Testobjekte untersucht werden, erscheint als wenig praktikabel und zu aufwendig. In dem Konzept dieser Versuchsanlage werden brennbare Gase mit Hilfe einer Absaugeinrichtung mit einem Vielfachen des Volumenstromes der zu erwartenden Quellstärke aus dem Versuchsraum des Digestoriums befördert. Die ständige Verdünnung soll eine Brenngaskonzentration unterhalb der unteren Explosionsgrenze gewährleisten. Als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme ist eine Brenngaskonzentrationsüberwachungseinrichtung integriert. Der Wasserstoffsensord befindet sich innerhalb des Digestoriums am Ort der Absaugung in Deckennähe. Durch einen akustischen und optischen Alarm werden unzulässige Brenngaskonzentrationen gemeldet. Zeitgleich kann optional die Brenngasversorgung über elektromagnetische Sicherheitsabsperroorgane geschlossen werden.

7.2.3 Zündversuche innerhalb der Brennstoffzelle

7.2.3.1 Versuchsaufbau

Testobjekt Die Untersuchungen werden an kommerzialisierten Einzel-Zellen¹ der Firma Electrochem Inc. durchgeführt. Die aktive Zellfläche beträgt ca. 25 cm², bei der Inhomogenitäten bezüglich der Eduktkonzentration oder der Stromdichte weniger zu Tage treten als bei großen Flächen von beispielsweise 100 cm², was die Reproduzierbarkeit der Messungen begünstigt [And2002]. Innerhalb der Einzel-Zelle wird eine Standard MEA des Herstellers eingesetzt, welche ein Elektrolytmaterial der Firma DuPontTM verwendet² (vgl. Abb. im Anhang S. 184). Die Katalysatorbeladung mit Platin beträgt auf der Anoden- und Kathodenseite 1 mg/cm². Als Gasdiffusionsschicht dient jeweils eine Lage aus Kohlenstoffpapier³. Auf die verbauten Separatorplatten wurde bereits in Abschnitt 7.1.2.1 eingegangen, wobei der Gasfluss der Reaktanden einer assemblierten Zelleinheit durch die Lage der Flussfelder zueinander nach dem Gegenstromprinzip erfolgt. Das Dichtungskonzept besteht aus zwei Silikonrahmen, die jeweils zwischen der Monopolarplatte und der Membran-Elektroden-Einheit positioniert werden.

¹ Typ EFC25-02SP.

² Nafion[®] 115 (engl.: *perfluorosulfonic acid polymer - PFSA*).

³ Kohlenstoff-Faserpapier der Firma TorayTM, Typ TGP-H

Die Einzel-Zellanordnung ist nicht in der Lage, ihre Betriebstemperatur selbständig zu erreichen. Die Wärmeabgabe an die Umgebung über Wärmeleitungsprozesse ist größer als die erzeugte Abwärme des gesamten elektrochemischen Prozesses. An den zwei Stromabnehmerplatten¹, welche gleichzeitig die Funktion der Spannplatten übernehmen, ist aus diesem Grund jeweils eine Heizmatte mit einer Leistung von je 60 W aufgebracht. Die Temperaturregelung erfolgt gemäß des Abschnittes 7.1.2.1.



Abb. 7-11: Assemblierte Einzel-Brennstoffzelle der Firma Electrochem Inc. Typ EFC25-02SP.

Fremdzündung durch Zündelektroden Um im Innern der Brennstoffzelle eine wirksame Zündquelle zu simulieren, werden innerhalb des Kathodenflussfeldes drei Zündelektroden integriert. Sie bestehen aus einem temperaturstabilen teflonummantelten Draht mit einem Durchmesser von 0,18 mm aus einer Nickel-Aluminium Legierung. In die Separatorplatte wurden zusätzliche Kanäle zur Aufnahme der Zuleitung eingefräst. Es besteht die Möglichkeit, am Anfang, in der Mitte und am Ende des Flussfeldes einen Zündimpuls mittels des Hochspannungsgenerators auszulösen (vgl. Tab. 7-2). Die genaue Position der Zündquellen ist der Skizze des Anhangs auf Seite 185 zu entnehmen.

Bezeichnung	Ort
ZQ _A	Anfang des Flussfeldes
ZQ _M	Mitte des Flussfeldes
ZQ _E	Ende des Flussfeldes

Tab. 7-2: Bezeichnungen und Orte der Zündquellen innerhalb des Kathodenflussfeldes der Brennstoffzelle.

¹ Material: Kupfer mit vergoldeter Oberfläche.

Voruntersuchungen hinsichtlich der Entzündungseffizienz der Elektroden ergaben bei einer Gemischzusammensetzung von 11 Vol% Wasserstoff in Luft bei 10 durchgeführten Zündversuchen eine Zündhäufigkeit von „1“ bei allen Zündorten. Mit abnehmender Wasserstoffkonzentration sinkt die Zündhäufigkeit, bis bei einem Wert von 8 Vol% keine Zündung festgestellt werden kann. Dies ist durch den Anstieg der zur Entzündung notwendigen Energie zu begründen (vgl. Diagramm im Anhang S. 189). Da die an den Zündelektroden ermittelte Funkenenergie ca. 25 mJ beträgt, ist die Initiierung einer Zündung im ausgeprägt mageren Bereich nicht möglich. Für die Abschätzung der Zündgefahr ist die Untersuchung in diesem Konzentrationsbereich jedoch nicht notwendig, da sie nicht die bei sicherheitstechnischen Untersuchungen übliche „worst-case“-Bedingung darstellt, welche in der Regel im Bereich von stöchiometrischen Gemischkonzentration auftritt.

Zur Durchführung der Versuchsreihen zur Untersuchung der Entzündbarkeit von Wasserstoff/Luft-Gemischen innerhalb der Brennstoffzelle unter Betriebsbedingungen wird aus diesem Grund die Einleitung von Testgemisch ab einer Konzentration von 11 Vol% als sinnvoll erachtet.

Zündquelle	Konzentration φ_{H_2}			
	8%	9%	10%	11%
ZQ _A	0	0	0,2	1
ZQ _M	0	0,3	0,8	1
ZQ _E	0	0,5	0,9	1

Tab. 7-3: Zündhäufigkeit in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration bei Fremdzündung an verschiedenen Orten des Flussfeldes.

Versuchsaufbau An dieser Stelle soll genauer auf den Versuchsaufbau zur Untersuchung von Brennstoffzellen eingegangen werden (vgl. Abb. 7-12). Das Testobjekt kann je nach Bedarf des Versuchsprogramms über die Medienleitungs-Kopplungseinheit¹ mit der Gasmischanlage verbunden werden. Unmittelbar vor dem Eingang und dem Ausgang des Kathodenraumes sind analog zu Abschnitt 7.1.2.1 Messkammern zur Explosionsdetektion positioniert, deren Sensordaten mit einem Speicheroszilloskop aufgenommen werden.

¹ Schnellkupplungen der Firma Swagelok

Zur elektrischen Belastung der Brennstoffzelle dient eine elektronische Last¹. Ein Multifunktionsmessgerät² nimmt die Anoden- und Kathodentemperatur durch in Bohrungen der Monopolarplatte eingelassene Thermoelemente³ auf. Über einen weiteren Kanal wird die Brennstoffzellenspannung ermittelt.

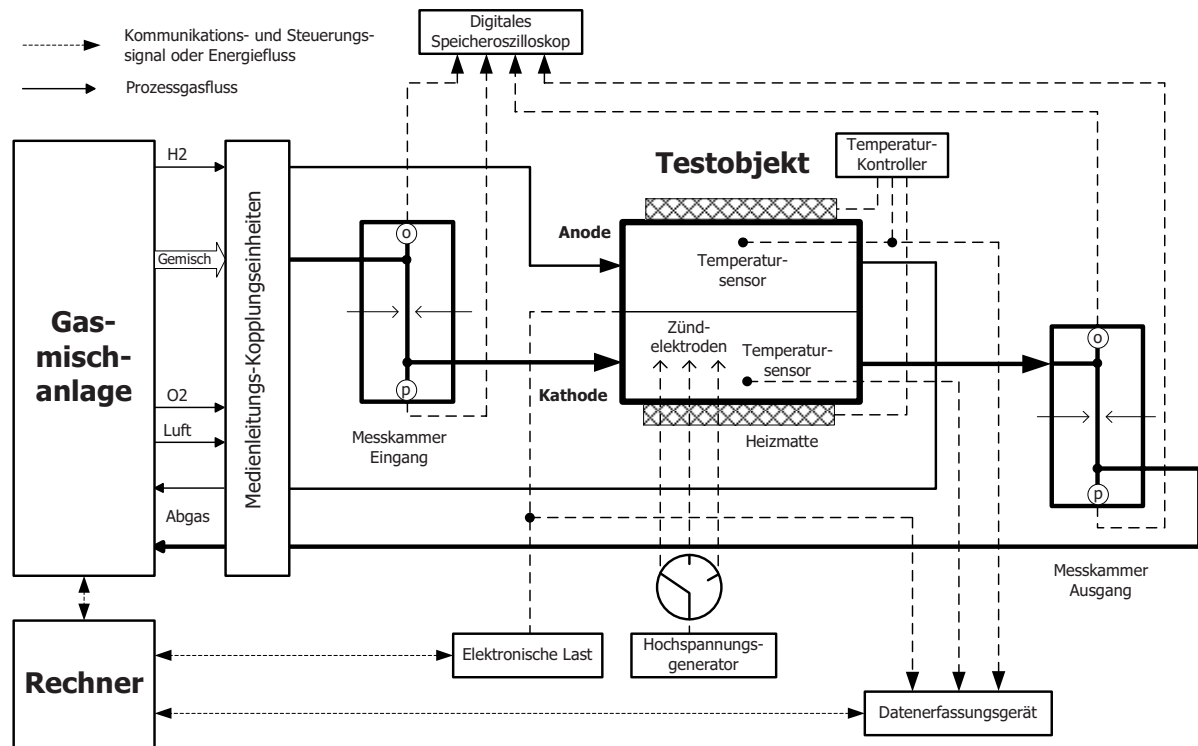


Abb. 7-12: Skizze des Versuchsaufbaus zur Untersuchung eines Brennstoffzellen-Testobjektes.

Die Gasmischeinrichtung, die elektronische Last sowie das Datenerfassungsgerät sind rechnergesteuert. Als Programmierumgebung dient die Software LabView. Das Ablaufprogramm ermöglicht auf der Kathodenseite durch automatische stromabhängige Sollwertnachführung des Massenstromes einen Betrieb mit konstanter Stöchiometrie. Des Weiteren ist die Erzeugung des Testgases in Form eines Wasserstoff/Luft-Gemisches mit beliebiger Brenngaskonzentration möglich. Das Programm wird zur kontinuierlichen Messdatenspeicherung von Prozessparametern wie beispielsweise Massenstrom, Druck, Brennstoffzellenlaststrom, -spannung und -temperatur sowie zum Einfügen eines Zeitstempels verwendet. Es beinhaltet eine geeignete Visualisierung, welche die aktuellen Informationen für den Bediener auf dem Bildschirm darstellt und die Eingabe von Eingangsgrößen ermöglicht.

¹ Hersteller Höcherl&Hackl Typ ZS1806

² Hersteller Agilent Technologies: Datenerfassungsgerät Typ 34970A mit Multiplexerkarte Typ 34902A

³ Thermoelement Typ K

Sofern nicht anders erwähnt, ist in den folgenden Abschnitten hinsichtlich der Versuchsdurchführung ebenfalls von der Nutzung dieses Versuchsaufbaus auszugehen.

7.2.3.2 Versuchsdurchführung

Vorkonditionierung Bei einer unbenutzten Membran-Elektroden-Einheit ist vor der Inbetriebnahme ein Konditionierungsvorgang notwendig. Dieser wird nach den Vorgaben des Herstellers zuerst mit Wasserstoff und reinem Sauerstoff durchgeführt. Danach erfolgt ein Konditionierungsprozess mit Luft, der abgeschlossen ist, nachdem bei einer Brennstoffzellenspannung von 0,5 V keine weitere Zunahme des Stromes ersichtlich ist (vgl. Anhang S. 190).

Polarisationskennlinie Nach erfolgter Vorkonditionierung wird für jede MEA eine Polarisationskennlinie aufgenommen, die den Ursprungszustand darstellt. Mit ihr können alle zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommenen Kennlinien einer MEA verglichen werden. Bei der Aufnahme wird der elektrische Strom mit Hilfe des rechnergesteuerten Ablaufprogramms bei konstanter Kathodenstöchiometrie linear gesteigert. Die Einstellung eines festen Volumenstromes auf der Anodenseite bewirkt im Gegensatz zur Brenngaszuführung unter konstanter Stöchiometrie keine Änderung der Spannungs-Strom-Charakteristik. Auf eine Regelung des Wasserstoffmassenstromes wird deshalb verzichtet. Der eingestellte Wert entspricht mit ca. 160 nl/min dem maximal erwarteten elektrischen Strom von ca. 20 A. Im Leerlauf wird mit einem kathodenseitigen Volumenfluss von 0,15 nl/min gestartet. Die Spannungs-Strom-Verläufe werden unter verschiedenen Stromanstiegsfaktoren aufgenommen, um nach Bedarf eine differenzierte Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheit zu ermöglichen. Für die Prozessparameter müssen aus Gründen der Reproduzierbarkeit bei jeder Messung identische Werte eingestellt werden (vgl. Tab. 7-4).

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	2000	hPa
Kathodenstöchiometrie	λ_{Luft}	1,8	---
Betriebstemperatur	T_B	50	°C

Tab. 7-4: Betriebsparameter bei Aufnahme der U/I-Kennlinie.

Rekonditionierung Nach einer Versuchsreihe erfolgt die erneute Aufnahme der Polarisationskennlinie, um durch Vergleich mit dem Verlauf der Ursprungskennlinie eine Zustandsänderung der Zelle feststellen zu können. Um reproduzierbare Kennlinien zu

erhalten ist zuvor ein Rekonditionierungszyklus notwendig. Eine Aufnahme von Polarisationskennlinien direkt nach einer Versuchsprozedur ist nicht sinnvoll. Die Abweichung von der Ursprungskennlinie ist in diesem Fall nicht auf eine irreversible Änderung der Zelleigenschaften zurückzuführen. Die Rekonditionierung führt die Zelle in einen vergleichbaren Anfangszustand zurück (das Vorgehen wird im Anhang auf S. 190 beschrieben).

Zündversuche Das Brennstoffzellentestobjekt wird kathodenseitig mit einem Wasserstoff/Luft-Gemisch gespeist. Als Anodengas kommt reiner Wasserstoff zum Einsatz. Für den Stromwert von 3 A sowie für den Leerlauf werden Zündversuche vorgenommen. Die Verbrennungsdetektion erfolgt vergleichbar mit Abschnitt 7.1.2.1 über die Sensorik der Messkammern am Eingang und Ausgang der Testobjektes. Es werden an jeder Zündelektrode 10 Zündungen initiiert und dabei die Häufigkeit der Zünddurchschläge in die Messkammern ermittelt.

In der Praxis ist der Betriebsdruck der Anode eines Brennstoffzellensystems bei Annahme einer Luftversorgung über einen Kompressor und einer Brenngasentnahme aus einem Druckgasspeicher in der Regel größer als der Kathodenbetriebsdruck. Es ist deshalb im Fehlerfall mit einem Brenngasübertritt aus dem Anodenraum auf die Kathodenseite zu rechnen. Wird dabei ein langsam voranschreitender Schädigungsprozess angenommen, würde sich die Konzentration bei einer Leckage demnach von mageren Gemischen zu höheren Konzentrationswerten bewegen. Bevor der fette Gemischbereich erreicht wird, hat die Brenngaskonzentration die UEG sowie den kritischen Wert bezüglich der Gemischzünddurchschlagsfähigkeit von ca. 27,5 Vol% bereits durchlaufen. Das Anfangs fette Gemisch an der Übertrittsstelle wird im Verlaufe des Strömungsprozesses innerhalb des Kathodenflussfeldes durch die Prozessluft verdünnt. Aus diesem Grund werden keine Messreihen für Brenngaskonzentrationen im fetten Gemischbereich aufgenommen.

Die eingestellten Betriebsparameter unter Last sind Tab. 7-5 zu entnehmen. Unter Leerlaufbedingungen werden die Volumenströme auf $q_{A,H_2} = 0,025$ nl/min und $q_{K,Luft} = 0,25$ nl/min festgelegt.

7.2.3.3 Ergebnisse

Polarisationskennlinie Trotz analoger Konditionierungsprozedur ergeben sich für unterschiedliche MEAs verschiedene elektrische Ausgangsleistungen. Die ermittelten Spannungs-Strom-Charakteristiken der Membran-Elektroden-Einheiten fallen unterschiedlich aus. Dies zeigt sich besonders in den erreichbaren Stromwerten im Bereich der Diffusi-

onsüberspannungen. Ein Grund könnten Abweichungen im Fertigungsprozess oder Qualitätsunterschiede des verwendeten Materials des Herstellers sein.

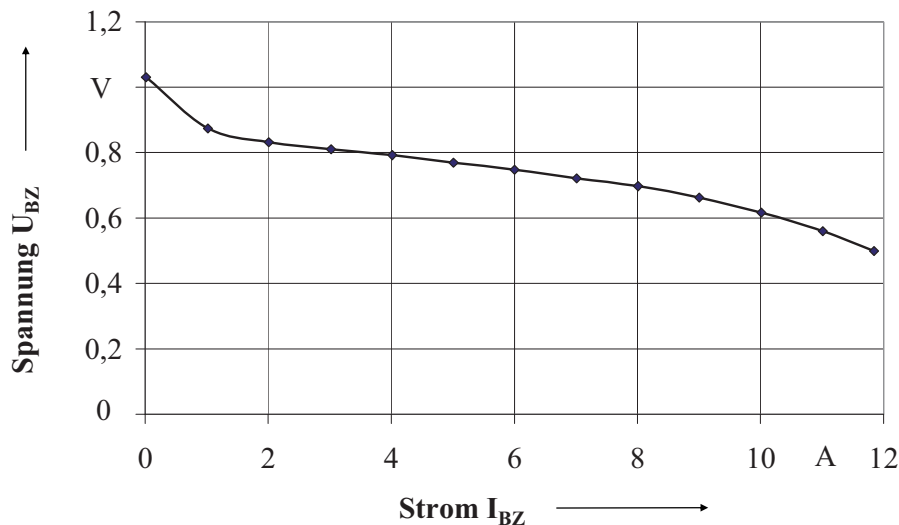


Abb. 7-13: Polarisationskennlinie einer Einzelzelle.

Die Aufnahme der Spannungs-Strom-Charakteristik erfolgte für die Stromanstiegsfaktoren von 167 mA/s, 67 mA/s und 33 mA/s. Hinsichtlich der Equilibrierzeit kann ein marginaler Einfluss auf den Kurvenverlauf der Kennlinien festgestellt werden. Abb. 7-13 zeigt den charakteristischen Verlauf der Polarisationskennlinie einer Membran-Elektroden-Einheit für einen Stromsteigungsfaktor von 67 mA/s. Zur Kurvendarstellung wurden aus den Messdaten die Wertepaare für ganzzahlige Strombeträge extrahiert.

Zündversuche Bei dem untersuchten Konzentrationsbereich bis 27,5 Vol% im Leerlauf und einem Laststrom von 3 A werden ausschließlich Verbrennungsreaktionen in der Eingangskammer bei Zündungsinitiierung durch Zündquelle ZQ_A detektiert. Hinsichtlich von Zündungen durch ZQ_M oder ZQ_E kann keine Ausbreitung der Verbrennungsreaktion in eine der Messkammern festgestellt werden. Dies lässt sich durch die abnehmende Zündwilligkeit des Gemisches erklären. Auf dem Weg durch das Flussfeld wird der Luftsauerstoff umgesetzt. Bei Annahme einer Kathodenstöchiometrie von beispielsweise $\lambda_k = 2$ kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration des Oxidationsmittels in der Kathodenabluft um ca. 50% sinkt. Die Einspeisung von Wasserstoff/Luft-Gemisch führt durch die direkte exotherme Reaktion an der aktiven Schicht zu einer weiteren Reduktion des Sauerstoffanteils im elektrischen Belastungsfall der Brennstoffzelle. Die Verarmung an Sauerstoff macht sich, vergleichbar mit dem Effekt der Diffusionsverluste bei hohen Stromdichten, in

einem Abfallen der Spannung bemerkbar. Zusätzlich wird die Spannung durch Mischpotentialbildung auf der Kathode verringert. Bei reduziertem Sauerstoffanteil in der Luft sinken die Werte der sicherheitstechnischen Kenngrößen wie Zündenergie und Explosionsdruck. Die Zündtemperatur hingegen steigt mit abnehmendem Sauerstoffanteil. Im primären Explosionsschutz wird dieses Verhalten durch die Maßnahme der Inertisierung ausgenutzt.

Einen weiteren Einflussfaktor auf die Entzündbarkeit des Gemisches innerhalb der Brennstoffzelle stellt die Feuchte dar. Das Reaktionsprodukt Wasser fällt auf der Kathodenseite an, welches mit dem Kathodengasstrom aus dem Block befördert wird. Im Falle eines Brenngasübertrittes überlagern sich hinsichtlich der Wasserproduktion zwei Prozesse. Zum Einen trägt die intendierte elektrochemische Reaktion zur Erzeugung elektrischer Energie und zum Anderen die direkte rein exotherme Umsetzung des Wasserstoff/Luft-Gemisches zur kathodenseitigen Wasserproduktion bei. Der Wasserdampfanteil in der Kathodengasabluft trägt zur weiteren Inertisierung des Gemisches bei. Das Wassermanagement innerhalb eines Brennstoffzellensystems ist in der Regel so ausgelegt, dass der Taupunkt des Kathodenabgases knapp unterhalb der Betriebstemperatur liegt. Dies bedeutet eine relative Feuchte der Abluft von nahezu 100 %.

In einem weiteren Experiment soll der Einfluss der Feuchte auf das Zünddurchschlagsverhalten untersucht werden. Um die Restfeuchte aus den Gasverteilerstrukturen der Brennstoffzelle zu entfernen, wird die Testanordnung einem Trocknungsprozess unterzogen. Dazu ist eine Demontierung der Brennstoffzelle notwendig, um die Sparatorplatten mit Druckluft auszublasen. Nach der Reassemblierung erfolgt ein kathodenseitiger Spülvorgang mit Luft mit einem Luftvolumenstrom von 10 nL/min für eine Dauer von ca. 20 min. Unmittelbar nach dem Start des Zündversuches durch die Volumenstromfreigabe der Gasmischeinrichtung erfolgen Fremdzündungen am Ausgang des Kathodenflussfeldes mittels Zündelektrode ZQ_E. Innerhalb der ersten 10 sek können zwei Verbrennungsreaktionen innerhalb der Ausgangsmesskammer detektiert werden. Danach ist eine Entzündung des Gemisches nicht mehr möglich. Dies bedeutet, dass auch an dem Ort mit dem höchsten Feuchte für einen kurzen Zeitraum ein zündfähiges Gemisch unmittelbar nach Einleitung der Prozessgase entstehen kann, wenn die Anordnung einen hinreichenden Trocknungsprozess erfahren hat. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass Reaktionsprozesse an der Katalysatorschicht die Eduktkonzentration am Ende des Flussfeldes während der ersten Sekunden des Versuches nicht entscheidend mindern. Für diesen Betriebsfall wird demnach weder die Sauerstoffgrenzkonzentration, noch die für eine Entzündung notwendige Brenngaskonzentration der Zündvorrichtung von ca. 9 Vol% unterschritten.

Abb. 7-14 verdeutlicht beispielhaft den schematischen Verlauf der betreffenden Parameter im Brennstoffzellenbetrieb.

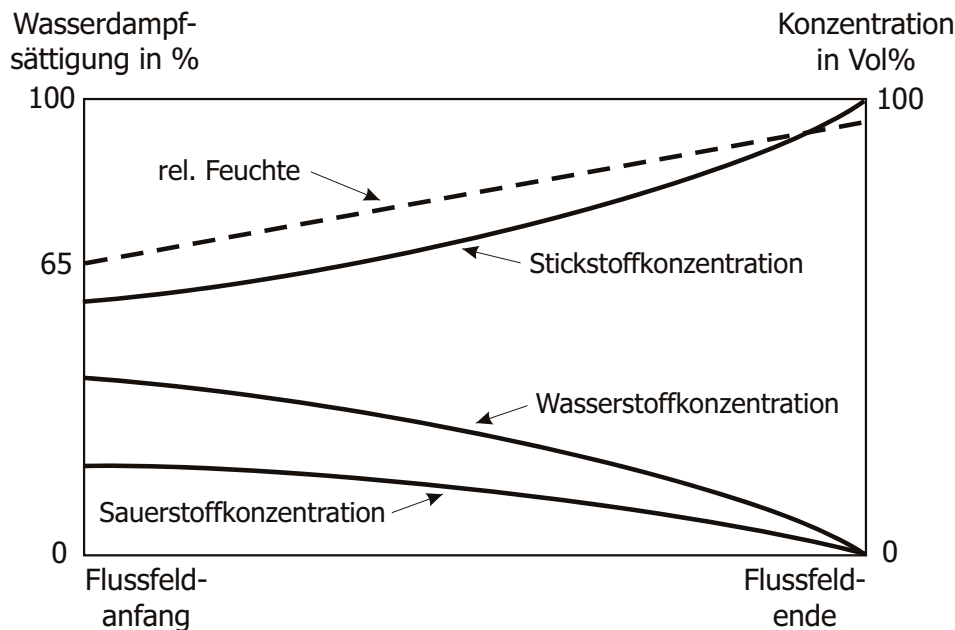


Abb. 7-14: Schematischer Verlauf der Wasserdampfsättigung und der Gaskonzentrationen bei kathodenseitigem Gemischeintritt unter der Annahme einer linearen Abnahme einer stöchiometrischen Eduktkonzentration am Flussfeldanfang in Abhängigkeit des Gasweges durch das Flussfeld und einer vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner bis zum Flussfeldende.

Am Ort der Züdelektrode ZQ_M ist eine innere Verbrennungsreaktion nicht auszuschließen, da im Innern der Brennstoffzelle keine Sensoren integriert werden können. Sollte sich eine Entzündung zutragen, findet keine Flammenausbreitung bis in die Messkammern statt. Ein Druckanstieg kann nicht beobachtet werden.

Die Aufnahme der U/I-Kennlinie zeigte keine Abweichungen von der Ursprungskurve. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zündversuche und die damit verbundenen Druckstöße nicht zu einem Verlust der Separationseigenschaft geführt bzw. die Leistungsfähigkeit der Zelle anderweitig beeinflusst haben.

Im Folgenden gilt ein Gemisch, welches nicht mit der genutzten Elektrodenanordnung entzündet werden kann, im Rahmen dieser Arbeit als nicht zündfähig.

7.2.4 Einfluss der Brenngaskonzentration auf die Brennstoffzellenspannung

Versuchsdurchführung Um den Grad des Einflusses von Brenngasanteilen in der Kathodenluft auf die Brennstoffzellenspannung zu untersuchen, wird ein Wasserstoff/Luft-Gemisch unter Variation der Brenngaskonzentration φ_{H_2} bei verschiedenen Lastströmen in

den Kathodenraum des Testobjektes eingeleitet. Dazu wird der Versuchsaufbau analog zu 7.2.3.1 verwendet. Bei der Bereitstellung sehr geringer Konzentrationswerte stößt die Gas-mischeinrichtung an ihre technischen Grenzen, so dass die Kathodenstöchiometrie bei der Versuchsreihe auf den Wert 5 festgelegt wird. Dies hat eine marginale Erhöhung der Brennstoffzellenspannung zur Folge, was keinen Einfluss auf die Verwertbarkeit der Messergebnisse hinsichtlich der sicherheitstechnischen Aussagefähigkeit hat. Zu dem Luftanteil erfolgt die Beimischung von Wasserstoff entsprechend des gewünschten prozentualen Volumenanteiles nach

$$q_{H_2} = \frac{q_{Luft} \cdot \varphi_{H_2}}{100 Vol\% - \varphi_{H_2}} \quad (7.6)$$

Die Anode wird mit reinem Wasserstoff versorgt. Die Betriebsparameter während des Versuches sind Tab. 7-5 zu entnehmen. Für den Leerlauf werden die Volumenströme auf $q_{A,H_2} = 0,15$ nl/min und $q_{K,Luft} = 1,5$ nl/min festgelegt.

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	2000	hPa
Anodenstöchiometrie	λ_{H_2}	1,2	---
Kathodenstöchiometrie	λ_{Luft}	5	---
Betriebstemperatur	T_B	50	°C

Tab. 7-5: Betriebsparameter während der Durchführung der Versuchsreihen.

Ergebnisse Mit zunehmendem Brenngasanteil im Kathodengas sinkt der Betrag der Leerlaufspannung aufgrund von Mischpotentialbildung. Unter elektrischer Belastung fällt die Spannung bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration zunächst leicht ab. Wird ein bestimmter Konzentrationswert überschritten, erfolgt ein Spannungseinbruch. Dabei ist eine Abhängigkeit vom Betrag des Brennstoffzellenstromes erkennbar. Bei niedrigen Strömen ist der Konzentrationswert, der zu einem Spannungseinbruch führt, größer als für höhere Stromstärken. Die Darstellung in Abb. 7-15 dokumentiert exemplarisch die Ergebnisse der Versuchsreihen an einer Membran-Elektroden-Einheit.

Ein Vergleich der Daten mit anderen Membran-Elektroden-Einheiten ergibt ähnliche Kurvenverläufe. Für MEAs mit geringerem Leistungsvermögen, sind die Spannungseinbrüche bereits bei geringeren Konzentrationswerten zu beobachten.

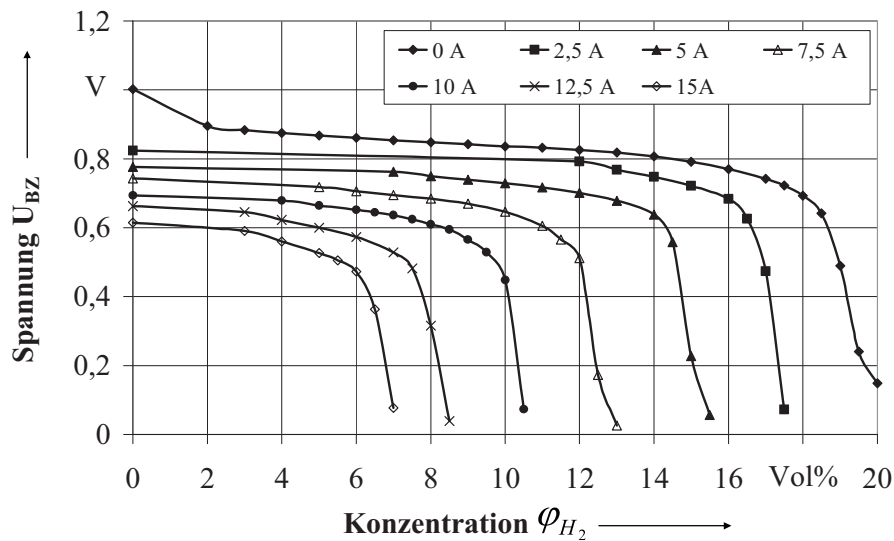


Abb. 7-15: Brennstoffzellenspannung in Abhängigkeit der kathodenseitigen Wasserstoffkonzentration in Luft unter Variation des Brennstoffzellenstromes.

In Abhängigkeit der Belastungsströme I_{BZ} kann die Grenzkonzentration $\varphi_{H_2,Gr}$ ermittelt werden, ab der die Brennstoffzellenspannung U_{BZ} bedeutend absinkt. Bezüglich Abb. 7-15 ergeben sich folgende Werte. Es zeigt sich für den untersuchten Bereich ein annähernd linearer Zusammenhang.

I_{BZ} in A	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
$\varphi_{H_2,Gr}$ in Vol%	18,5	16,5	14,5	12	10	7,5	6

Tab. 7-6: Wasserstoffgrenzkonzentration bei verschiedenen elektrischen Belastungen.

7.2.5 Temperaturverhalten bei homogener Gemischeinspeisung

Versuchsdurchführung In diesem Versuch wird das Temperaturverhalten der Testanordnung unter kathodenseitiger Einspeisung eines brennbaren homogenen Wasserstoff/Luft-Gemisches unter Verwendung des Versuchsaufbaus des Abschnitts 7.2.3.1 untersucht. Den Versuchen geht eine Messreihe zur Bestimmung der „worst-case“-Bedingung hinsichtlich des Brenngasanteils für die höchste mögliche Aufheizungsrate voraus. Als Ergebnis kann der Brenngasanteil von 30 Vol% identifiziert werden (Abb. 7-16).

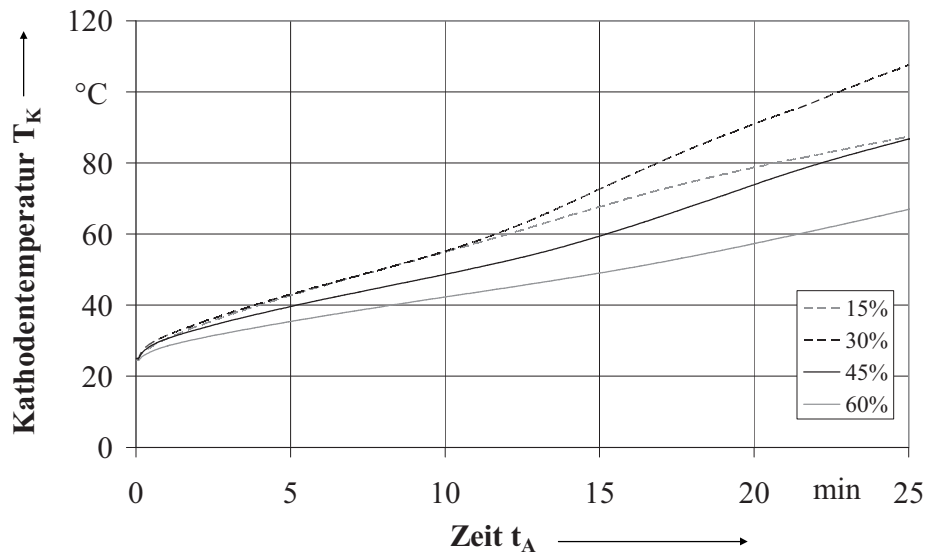


Abb. 7-16: Temperaturverlauf bei kathodenseitiger homogener Gemischeinspeisung unter Variation des Wasserstoffanteils in Luft.

Dies lässt den Schluss zu, dass ein stöchiometrischer Brenngasanteil in Luft von ca. 29,5 Vol% zu den höchsten Erwärmungsraten führen.

Durch die direkte exotherme Umsetzung des brennbaren Gemisches an den aktiven Zonen kommt es zu einer Aufheizung der Kathode. Es werden die Temperaturverläufe für verschiedene Gemischvolumenströme für eine Dauer von 22 min unter Einstellung von Prozessparametern entsprechend der Tab. 7-7 aufgezeichnet. Die Temperaturregelung ist bei der Messreihe außer Funktion.

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	2000	hPa
Anodengasfluss	q_{A,H_2}	0,2	nl/min
Kathodengemischfluss	$q_{K,Gem}$	3	nl/min

Tab. 7-7: Betriebsparameter während der Durchführung der Versuchsreihen zum Temperaturverhalten bei kathodenseitiger homogener Gemischeinspeisung

Ergebnis Grundsätzlich ist bei Einleitung eines homogenen Wasserstoff/Luft-Gemisches in den Kathodenraum ein Anstieg der Temperatur festzustellen. Der Betrag der freigesetzten Wärme durch die exotherme Reaktion dürfte sich vom Kathodeneingang in Richtung des Ausgangs verringern, da die Eduktkonzentration entlang des Flusskanals abnimmt. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit der Brennstoffzellenkomponenten bildet sich

allerdings kein bedeutender Temperaturgradient aus, was den geringen Temperaturunterschied zwischen Anode und Kathode erklärt.

Die Messwerte der eingesetzten Temperatursensoren in der Anoden- und Kathodenseparatorplatte sind aus Abb. 7-17 ersichtlich. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Temperaturverlaufes von dem Betrag des in die Kathode eingeleiteten Gemischvolumenstromes. Mit steigendem Volumenstrom nimmt die Aufwärmrate zu. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Betrag des Gemischstromes von 7 nl/min nicht dem praktisch erreichbaren Volumenstromwert einer MEA innerhalb eines Blocks mit einer elektrischen Leistung von ca. 1 kW entsprechen dürfte. Die durch exotherme Reaktionen erreichbaren Temperaturen sind jedoch für Einschätzungen im Zuge der Gefahrenbeurteilung auch für nicht praxisgerechte Werte von Interesse. Der Temperaturverlauf der Messung mit einem Gemischvolumenstrom von 7 nl/min lässt auf eine hohe Umsatzrate schließen. Bis zum Abbruch des Versuches bei ca. 175 °C zeigt sich kein asymptotisches Verhalten, was den Wert der maximalen Temperatur bei diesem Volumenstrom demnach weit oberhalb dieses Betrages vermuten¹ lässt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die möglichen direkten exothermen Umsatzraten bedeutend höher ausfallen als die zur Erzeugung von elektrischer Energie, da die gesamte Oberfläche der vorhandenen Katalysatorpartikel für die Reaktion genutzt werden kann. Der zum Diffusionsgrenzstrom äquivalente Wasserstoffstrom stellt demnach keine Möglichkeit dar, die maximalen Umsetzungsraten abzuschätzen. Der kontinuierliche Temperaturanstieg deutet darauf hin, dass die GDL und die Katalysatorschicht nicht mit dem anfallenden Produktwasser zugesetzt werden. Dies würde die Migration der Reaktanden durch die GDL behindern, was sich wiederum auf die Umsetzungsraten respektive die abgegebene Wärme auswirkt. Die Reaktion scheint sich innerhalb des untersuchten Bereiches durch Herabsetzung der Eduktnachführungsrate folglich nicht selbst zu limitieren.

¹ Bei einem Temperaturwert von über 175 °C wird die Messung beendet, da die Dichtungen und die Separatorplatten nicht an ihre thermische Belastungsgrenze von ca. 200 °C gefahren werden sollen.

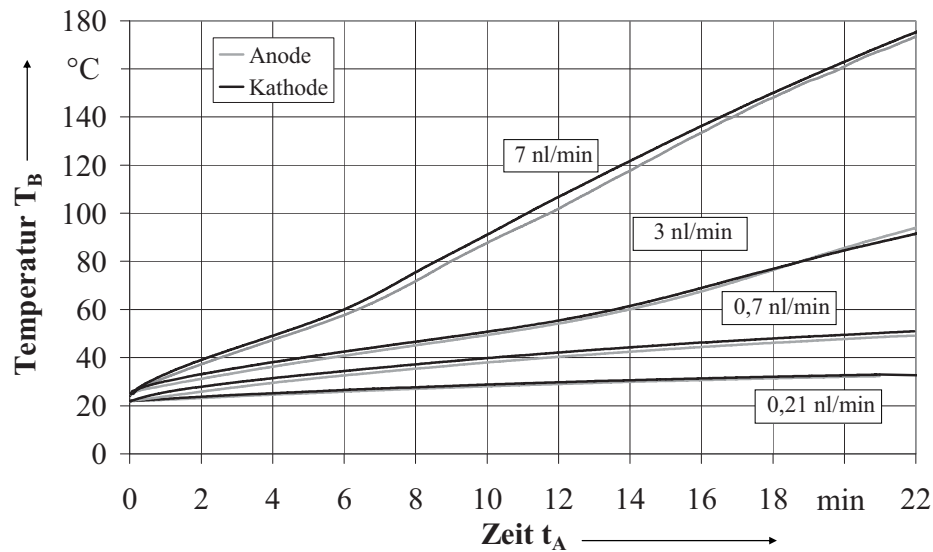


Abb. 7-17: Zeitliches Temperaturverhalten des Testobjektes bei direkter exothermer Umsetzung eines in den Kathodenraum eingespeisten stöchiometrischen Wasserstoff/Luft-Gemisches.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Erwärmungsverhalten von der geometrischen Gestalt, dem Wärmeabtrag aus der Anordnung durch Konvektion über die Prozessgase und den spezifischen Wärmeleitfähigkeiten der Materialien abhängt. Die Temperaturwerte sind deshalb nur für einen festgelegten Betriebspunkt einer bestimmten Anordnung repräsentativ und nicht auf andere Anordnungen oder Betriebsbedingungen übertragbar. Die Ergebnisse erlauben allerdings den Nachweis der erwarteten direkten exothermen Umsetzung brennbarer Wasserstoff/Luft-Gemische an der aktiven Schicht anhand ihrer thermischen Auswirkung sowie Aussagen über den tendenziellen Einfluss des Gemischvolumenstrombetrages.

Ferner kann über den Temperaturverlauf ein Rückschluss auf das Leistungsvermögen einer MEA gezogen werden. Je höher die elektrische Leistungsfähigkeit einer MEA, desto höher ist deren Temperaturanstiegsrate. Dies koinzidiert mit den ermittelten U/I-Kennlinien der entsprechenden Membran-Elektroden-Einheit, welche die Leistungsfähigkeit einer Zelle direkt offenbaren.

7.2.6 Versuche mit perforierter MEA

Motivation Die Untersuchungen haben das Ziel, Aussagen über die Menge an über-tretendem Brenngas bei Membranschäden in den Kathodenraum treffen zu können. Dabei soll die Möglichkeit der Abschätzung des Brenngasanteiles über die Brennstoffzellenspannung untersucht werden. Des Weiteren wird das Temperaturverhalten mit dem aus Abschnitt 7.2.5 verglichen, bei dem die Einspeisung eines homogenen Gemisches in den Kathoden-

raum erfolgte. Durch Zündversuche wird die Zündwilligkeit des Gemisches innerhalb der Brennstoffzelle untersucht, um einen Vergleich mit den Ergebnissen unter homogener Gemischeinspeisung zu ermöglichen.

Präparation der MEAs Schädigungen, welche zu einem Brenngasübertritt führen, können in der Praxis nicht durch Alterung bzw. beschleunigte Alterung der Komponenten reproduzierbar provoziert werden. Aus diesem Grund erfolgt vor der Versuchsdurchführung eine gezielte Perforierung der Membran-Elektroden-Einheit.

Zur Untersuchung werden die präparierten MEAs in die Testzelle eingebaut. Die Art der Präparation besteht zum Einen aus einem kreisrunden Durchbruch von ca. 600 μm Durchmesser durch die gesamte Membran-Elektroden-Einheit unmittelbar am Ort des Anodeneingangs des Flussfeldes. Dieser Ort des Brenngasübertrittes wird aufgrund der langen Verweildauer des Gemisches im Kathodenflussfeld hinsichtlich der thermischen Auswirkungen am kritischsten eingeschätzt.

Zum Anderen erfolgt die Perforation einer MEA mit Hilfe eines konischen Mikrofräskopfes entsprechend der Skizze in Abb. 7-18 am Ort des Gaseinganges des Anodenflussfeldes. Bei dieser Methode wird die Gasdiffusionsschicht der Kathode nicht vollständig durchstoßen. Die Versuche werden unter Leerlaufbedingungen bei Volumenflüssen von 0,15 nl/min Luft und 0,042 nl/min Wasserstoff durchgeführt.

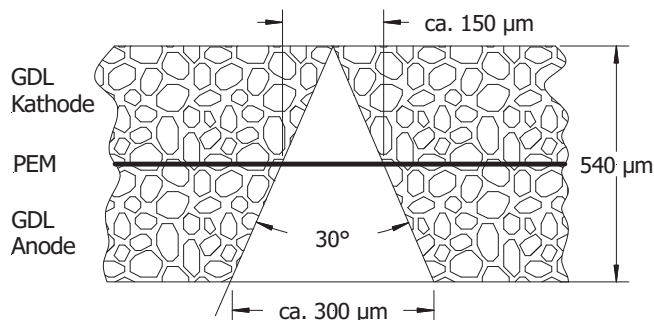


Abb. 7-18: Skizze zur Darstellung der Abmessungen einer Perforation der MEA mit einem Mikrofräser (Schnitt quer zur MEA-Ebene).

Ergebnisse Bei kreisrundem Durchbruch zeigt sich bei einem Druckunterschied der Anoden zur Kathodenseite von 50 hPa bereits ein massiver Brenngasübertritt, was sich in einem Absinken der Leerlaufspannung auf einen Betrag von 0 V äußert.

In Abhängigkeit des Druckunterschiedes und der eingestellten Volumenflüsse stellt sich auf der Kathodenseite eine bestimmte Gemischkonzentration ein. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Crossover des gesamten Brenngasflusses durch eine Leckstelle dieses

Ausmaßes unter den in der Praxis vorkommenden Betriebsparametern einer Brennstoffzelle möglich ist.

Während des Versuches wird keine explosionsartige Verbrennungsreaktion innerhalb der Messkammern detektiert.

Bei einer Perforation der MEA in Form eines kegelförmigen Nadel-Loches sind die Übertrittsraten aufgrund höherer Strömungswiderstände durch die geringeren Abmessungen des Mikroloches und der teilweise intakten Gasdiffusionsschicht auf der Kathodenseite im Gegensatz zum kreisförmigen Durchbruch niedriger. Im Leerlauf zeigt sich bei anoden- und kathodenseitigen Betriebsdrücken von 2000 hPa kein Absinken der Spannung. Eine Verringerung des Kathodendruckes um 50 hPa auf 1950 hPa hat einen vollständigen Brenngasübertritt zur Folge. Tab. 7-8 zeigt die sich einstellende Leerlaufspannung in Abhängigkeit des anodenseitigen Brenngasmassenstromes.

q_{H_2} in nl/min	q_{Luft} in nl/min	U_{BZ} in V	φ_{H_2} in Vol%	
			rechnerisch	aus Spannungskurve
0,1	1,5	0,87	6,25	7
0,2	1,5	0,81	11,76	14
0,3	1,5	0,7	16,67	17,5
0,4	1,5	0	21,1	---

Tab. 7-8: Vergleich der rechnerischen Brenngaskonzentration mit den ermittelten Werten über den Betrag der Leerlaufspannung

Es wird der Versuch unternommen, die sich einstellende Brenngaskonzentration auf der Kathodenseite durch den Betrag des Spannungseinbruches anhand der Versuchsreihen unter homogenen Gemischeinspeisung (Abb. 7-19, Kurve für 0 A) abzuschätzen. Ein Vergleich mit dem rechnerisch ermittelten Wert lässt eine Übereinstimmung erkennen.

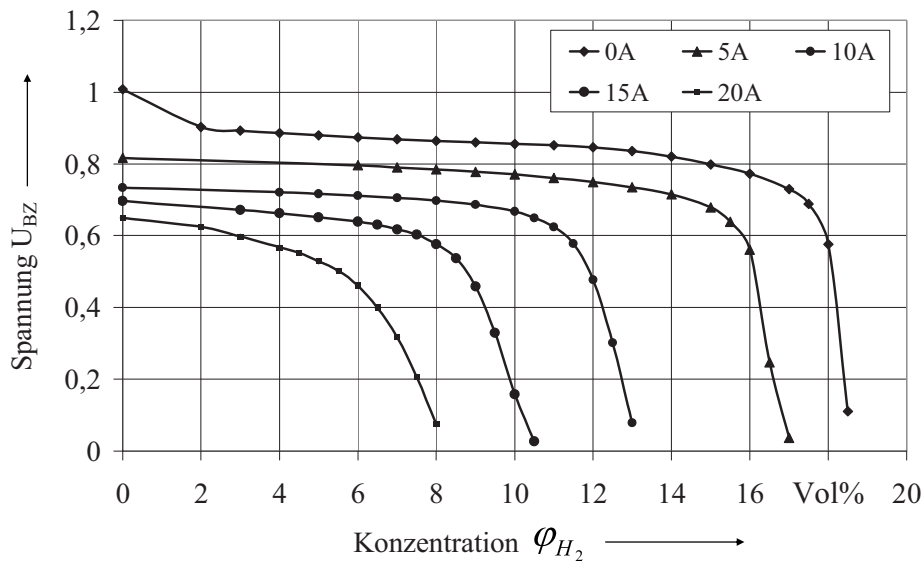


Abb. 7-19: Diagramm zur Abschätzung der Wasserstoffkonzentration anhand der Brennstoffzellenspannung.

An der MEA werden des Weiteren Zündversuche analog zu Abschnitt 7.2.3 durchgeführt, um Unterschiede des Zündverhaltens gegenüber der Einspeisung mit homogenem Gemisch zu sondieren. Die Betriebsparameter für die Untersuchungen im Leerlauf werden wie folgt gewählt.

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	1500	hPa
Anodengasfluss	q_{A,H_2}	0,57	nl/min
Kathodengasfluss	$q_{K,Luft}$	1,5	nl/min
Betriebstemperatur	T_B	50	°C

Tab. 7-9: Betriebsparameter für den Zündversuch mit kegelförmig perforierter Membran.

Die eingestellten Drucksollwerte stellen für die Anode praktisch „Dead-End“-Betrieb dar, was einen vollständigen Brenngasübertritt aus dem Anodenraum im Leerlauf bedeutet. Die Brenngaskonzentration auf der Kathode kann bei Annahme der Ausbildung homogener Gemischverhältnisse mit 27,5 Vol% angegeben werden.

Während des Versuches sinkt die Brennstoffzellenspannung aufgrund der hohen kathodenseitigen Brenngaskonzentration gegen Null. Bei Durchführung der Zündversuche an den verschiedenen Orten innerhalb des Kathodenflussfeldes konnte in den Messkammern keine Verbrennungsreaktion festgestellt werden.

Analog zum Abschnitt 7.2.3.3 erfolgt eine weitere Versuchsreihe nach der Initiierung des Trocknungsprozesses. Die Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen bei Einspeisung eines homogenen Gemisches. Zwei Verbrennungsvorgänge innerhalb der Ausgangsmesskammer können nach Zündung am Ort von ZQ_E unmittelbar nach Einschalten der Gasversorgung detektiert werden. Danach ist das Gemisch innerhalb des Kathodenraumes nicht mehr entzündbar.

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der MEA mit kegelförmiger Perforation wird die Anordnung anodenseitig bei geschlossenem Anodendruckregler („Dead-End“) betrieben, um einen definierbaren Brenngasübertritt sicherzustellen. Im Leerlauf lassen sich die Konzentrationen durch die eingestellten Volumenströme berechnen. In Abb. 7-20 werden die Temperaturkurven dieses Versuches mit den Messungen bei Einspeisung eines definierten homogenen Gemisches in den Kathodenraum unter Variation der Brenngaskonzentration gegenübergestellt.

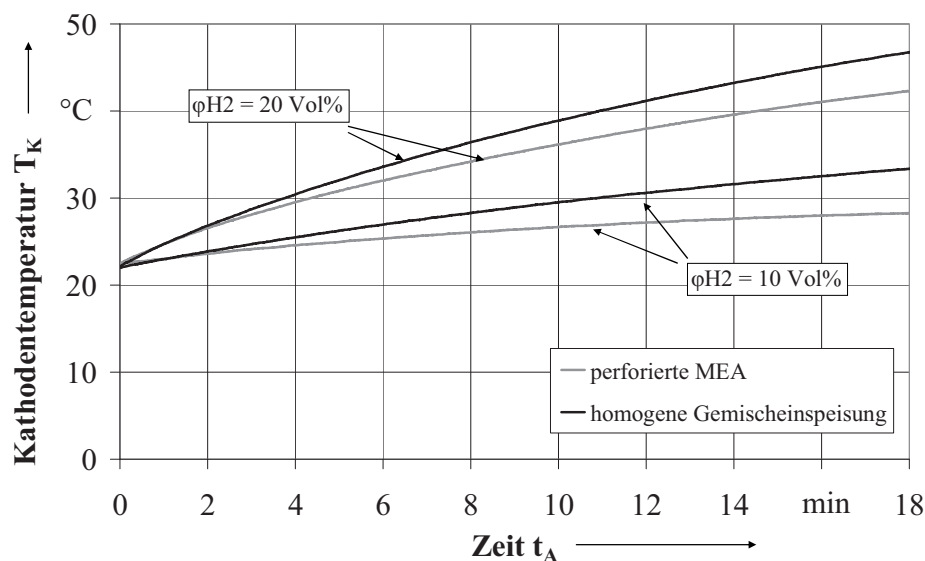


Abb. 7-20: Unterschied des zeitlichen Temperaturverhaltens bei direkter Einspeisung eines Wasserstoff/Luft-Gemisches und bei kegelförmiger Perforation der MEA unter Variation der Brenngaskonzentrationen.

Die Kurven zeigen ähnliche prinzipielle Temperaturverläufe (Abb. 7-20). Die absoluten Temperaturwerte korrespondieren hingegen nicht. Bei dem Versuch mit perforierter Membran-Elektroden-Einheit ist der Temperaturanstieg pro Zeiteinheit niedriger. Der Unterschied ist mit dem Auftreten eines anfangs fetten Wasserstoff/Luft-Gemisch im Bereich der Übertrittsstelle begründbar. Erst während der Strömung durch das Kathodenflussfeld wird das

Gemisch durch einen einsetzenden Mischprozess zunehmend homogen, was eine exotherme Umsetzung an den aktiven Schichten begünstigt.

Zündversuch an kegelförmig perforierter Membran Diese Versuchsreihe dient dazu, eventuelle Unterschiede hinsichtlich der Zündhäufigkeit unter homogener Gemischeinspeisung festzustellen. Die Zündversuche werden im Leerlauf bei folgenden Betriebsparametern durchgeführt.

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	1500	hPa
Anodengasfluss	q_{A,H_2}	0,57	nl/min
Kathodengasfluss	$q_{K,Luft}$	1,5	nl/min
Betriebstemperatur	T_B	50	°C

Tab. 7-10: Betriebsparameter während der Zündversuche an kegelförmig perforierter Membran.

Während des Brennstoffzellenbetriebes können bei 10 Fremdzündversuchen je Zündelektrode keine Verbrennungsreaktionen innerhalb der Messkammern detektiert werden. Explosionen in der Eingangsmesskammer bleiben aufgrund des nicht vorhandenen Gemisches aus. Das Brenngas kann sich nicht entgegen der Strömungsrichtung ausbreiten, um in der Messkammer explosionsfähiges Gemisch zu erzeugen.

Nach einem Trocknungsprozess analog zu Abschnitt 7.2.3.3 werden Zündversuche unter Verwendung der Elektrode ZQ_E durchgeführt. Auch hier können zwei explosionsartige Verbrennungsreaktionen innerhalb der Ausgangsmesskammer beobachtet werden. Die Entzündbarkeit deutet auf einen ausreichenden Trocknungsgrad und ausreichende Eduktkonzentrationen im Ausgangsbereich des Flussfeldes hin.

7.2.7 Temperaturverhalten im Kurzschluss

In diesem Versuch soll das Verhalten einer intakten Membran-Elektroden-Einheit im Kurzschlussfall untersucht werden. Dabei werden der Verlauf des Brennstoffzellenstromes sowie das Temperaturverhalten der Einzel-Zelle aufgezeichnet.

Durchführung Der Versuch erfolgt unter Einstellung der Prozessparameter aus Tab. 7-11. Die Heizregelung ist deaktiviert, um deren Einfluss auf den Temperaturverlauf auszuschließen.

Parameter	Zeichen	Betrag	Einheit
Anodendruck	p_A	2000	hPa
Kathodendruck	p_K	2000	hPa
Kathodenstöchiometrie	λ_{Luft}	1,8	---
Anodenstöchiometrie	λ_{H_2}	1,2	---

Tab. 7-11: Betriebsparameter während des Kurzschlussversuches.

Nachdem die Brennstoffzelle ihre Nennleerlaufspannung erreicht hat, erfolgt die Initiierung des Kurzschlusses. Der Laststrom der elektronischen Last wird dazu auf 150 A eingestellt. Die Brennstoffzellenspannung beträgt während des Kurzschlusses 10 mV.

Ergebnis Es kann unmittelbar nach Einschalten des Lasteinganges ein Strom I von annähernd 100 A beobachtet werden, welcher auf Grund der einsetzenden Eduktverarmung innerhalb einer halben Sekunde auf den Diffusionsgrenzstromwert von ca. 14 A abfällt (Abb. 7-21). Die Temperatur $T_{A,K}$ der Anode bzw. Kathode beträgt nach einer Kurzschlussdauer t_{KS} von 55 min ca. 52 °C. Der Kurvenverlauf lässt bei einer Verlängerung der Kurzschlussdauer keinen weiteren wesentlichen Temperaturanstieg erwarten. Die abgegebene Wärme ist gegenüber des Aufheizvorganges durch unerwünschte exotherme Reaktionen an der Katalysatorschicht als weniger kritisch zu bewerten.

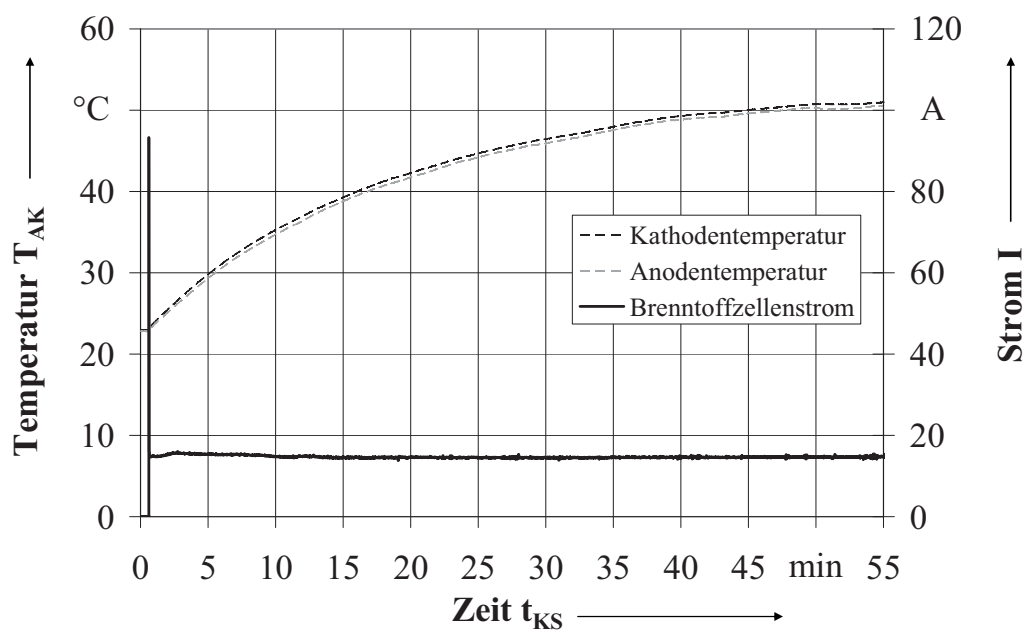


Abb. 7-21: Strom- und Temperaturverlauf während des Kurzschlussversuches.

7.2.8 Temperaturverhalten der Einzel-Zelle bei Eduktverarmung

Während des Betriebes eines Brennstoffzellenstapels ist das Fehlerszenario des Elektrolysebetriebes von Membran-Elektrode-Einheiten zu berücksichtigen. Wird beispielsweise eine einzelne Zelle nicht ausreichend mit Edukten versorgt, kann es zu einer Umkehrung der Zellspannung kommen. In diesem Fall liefern die intakten Zelleinheiten die elektrische Energie für den Elektrolyseprozess der fehlerhaften Zelle.

Hinsichtlich der Untersuchung dieses Phänomens werden die intakten Zellen durch eine Spannungsquelle repräsentiert. Die Test-Zelle stellt die fehlerhafte Einheit innerhalb des Zellverbundes eines Brennstoffzellenblocks dar (Abb. 7-22).

Versuchsdurchführung Anfangs wird die Brennstoffzelle mit einem Strom von $I = \text{const} = 12 \text{ A}$ bei einer Spannung von $U_{BZ} = 0,5 \text{ V}$ in ihrem Nennpunkt betrieben. Die elektronische Last arbeitet dabei im Stromkonstantmodus. An der Spannungsquelle wird ein Wert von $U_0 = 30 \text{ V}$ eingestellt. Anschließend erfolgt die Absperrung des Zuflusses der Prozessgase durch Schließen der manuellen Absperrrichtungen nahe der anoden- und/oder der kathodenseitigen Gaseinlässe der Test-Zelle. Diese Art der Eduktverarmung entspricht einem „worst-case“-Szenario, welches im Labor reproduzierbar durchgeführt werden kann. Eine Aufheizung der Testanordnung über die Heizmatten erfolgt nicht. Während des Versuches wird die Brennstoffzellenspannung U_{BZ} , der Strom I sowie die Anoden- und Kathodentemperatur $T_{A,K}$ aufgezeichnet.

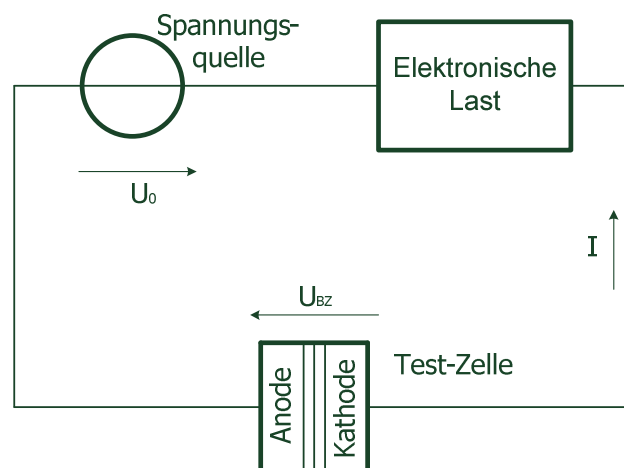


Abb. 7-22: Skizze des Stromlaufplanes zum Szenario der Eduktverarmung.

Ergebnis Das Verhalten des Testobjektes wird mittels der Abb. 7-23 erläutert. Bei diesem Versuch erfolgt eine gleichzeitige Absperrung des Anoden- und Kathodengases. Bei

Untersuchungen mit einseitiger Absperrung der Prozessgase zeigen die Test-Objekte ein ähnliches Verhalten. Im Folgenden wird auf die temperaturkritischen Phasen während des Fehlerszenarios der Eduktverarmung eingegangen. In dem Diagramm sind die Größen der Brennstoffzellenspannung, des elektrischen Stromes und der Kathodentemperatur ersichtlich, welche mit der Anodentemperatur praktisch identisch ist.

Ca. 5 min vor dem Zeitpunkt t_0 werden die Absperrventile der Gaszuleitung geschlossen. Der Elektrolysebetrieb setzt nicht augenblicklich ein, da die Brennstoffzelle noch mit dem verbliebenen Reaktionsgasen aus den Zuführungsleitungen versorgt wird. Die Temperatursteigerung entspricht folglich dem während des normalen Brennstoffzellenbetriebes bei inaktiver Temperaturregelung. Mit dem Übergang in die Phase 1 zum Zeitpunkt t_1 ist eine Erhöhung der Temperaturanstiegsrate auszumachen. Zeitpunkt t_1 definiert den Anfang einer Aufheizphase der Zellanordnung, nachdem innerhalb weniger Sekunden ein Kippen in den Elektrolysebetrieb erfolgt. Die Brennstoffzellenspannung kehrt sich um und nimmt Werte von ca. $-2,2$ V an. Zu diesem Zeitpunkt kann die Brennstoffzelle innerhalb des Stromkreises als Verbraucher angesehen werden. Die alleinige treibende Kraft für den elektrischen Strom stellt die Spannungsquelle. Dadurch bleiben die Räume der Anode (Ort der Oxidationsreaktion) bzw. der Kathode (Ort der Reduktionsreaktion) in dieser Konstellation unverändert¹. Dies führt dazu, dass auf der Wasserstoffseite die Produktion von Sauerstoff erfolgt und auf der Luftseite der Brennstoffzelle Wasserstoff erzeugt wird. In dieser Phase ist ein leichter Anstieg der Temperatur zu verzeichnen. Nach wenigen Minuten steigt der Betrag der Spannung stark an ($U_{BZ} = -20$ V). Während dieser Phase 2 kann die höchste Temperatursteigerungsrate beobachtet werden. Zum Zeitpunkt t_1 scheint der wesentliche Teil des zur Verfügung stehenden Produktwassers umgewandelt worden zu sein, woraufhin sich der elektrische Widerstand der PEM erhöht. Der Strom schwingt sich auf Werte von ca. $I = 4$ A. Die Temperatur erreicht bis zum Ende der Phase 3 ihren Maximalwert. Hinsichtlich des Temperaturanstieges zeigt sich ein endliches Verhalten. Während der Phase 3 beginnen die Beträge des Stromes I und der Spannung U_{BZ} zum Zeitpunkt t_2 abzufallen. Dieses Verhalten könnte auf die Veränderung der elektrischen Materialeigenschaften der beteiligten Brennstoffzellenkomponenten während des Versuches zurückgeführt werden.

¹ Bei dem Betrieb einer reversiblen Brennstoffzelle ist dies in der Regel nicht der Fall, da die Spannung im Elektrolysebetrieb entsprechend der Orientierung des Brennstoffzellbetriebes angelegt wird, um in dem jeweiligen Reaktionsraum stets die gleiche Gasspezies vorzufinden.

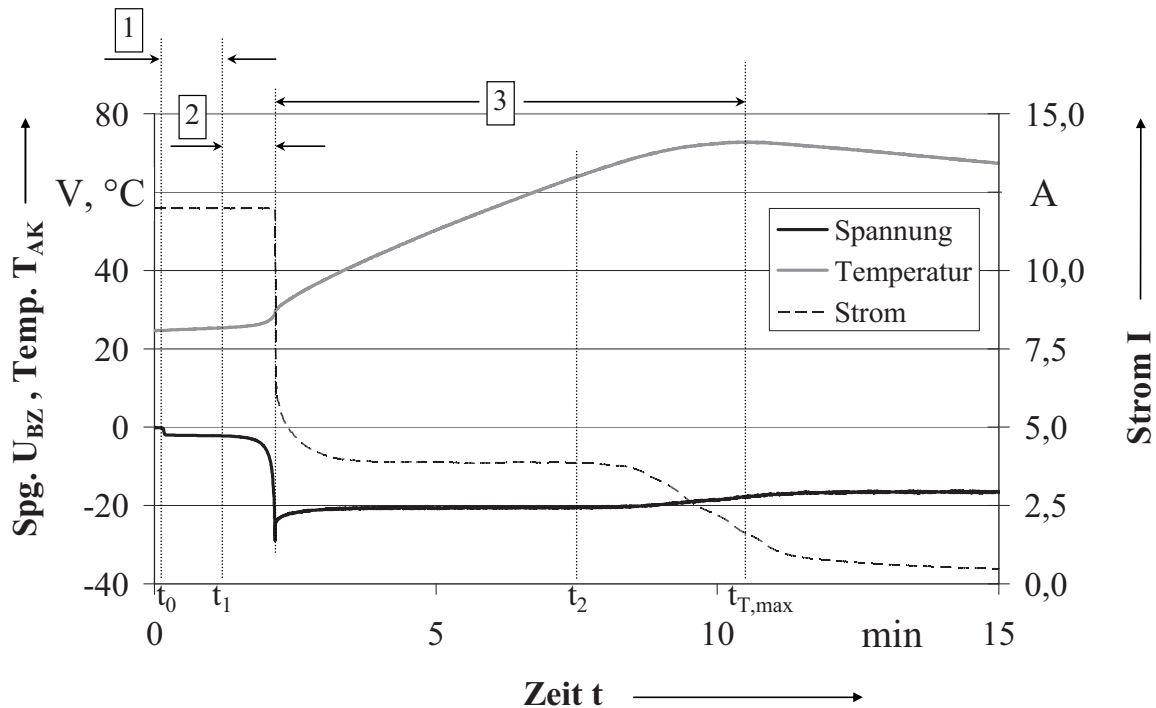


Abb. 7-23: Charakteristischer Temperatur-, Spannungs- und Stromverlauf eines Eduktverarmungsversuches bei gleichzeitiger Unterbrechung der Wasserstoff- und Luftzufuhr.

Bei wiederholten Versuchen zeigen die Größen tendenziell den Verlauf entsprechend Abb. 7-23. Der maximale Temperaturwert wird dabei, gemessen ab dem Zeitpunkt t_1 , innerhalb von ca. 3 bis 10 min erreicht, wobei die Dauer der spezifischen Phasen untereinander variiert. Bei einseitiger Wasserstoffverarmung ist die Phase 2 im Gegensatz zu einer einseitigen Luftverarmung kürzer. Eine Erklärung bietet der Austrag von Wasser durch den bestehenden Luftstrom, der während des Elektrolyseprozesses zu einer beschleunigten Austrocknung der PEM führt.

Für die Temperatur ergeben sich jeweils unterschiedliche Maximalwerte, welche Beträge bis zu 120°C erreichen. Der Temperaturverlauf korreliert mit der umgesetzten elektrischen Leistung der Test-Zelle. Zum Zeitpunkt der höchsten elektrischen Leistung ist die größte Temperaturanstiegsrate zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass die anfallende elektrische Verlustleistung der Test-Zelle den Temperaturverlauf dominierend beeinflusst.

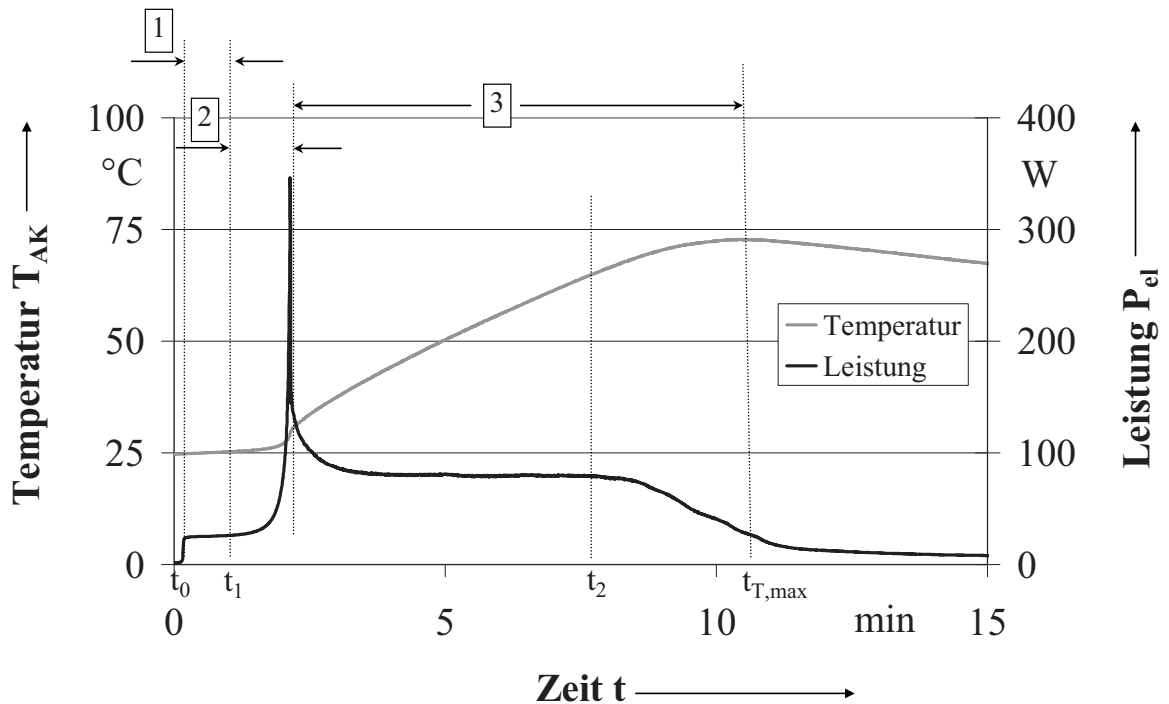


Abb. 7-24: Korrelation zwischen der elektrischen Leistung und der Temperaturanstiegsrate.

Nachdem mit einer MEA zwei der beschriebenen Versuchszyklen mit beidseitiger Eduktverarmung durchgeführt wurden, erfolgt ein Leckagetest über die Brennstoffzellenspannung im Leerlauf. Die Werte lassen auf eine interne Leckage schließen, da die Spannung bei Variation des Kathodendrucks absinkt. Des Weiteren zeigt die Spannungs-Strom-Charakteristik im Gegensatz zur Ursprungskurve eine für den Fall des Brenngasübertrittes charakteristische stark verringerte elektrische Leistungsfähigkeit (Abb. 7-25).

Nach einer Deassemblierung der Testzelle fördert eine Sichtprüfung Schäden an den Brennstoffzellenkomponenten auf der Anodenseite zu Tage. Besonders an den Randbereichen der GDL sind Defekte ersichtlich (siehe Anhang S. 186 ff). Die Vermutung liegt nahe, dass Korrosionsvorgänge durch das Auftreten von reinem Sauerstoff während des Elektrolyseprozesses besonders die anodenseitige Materialstruktur der Gasdiffusionsschicht irreversibel schädigen.

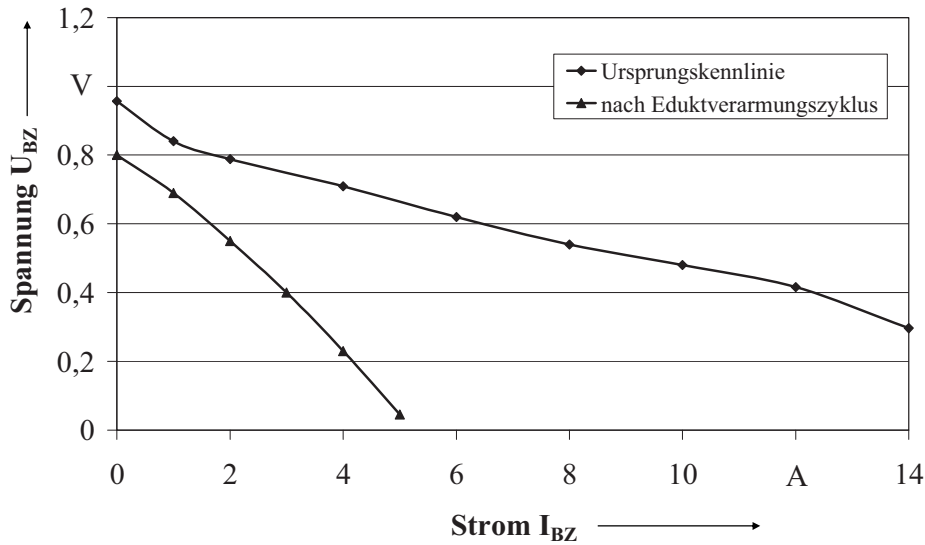


Abb. 7-25: Vergleich der U-I-Kennlinien einer MEA nach erfolgter Eduktverarmung (Stromanstiegsfaktor 167 mA/s).

7.2.9 Fehlerszenario mit elektrischer Überbelastung

Durchführung In diesem Abschnitt wird das Temperaturverhalten einer Brennstoffzellen mit vorgeschädigter Membran untersucht. Um diese Vorschädigung zu erreichen, wird eine MEA im Vorfeld zwei Elektrolysezyklen nach Abschnitt 7.2.8 ausgesetzt. Auch hier lassen die Spannungswerte auf eine interne Leckagen schließen, welche jedoch nicht quantifiziert werden kann.

Nach dieser Vorschädigung wird die Einheit in dem Stromkreis nach Abb. 7-22 betrieben. Eine Verarmung der Edukte wird in diesem Versuch nicht unternommen, d.h. die Prozessgasversorgung wird entsprechend eines Nennstromes von 15 A über die gesamte Versuchsdauer aufrechterhalten. Während des Versuches wird die elektrische Belastung in zwei Stufen auf einen nicht bestimmungsgemäßen Überstrom von bis zu $I = 30 A$ gesteigert¹, um kritisches Fehlerszenario zu provozieren. Die elektronische Last arbeitet im Konstantstrombetriebsmodus. Die Spannung U_0 wird auf einen Betrag von 30 V festgelegt. Die Aufheizung der Anordnung über die Heizmatten ist außer Betrieb. Die Größen Brennstoffzellenspannung und -strom sowie die Anoden- und Kathodentemperatur werden aufgezeichnet.

Ergebnis Der Versuch beginnt mit einer elektrischen Belastung von $I = const = 20 A$. Es zeigt sich, dass bei diesen Versuchsbedingungen das Erreichen eines

¹ Dieser Wert entspricht ca. dem 2-fachen des Nennstrom der eingesetzten MEA.

Betriebspunktes oberhalb des Grenzstroms der vorgeschädigten MEA möglich ist. Unter dieser Last findet jedoch umgehend eine Umpolung der Zellspannung statt ($U_{BZ} = -1,35 V$), was definitionsgemäß den Übergang in einen temperaturkritischen Zustand darstellt. Die Zelle wirkt innerhalb des Stromkreises nicht mehr als Quelle, sondern stellt einen elektrischen „Verbraucher“ dar. Die Temperatur steigt in dieser Phase leicht an.

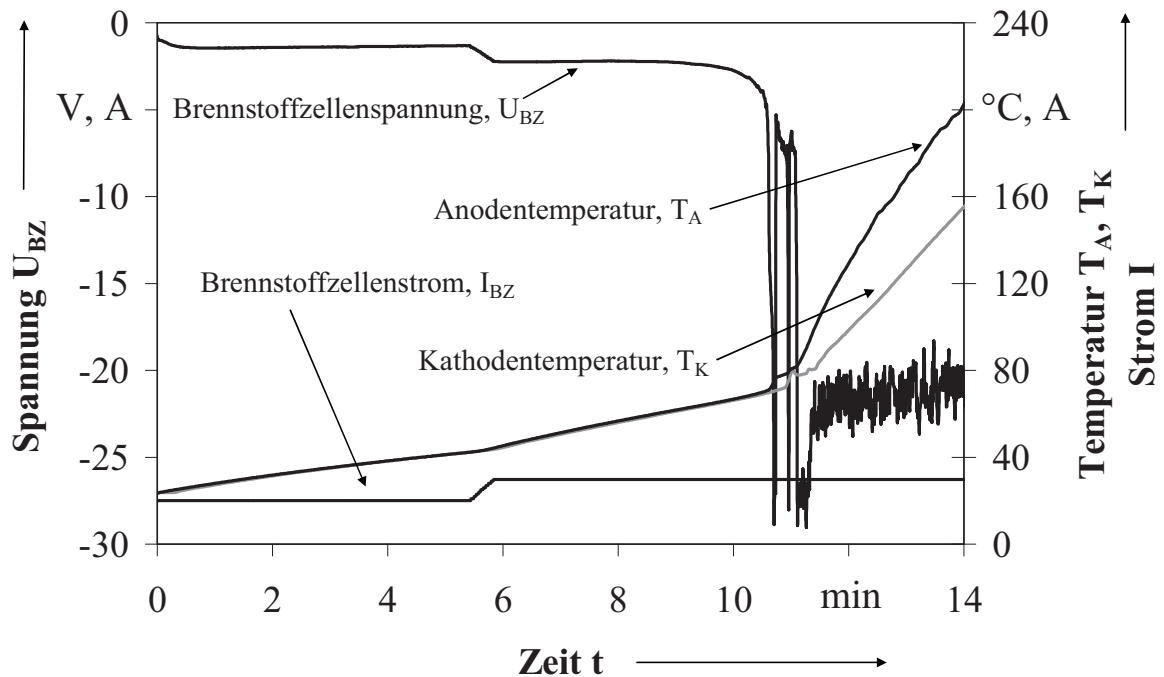


Abb. 7-26: Messdaten zum Versuch des Überstrom-Fehlerszenarios.

Nach ca. 5 min wird eine lineare Erhöhung des Laststromes innerhalb einer halben Minute auf einen Betrag von $I = const = 30 A$ vorgenommen. Die Zelle antwortet mit einem Absinken der Spannung auf $U_{BZ} = -2,2 V$ und einer höheren Temperaturanstiegsrate. Nach weiteren 5 min wird Phase 2 erreicht. Es kann der charakteristische steile Abfall der Spannung beobachtet werden, der in diesem Versuch im Besonderen mit einem starken Anstieg der Anodentemperatur einhergeht, welche innerhalb der nächsten 3 min auf ca. $200^{\circ}C$ ansteigt. Nach Abklingen der anfänglich starken Schwankungen bewegt sich die Brennstoffzellenspannung in der Endphase bei einer elektrischen Verlustleistung von ca. 620 W um einen Wert von $U_{BZ} = -22 V$. Die aufgenommene Spitzenleistung des Testobjektes steigt während der Phase des Spannungsanstieges zeitweise auf ca. 850 W. In diesem Versuch wird der Maximalwert der Temperatur durch einen bewussten Abbruch des Versuches nicht

erreicht, da die thermische Stabilität der verwendeten Dichtungsmaterialien eine weitere Temperaturerhöhung nicht zulässt.

Die Auswirkungen des Versuches zeigen die Abbildungen des Anhangs auf Seite 188. Die Membran-Elektroden-Einheit ist besonders auf der Anodenseite stark geschädigt. Wie bei dem Versuch des Abschnittes 7.2.8 scheinen besonders die Randbereiche der MEA korrosiven Prozessen ausgesetzt zu sein, weshalb dort am ehesten mit einem Verlust der Gasseparationseigenschaft der PEM gerechnet werden dürfte.

Auch die Separatorplatten zeigen starke Materialschäden im Bereich des Anodengaseintritts. Dies lässt vermuten, dass sich hier die Initiierungsstelle der nachfolgenden zerstörerischen Ereigniskette befindet. Im Bereich des Anodeneingangs hat sich durch die vorausgegangenen Degradationsvorgang eine interne Leckage im Bereich des anodenseitigen Gaseingangs gebildet. Dieser Brenngasübertritt hat ein Absinken der Brennstoffzellenspannung unter Belastung zur Folge. Die äußere Quelle stellt die intakten MEAs innerhalb des Zellverbundes eines Blockes dar, welches den Laststrom weiterhin durch die Test-Zelle treiben. In der schadhafte Zelleinheit beginnt durch den einsetzenden Elektrolyseprozess die Produktion von Sauerstoff, welcher an der Katalysatorschicht mit dem weiterhin zugeführten Brenngas zu Wasser umgesetzt wird. Die thermischen Auswirkungen in dem Bereich führen zu einer voranschreitenden Materialschädigung der Strukturen der MEA. Die Auflösungserscheinungen der MEA dürften am Ende in einem Kurzschluss der gegenüberliegenden Separatorplatten geendet haben. Zu welchem Zeitpunkt ein bestimmter Schädigungsgrad auftritt, ist anhand der Kurvenverläufe nicht eindeutig rekonstruierbar.

Dieses Fehlerszenario weist die Möglichkeit der Entstehung einer Zerstörungswelle fatalen Ausmaßes aus einer anfänglichen internen Leckage nach. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass trotz der praktisch nicht mehr existenten Strukturen der MEA im Bereich des Anodengaseingangs keine explosionsartige Verbrennungsreaktion innerhalb der Messkammern detektiert werden konnte.

Dieser Versuch kann aufgrund der destruktiven Auswirkung auf Teile der Versuchsausrüstung nicht in dieser Form wiederholt werden. Es werden jedoch weitere Messungen mit elektrischen Belastungen von 15 A durchgeführt, welche kein derartiges Zerstörungsbild liefern. Vorgeschädigten Membran-Elektroden-Einheiten zeigen dabei einen der Abb. 7-23 ähnlichen Verlauf. Bei Eintritt in Phase 2 erfolgte stets der charakteristische Einbruch des Stromes unter Anstieg der Temperatur und des Betrages der Brennstoffzellenspannung. Dies lässt den Schluss zu, dass während des Versuches entsprechend Abb. 7-26 ein Separatorplat-

ten-Kurzschluss eine Aufrechterhaltung des Laststromes ermöglicht, während die elektrische Isolation der gegenüberliegenden Elektroden in den anderen Versuchen erhalten bleibt.

Die Auswirkungen der Fehlerszenarien einer Eduktverarmung oder einer elektrischen Überlastung sind identisch. Anhand der Kurvenverläufe der Messgrößen ist eine Identifizierung der jeweiligen Fehlerursache nicht möglich. Für das Auftreten einer Spannungsumkehr scheint als Bedingung eine im Verhältnis zum Belastungsstrom ungenügenden Prozessgasversorgung der MEA notwendig zu sein. Bei intakten Membran-Elektroden-Einheiten kann beispielsweise eine Belastungen mit dem 1,3-fachen Wert des Nennstromes¹ bei nennstrombezogenen Eduktvolumenströmen mit Stöchiometrien von $\lambda_A = 1,2$ und $\lambda_K = 1,8$ zu einer Spannungsumkehr führen. Der Versuch an einem Testobjekt unter reduzierter Eduktzuführung um den Faktor 3 bei Nennbelastung führt gleichermaßen zu diesem Fehlerszenario. Bei vorgeschädigten MEAs kann eine Zellspannungsumkehr bereits bei einer geringeren elektrischen Belastungen bzw. einem geringeren Reduzierungsfaktor der Eduktzuführung auftreten.

Das Verhalten einer Zelleinheit hinsichtlich des Fehlerszenarios der Spannungsumkehr wird demnach durch den Grad der Vorschädigung, den Betrag der zugeführten Prozessgas-massenströme und der elektrischen Belastung beeinflusst.

7.2.10 Sicherheitstechnische Verwertung der Ergebnisse

Die U-I-Kennlinien der MEAs zeigten nach den durchgeführten Zündversuchen der Abschnitte 7.2.3 bis 7.2.5 keine Abweichungen zu deren Ursprungskurven. Dies führt zu dem Schluss, dass die Testanordnung, inklusive der Membran-Elektroden-Einheiten, die Druckstöße durch die explosionsartige Verbrennungsreaktion sowie die thermischen Auswirkungen ohne merklichen Schaden überstanden haben. Auf einen gesamten Brennstoffzellenblock dürfte dieser Grad der Robustheit jedoch nicht übertragbar sein, da sich entscheidende Designparameter wie beispielsweise aktive Fläche, Dichtungsfläche und Materialstärken im Zuge der vom Endkunden erwünschten hohen Leistungsdichte des Energiewandlers hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit nachteilig ändern.

Die Zündwilligkeit des Gemisches während des Brennstoffzellenbetriebes nimmt im Gegensatz zu einem Prüfgasgemisch unter Laborbedingungen stark ab. Die Ergebnisse von Zündversuchen nach einem Trocknungsprozess des Testobjektes könnten sich auf die Sicherheit, während der Phase des Anfahrens eines Brennstoffzellensystems, auswirken.

¹ Unter Nennstrom soll hier der elektrische Belastungsstrom einer Membran-Elektroden-Einheit bei einer Zellspannung von 0,5 V verstanden werden.

Die Untersuchungen, zur Abhängigkeit der Brennstoffzellenspannung von der Wasserdampfkonzentration in Luft auf der Kathodenseite, zeigen die prinzipielle Möglichkeit der Nutzung dieses Parameters zur Diagnose von Brenngasübertritten innerhalb der Brennstoffzelle auf. Zur Entwicklung eines Systems, mit sicherheitsgerichteter Funktion zur Leckageüberwachung, ist die Datengrundlage bisher jedoch nicht ausreichend.

Die Rate des Temperaturanstiegs, für ein Fehlerszenario im Zusammenhang mit dem Auftreten von unerwünschten exothermen Reaktionen, ist im Gegensatz zur Aufheizung durch einen Kurzschluss einer MEA als kritischer zu bewerten. Für eine sicherheitstechnische Bewertung sollten die Ergebnisse der inhomogenen Gemischeinspeisung nicht berücksichtigt werden, da sich die Temperaturverläufe im Gegensatz zu homogenen Gemischverhältnissen nicht wesentlich unterscheiden.

Bei intakten Zelleinheiten innerhalb eines Brennstoffzellenblocks kann durch eine Eduktverarmung bzw. eine elektrische Überlastung in Verbindung mit einer Zellspannungsumkehr eine sicherheitsrelevante Temperaturerhöhung stattfinden. Mit zunehmenden Schädigungsgrad einer Membranelektrodeneneinheit ist eine erhöhte Auftrittswahrscheinlichkeit dieses Fehlerszenarios anzunehmen.

8 Einschätzung bezüglich wirksamer Zündquellen

Die Grundlage zur Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens wirksamer Zündquellen für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre, stellt das Ereignisablaufdiagramm unter Einbeziehung der Ergebnisse experimenteller Versuche (Anhang S. 179) dar. Anhand der Übersicht wird anfangs das Auftreten der Schlüsselereignisse diskutiert. Daraus entwickelt sich die Einschätzung bezüglich der Wahrscheinlichkeit auftretender wirksamer Zündquellen, um abschließend eine Zuordnung hinsichtlich der Gerätekategorie treffen zu können. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen fließen in die Betrachtungen ein.

Das Vorhandensein von peripheren Schutzsystemen des Brennstoffzellensystems, welche die Zündgefahr herabsetzen könnten, wie beispielsweise Temperaturüberwachungseinrichtungen, werden nicht berücksichtigt. Es gilt die Annahme, dass das Kühlsystem die Ausbildung eines Hot-Spots und die damit verbundene Temperaturerhöhung der inneren Strukturen sowie der äußeren Umschließung der Brennstoffzelle nicht beeinflussen kann.

Es ist nur begrenzt möglich, Einflüsse in die Einschätzungen einfließen zu lassen, welche außerhalb der festgelegten Systemgrenze liegen. Aus diesem Grund gilt die Annahme, dass dem Energiewandler die Prozessgrößen aus der Peripherie des Brennstoffzellesystems innerhalb des tolerierten Bereiches mit einer Zuverlässigkeit entsprechend des üblichen Industriestandards zugeführt werden. Eine übermäßige Häufung von Prozessparameterabweichungen der Brennstoffzelle durch Fehler, Ausfälle oder Versagen im Zusammenhang mit Komponenten der Systemperipherie sind in der Einschätzung demnach nicht vorgesehen. Speziell wird das Auftreten von heißen Oberflächen durch ein Versagen des Kühlsystems der Brennstoffzellenperipherie an dieser Stelle nicht in die Betrachtungen einbezogen, da dieser Vorgang einen externen Einfluss darstellt. Die Festlegung der Systemgrenzen innerhalb derer eine Einschätzung erfolgt entspricht Abb. 6-1.

Die Wahrscheinlichkeitsaussagen sind rein qualitativer Natur. Es erfolgt eine Zuordnung entsprechend der Auftrittswahrscheinlichkeiten wirksamer Zündquellen von explosionsgeschützten Betriebsmitteln. Demnach finden die Wahrscheinlichkeitsaussagen „sehr selten“, „selten“ und „häufig“ Anwendung. Die Größenordnungen hinsichtlich der Auftrittswahrscheinlichkeiten von Zündquellen sind denen der Gerätekategorien äquivalent (s. Tab. 5-1).

Die Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit von Zündquellen hinsichtlich des Energiewandlers berücksichtigt demzufolge Fehlerszenarien, mit deren Auftreten sehr selten bis

häufig gerechnet werden muss. Dabei wird ein katastrophales Versagen¹ bestimmter Peripheriekomponenten, welches bezüglich des Energiewandlers unmittelbar zu einer wirksamen Zündquelle führt, nicht explizit berücksichtigt. Für diese Art von externen Ereignissen, wie z.B. dem Kurzschluss der Lastklemmen oder dem Versagen einer Druckminderereinheit eines 20 MPa-Brenngasdruckspeichers, wird ein sehr seltenes Auftreten vorausgesetzt. Um diesbezüglich das erforderliche Maß an Sicherheit zu gewährleisten, sind unter Umständen zusätzliche periphere Sicherheitseinrichtungen unverzichtbar, was nicht im Rahmen dieser Arbeit beurteilt wird. Die Betrachtung erfolgt ohne Berücksichtigung von Schutzmaßnahmen. Des Weiteren wird die Ansaugung von Ex-At an dieser Stelle nicht einbezogen, da die Datengrundlage eine belastbare Einschätzung zur Zeit nicht erlaubt.

Bei der Einschätzung wird die Auftrittswahrscheinlichkeit von degradationsbedingten Schädigungen der Brennstoffzellenkomponenten berücksichtigt, welche durch Abweichungen von den Nennbetriebsparametern innerhalb eines vom Hersteller spezifizierten erlaubten Bereiches verursacht werden. Bisher wird von den Brennstoffzellenherstellern bzw. Brennstoffzellensystemherstellern allerdings keine Lebensdauergarantie vergeben, bis zu der bei bestimmungsgemäßem Betrieb mit ausreichender Sicherheit nicht mit sicherheitskritischen Zuständen gerechnet werden muss. Es ist demnach grundsätzlich davon auszugehen, dass es während des Betriebes einer PEM-Brennstoffzelle zu sicherheitsrelevanten Fehlerszenarien kommen kann.

8.1 PEM-BZ-System: Praktische Erfahrungen

Vor dem Hintergrund des Betriebes der Brennstoffzelle in Übereinstimmung mit den vom Hersteller angegebenen Kenngrößen sind unzulässige elektrische Belastungen, Prozessdrücke, Volumenströme oder externe Einflüsse wie die Umgebungstemperaturen oder Erschütterungen nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies impliziert ein betriebssicheres Gesamtsystem, welches die Prozessbedingungen innerhalb des spezifizierten Bereiches hält.

Um einen Einstieg in den Technologiebereich zu ermöglichen, wurde ein Demonstrationssystem erworben. Hersteller bzw. Systemintegrator ist das Institut für Fahrzeugkonzepte (IFK) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt. Für den Demonstrator wurde ein Steuerungsmodul entwickelt, welches in das Brennstoffzellensystem integriert werden konnte (Abb. 8-1). Das Steuerungsmodul beinhaltet als Kernkomponente eines Brennstoff-

¹ Gemeint ist katastrophal im Sinne der Auswirkungen.

zellensystems die Überwachung und Steuerung des gesamten Prozesses sowie das Energiemanagement.

Bezüglich des Energiewandlers ist ein Modul mit einer elektrischen Leistung von ca. 500 W der 3. Generation eingebunden. Hinsichtlich der unterschiedlichen eingesetzten Energiewandler¹ wurden bisher keine sicherheitskritischen Zustände während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs festgestellt. Aufgrund der geringen Betriebsdauer sind allerdings keine alterungsbedingten Fehlerzustände zu erwarten. Destruktive Untersuchungen, die Aufschluss über das Verhalten des Systems im Fehlerfall geben, können an dem Demonstrationsobjekt verständlicherweise nicht durchgeführt werden.

Die Untersuchungen fokussierten sich auf die Bestimmung der Leistungsfähigkeit des gesamten Brennstoffzellensystems. Für eine Einschätzung bezüglich der Zündgefahr des Energiewandlers liefern die durchgeführten Versuche aus diesem Grund nur wenig Informationsmaterial. Für spätere Arbeiten hinsichtlich der Betrachtung der Systemperipherie unter Aspekten des Explosionsschutzes können die gewonnen Erkenntnisse bezüglich einer sicheren Prozesssteuerung einen Beitrag leisten.

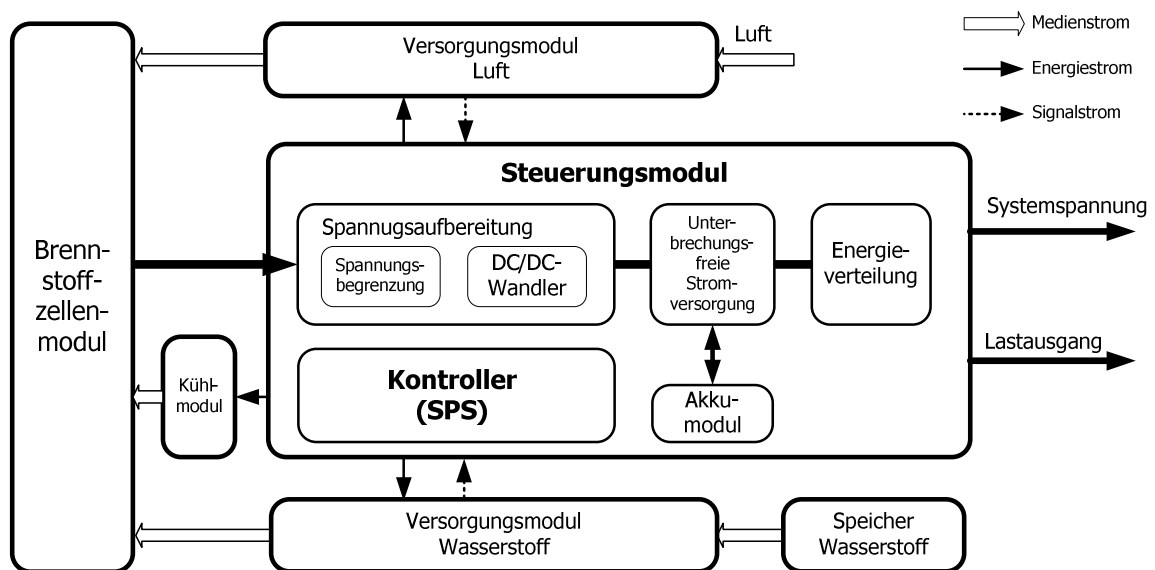


Abb. 8-1: Übersichtsschema des modularen Brennstoffzellensystems.

¹ Block 1: Luftgekühlte Brennstoffzelle der Firma Hüttenberger Produktionstechnik (hp), Block 2: Wassergekühlter Block der Firma Schunk, Block 3: Wassergekühlter Block des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW).

8.2 Auftrittswahrscheinlichkeit von Schlüsselereignissen

In diesem Abschnitt wird die Auftrittswahrscheinlichkeit von Schlüsselereignissen abgeschätzt. Innerhalb der Brennstoffzelle sind die örtlichen Bedingungen für das Auftreten dieser Ereignisse nicht identisch. Aus diesem Grund ist für die Betrachtung eine Differenzierung bezüglich des Ortes innerhalb der Brennstoffzelle sinnvoll. Die örtliche Einteilung erfolgt durch geeignete Komponenten bzw. Subkomponenten des Brennstoffzellenblocks.

8.2.1 Leckagen

Vorüberlegungen Unter einem brennbaren Gemisch soll hier allgemein ein Gemisch aus Wasserstoff und Luft verstanden werden. Liegen zusammen mit einem brennbaren Gemisch zusätzlich Bedingungen vor, welche eine Entzündung mit einer nachfolgenden explosionsartigen Verbrennung erlauben, so wird der Begriff explosionsfähiges Gemisch verwendet. Grundsätzlich wird bei Auftritt eines internen Gasübertritts mit der Bildung eines brennbaren Gemisches auf der Kathodenseite gerechnet, da in der Praxis der Anodenbetriebsdruck höher ist als der beispielsweise durch einen Kompressor bereitgestellte Luftdruck.

Die Brennstoffzellenkomponenten sind verschiedenen chemischen, mechanischen und thermischen Einflüssen ausgesetzt. Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand der PEM-Brennstoffzellentechnologie kann ein Verlust der Gasseparationseigenschaft von Stackkomponenten nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Dies gilt besonders für die Polymer-elektrolytmembran hinsichtlich des Auftretens innerer Leckagen, da sie die Komponente mit der geringsten Materialintegrität darstellt (vgl. Abschnitt 6.2.2). Die Komponenten Separatorplatte und Dichtung werden als resistenter gegen degenerative Einflüsse eingeschätzt. Grundsätzlich ist jedoch auch hinsichtlich dieser Komponenten ein Verlust der Separationseigenschaften denkbar. Als Leckageursache können der Bruch der Separatorplatten durch mechanische Einwirkung der Spannkkräfte und eine daraus resultierende Materialermüdung oder ein Materialfehler genannt werden. Ein Dichtungsversagen ist beispielsweise durch die zyklische thermische Belastung bei An- und Abfahrprozessen vorstellbar.

Leckageursachen, welche auf Montagefehler während der Assemblierung oder fehlerhafte Komponenten zurückzuführen sind, werden nicht berücksichtigt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sie bei der Endabnahme bzw. Qualitätsprüfung im Zuge einer Leckageprüfung vor Auslieferung des Brennstoffzelleblocks entdeckt werden. Zu berücksichtigen sind

demnach die Ursachen thermische, mechanische und chemische Einflüsse, welche während des Brennstoffzellebetriebes zu einer materialalterungsbedingten Leckage führen.

Die experimentellen Versuche zeigen, dass Schädigungen in der Größenordnung von 100 µm bereits zu Brenngasübertritten führen können, welche in Abhängigkeit des Ortes der Leckagestelle innerhalb der Gasverteilerstrukturen zu Gemischkonzentrationen im explosionsfähigen Bereich führen. Grundsätzlich ist mit einem plötzlichen Brenngasübertritt durch die in der Regel langsam fortschreitende Materialdegradation nicht zu rechnen, was die Möglichkeit für eine frühzeitige Detektion der Schädigung begünstigen kann. Für die Komponenten der Gasverteiler- und Gassammlerstrukturen werden die materialschädigenden Prozesse während des Betriebes am geringsten eingeschätzt, da in diesen Bereichen keine chemischen Einflüsse vorliegen.

Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit Um im bereitgestellten Volumen des Gasverteilers während des Brennstoffzellenbetriebes ein brennbares Gemisch zu erhalten, ist eine Leckage an diesem Ort Voraussetzung, deren Ursache beispielsweise ein Dichtungsleck sein kann. Es wird nicht davon ausgegangen, dass Membrandefekte einen Beitrag zur Erhöhung des Brenngasanteils speziell in diesem Bereich beitragen können. Der im Kathodenraum vorherrschende Luftstrom lässt eine Brenngasverteilung entgegen dessen Richtung nicht zu. Umgekehrt gelangt ein Gemisch aus dem Gasverteiler durch den Gasstrom allerdings in jedem Fall in die Flussfelder der einzelnen MEAs eines Blockes.

Brenngasübertritte aufgrund von Membrandefekten werden durch das Prozessgas in die stromabwärts befindlichen Bereiche transportiert. Obwohl beispielsweise im Bereich des Gassammlers am Ende der Flussfelder keine Leckage vorhanden ist, kann hier das Auftreten eines brennbaren Gemisches durch vorgelagerte Brenngasübertritte möglich werden.

Die Einschätzung bezüglich der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Leckagen P_{Leck} und der daraus resultierende Wahrscheinlichkeit des Auftretens brennbarer Gemische P_{Gem} ist Tab. 8-1 zu entnehmen.

Komponente	Subkomponente	P_{Leck}	P_{Gem}
Gasverteiler	Separatorplatte	sehr selten	selten
	Dichtung	selten	
PEM/ Separatorplatte	Flussfeld Anfang	häufig	häufig
	Flussfeld Mitte		
	Flussfeld Ende		
Gas-sammler	Separatorplatte	sehr selten	häufig
	Dichtung	selten	

Tab. 8-1: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens interner Leckagen und brennbarer Gemische.

8.2.2 Explosionsfähiges Gemisch

Vorüberlegungen Nach dem vorherigen Abschnitt sind brennbare Wasserstoff/Luft-Gemische innerhalb der Brennstoffzelle hinsichtlich des Erreichens explosionsfähiger Konzentrationsbereiche während des Brennstoffzellenbetriebes nicht auszuschließen. Das Vorliegen eines Gemisches innerhalb eines explosionsfähigen Brenngaskonzentrationsbereiches ist jedoch nicht das einzige Kriterium, welches zur Bildung eines explosionsfähigen Gemisches im Innern der Brennstoffzelle erfüllt sein muss. Während des Brennstoffzellenbetriebes sind weitere Größen zu berücksichtigen, welche die Verbrennungs- und Entzündungseigenschaften eines Gemisches beeinflussen. Grundsätzlich ist bezüglich eines Wasserstoff/Luft-Gemisches anzumerken, dass eine homogene Verteilung der Reaktionspartner ohne Einschluss von Fremdgasen bei Vorliegen der Eduktanteile nahe des stöchiometrischen Bereiches hinsichtlich der Zündwilligkeit bzw. Explosionsfähigkeit die günstigsten Voraussetzungen bietet. Diese Art eines „worst-case“-Szenarios dürfte während des Betriebes in der Praxis allerdings nicht an jedem Ort innerhalb der Brennstoffzelle gegeben sein.

Berücksichtigung der Einflüsse auf STK Bezüglich sicherheitstechnischer Überlegungen sind erhöhte Temperaturen grundsätzlich als kritisch zu bewerten, da sie im Gegensatz zu einer Druckerhöhung den Explosionsbereich zwischen den Explosionsgrenzen eines Wasserstoff/Luft-Gemisches aufweiten. Für Wasserstoff-PEM-Brennstoffzellen hat die Abweichung dieser Parameter von den atmosphärischen Bedingungen unter praktischen Gesichtspunkten auf die Explosionsgrenzen bezüglich einer sicherheitstechnischen Bewertung jedoch keinen relevanten Einfluss.

Entlang des Weges durch das Flussfeld kann von einer Verringerung der Eduktanteile ausgegangen werden. Daraus folgt eine erhöhte Inertgaskonzentration, was die Zündwilligkeit eines Gemisches herabsetzt. Ein Erreichen bzw. Unterschreiten der Sauerstoffgrenzkonzentration ist prinzipiell denkbar.

Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse Mit Verweis auf die experimentellen Ergebnisse der Zündversuche des Abschnitts 7.1.3 und 7.2.6 scheint das Auftreten eines explosionsfähigen Gemisches nur im Kathodengasverteiler des Stacks und im Eingangsbereich des Kathodenflussfeldes der Kathode während des Brennstoffzellenbetriebes möglich. Dies lässt auf eine abnehmende Entzündbarkeit eines Gemisches in Richtung des Gasauslasses schließen. Die ermittelten Zündhäufigkeiten unter „trockenen“ Bedingungen lassen jedoch die Annahme zu, dass ein Durchfahren eines zündfähigen Bereichs beim Startvorgang des Brennstoffzellensystems nicht auszuschließen ist.

Die Versuchsergebnisse führen zu dem Schluss, dass der Parameter Feuchte den entscheidenden Einfluss auf die Zündwilligkeit sowie die Explosionsfähigkeit des Wasserstoff/Luft-Gemisches innerhalb des Kathodenflussfeldes ausübt. Mit zunehmender Feuchte nimmt die Entzündbarkeit des Gemisches bzw. die Zündfähigkeit einer wirksamen Zündquelle ab. Im Bereich des Gasverteilers ist demnach bei entsprechender Quellstärke der Leckage von dem Vorhandensein eines explosionsfähigen Gemisches auszugehen, da an diesem Ort weder Produktwasser noch eine Eduktkonzentrationsminderung durch Reaktionsprozesse vorliegt.

Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit Im Folgenden soll die Auftrittswahrscheinlichkeit explosionsfähiger Gemische P_{Ex} innerhalb des Blocks während des Brennstoffzellenbetriebes unter Berücksichtigung der vorangegangenen Überlegungen eingeschätzt werden.

Als Ort mit der höchsten Wahrscheinlichkeit hinsichtlich des Auftretens explosionsfähiger Gemische kann der Anfangsbereich des Kathodenflussfeldes identifiziert werden. Die abnehmende Explosionsfähigkeit des Gemisches in verschiedenen Bereichen der Flussfelder wird durch eine differenzierte Betrachtung berücksichtigt. Dabei ist davon auszugehen, dass Leckagen im mittleren Bereich oder am Ende des Flussfeldes keine zündfähigen Gemische erzeugen, da der Brennstoff in eine Umgebung mit erhöhter Feuchte eintritt.

Brennbare Gemische im Gasverteiler sind hingegen grundsätzlich als explosionsfähig einzuschätzen. Da sie aber nur durch Leckagen an diesem Ort auftreten, ist deren Existenz direkt von der Auftrittswahrscheinlichkeit von Leckagen im Gasverteiler abhängig.

Komponente	Subkomponente	P_{Gem}	(a) P_{Ex}	(b) P_{Ex}
Gasverteiler	Separatorplatte	selten	selten	selten
	Dichtung			
aktive Fläche / Separatorplatte	Flussfeld Anfang	häufig	häufig	häufig
	Flussfeld Mitte		selten	
	Flussfeld Ende		selten	
Gassammler	Separatorplatte	häufig	selten	häufig
	Dichtung			

Tab. 8-2: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens explosionsfähiger Gemische während des Brennstoffzellenbetriebes bzw. während des Abfahrvorganges (a) und des Anfahrvorganges (b) innerhalb der Brennstoffzelle.

Für den Zeitraum des Anfahrvorganges muss davon ausgegangen werden, dass das Kathodengas aufgrund der nicht vorhandenen limitierenden Faktoren hinsichtlich der Zündwilligkeit innerhalb des gesamten kathodenseitigen Flussfeldes sowie in dem anschließenden Raum des Gassammlers explosionsfähig ist. Für den Anfahrvorgang können als Ergebnis demnach die Bereiche des Flussfeldes und des Gassammlers innerhalb der Brennstoffzelle mit einem häufig auftretenden explosionsfähigen Gemisch identifiziert werden (Tab. 8-2).

8.2.3 Hot-Spots

Hot-Spots stellen lokale Temperaturerhöhungen innerhalb der Brennstoffzelle dar, welche z.B. durch stark inhomogene Stromdichteverteilung, unerwünschte exotherme Reaktionen (UER) an der Katalysatorschicht der Elektroden (vgl. Abb. 8-3) oder Fehlerszenarien im Zusammenhang mit einer stattfindenden Zellspannungsumkehr einer MEA im Blockverbund entstehen können. Dem Ereignis muss eine besondere Relevanz beigemessen werden, da es innerhalb der Kausalitätsketten auffällig oft eingebunden ist.

Hot-Spots durch elektrische Überlastung Unter Überstrom sollen unzulässig hohe elektrische Ströme verstanden werden, deren Ursachen interner oder externer Natur sein können. Externe Vorgänge, wie beispielsweise ein Kurzschluss der Stromabnehmerklemmen des gesamten Blockes oder einzelner MEAs, werden nicht betrachtet, da sie am Ort des Kurzschlusses unabhängig von der Antwort der Brennstoffzelle selbst eine wirksame Zündquelle für eine explosionsfähige Atmosphäre darstellen dürften.

Als elektrischer Isolator dient die Polymerelektrolytmembran, die Degradationsprozessen ausgesetzt ist. Neben dem lokalen Verlust von Separationseigenschaft ist demnach der Verlust der Isolationseigenschaft nicht auszuschließen. Stark inhomogene Stromdichteverteilungen bzw. Temperaturverteilungen sind an der Kontaktstelle von gegenüberliegenden Elektroden zu erwarten.

Hot-Spots durch Zellspannungsumkehr Bei bestimmten Fehlerszenarien ist eine Zellspannungsumkehr möglich, was die elektrische Leistungsaufnahme der betroffenen Zelleinheit innerhalb des Blockverbundes stark erhöhen kann. Dies äußert sich in einem Temperaturanstieg der entsprechenden Membran-Elektroden-Einheit.

In der Praxis dürfte das nachgestellte Fehlerszenario zur Untersuchung des Elektrolyseeffektes entsprechend des Abschnitts 7.2.8 nur sehr selten vorkommen. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist kein Zustand vorstellbar, in dem eine Elektrode eine flächendeckende Verarmung an Reaktanden erfährt. Allerdings ist bei lokaler Eduktverarmung in dem betroffenen Bereich mit einer beschleunigten Materialdegradation zu rechnen, welche zu einem Verlust der Gasseparationsfunktion von Brennstoffzellenkomponenten führen kann.

Der Elektrolysebetrieb kann sich des Weiteren bei Membran-Elektroden-Einheiten während einer unzulässigen elektrischen Belastung einstellen. Sind bestimmte MEAs nicht mehr in der Lage innerhalb des Zellverbundes eines Brennstoffzelleblocks elektrische Energie zu liefern, so werden sie zwangsläufig zum Verbraucher innerhalb des Blockes, was eine temperaturkritische Phase initiieren kann. Die Temperaturanstiegsraten sind gegenüber einem Zellkurzschluss oder einer homogenen Gemischeinspeisung höher.

Während des Elektrolyseprozesses geht die Phase eines steilen Temperaturanstiegs scheinbar mit einer Widerstandserhöhung der PEM einher, der die Gesamtspannung an den Klemmen des Brennstoffzellenblockes absinken lässt. Dies könnte eine Möglichkeit zur Detektion dieses sicherheitskritischen Zustandes eröffnen.

Hot-Spots durch exotherme Reaktionen Für eine direkte exotherme Umsetzung ist das Vorliegen eines brennbaren Gemisches notwendig, welches bei Kontakt mit der Katalysatorschicht reagiert. Die erwartungsgemäße Wärmefreisetzung konnte experimentell nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionsraten im Gegensatz zur elektrochemischen Reaktion zur Erzeugung elektrischer Energie höher sein können, da die Umsetzung nicht auf die vorhandenen 3-Phasen-Zonen limitiert ist, sondern direkt an der Oberfläche von Katalysatorpartikeln stattfinden kann. Demzufolge kann der Temperaturanstieg

stieg pro Zeiteinheit in Abhängigkeit der übertretenden Brenngasmenge höher ausfallen als im Kurzschlussfall.

Die Wärmefreisetzung pro Zeiteinheit ist direkt mit der Umsatzrate verknüpft, die aufgrund der endlichen lokal zur Verfügung stehenden Katalysatorfläche begrenzt ist. Ein sprunghafter Temperaturanstieg ist aus diesem Grund nicht zu erwarten. Des Weiteren liegt das Gemisch direkt an der Übertrittsstelle weder homogen noch stöchiometrisch vor, was die maximal mögliche Umsatzrate zusätzlich senken könnte. Bei intakter Gasdiffusionsstruktur ist zusätzlich die Eduktnachführung über Diffusionsprozesse zu berücksichtigen. Eine angehende Verbrennungsreaktion würde nicht mit einer ausreichenden Menge an Reaktionsmitteln versorgt, da die Edukte die Gasdiffusionsstrukturen passieren müssen, um die Katalysatorschicht zu erreichen. Die exothermen Reaktionsraten werden demnach durch mehrere Faktoren limitiert. Durch vergleichbare Umsetzungsraten über der gesamten Fläche dürften auch im Bereich eines Gasübertrittes durch Vorliegen eines fetten Gemisches in diesem Bereich keine bedeutenden Temperaturgradienten auftreten.

Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit Das Auftreten von Temperaturerhöhungen durch exotherme Umsetzung ist nur in Bereichen möglich, in denen eine aktive Schicht sowie ein brennbares Gemisch vorliegen. Demzufolge ist mit einer Wärmefreisetzung im Bereich der Katalysatorschicht respektive der Flussfelder zu rechnen. Dies gilt ebenfalls für eine Aufheizung von Bereichen durch stark inhomogene Stromdichteverteilungen oder erhöhte elektrische Leistungsaufnahme durch Zellspannungsumpolung einer MEA. Als häufigste Ursache für das Auftreten von Hot-Spots werden exotherme Reaktionen eingeschätzt. Unter Berücksichtigung sämtlicher möglicher Ursachen ergibt sich für die Auftrittswahrscheinlichkeit von lokalen Temperaturerhöhungen P_{Hot} die in Tab. 8-3 aufgezeigten Auftrittswahrscheinlichkeiten¹.

¹ Durch Ansaugung von explosionsfähigem Gemisch ist eine exotherme Reaktion der brennbaren Bestandteile an der Katalysatorschicht nicht auszuschließen. Da der Katalysator speziell für die Redoxreaktion der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff ausgewählt ist, kann bezüglich dieses Brenngases mit einer hohen Umsatzrate im Vergleich zu anderen Brenngasen gerechnet werden. Die hervorgerufenen Aufheizraten durch andere Brennstoffe wie z.B. Methan sollten demnach nicht höher ausfallen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Einfluss verschiedener im Ex-Bereich vorkommenden Gase auf das Temperaturverhalten der Einzelzelle nicht untersucht werden. Ferner ist die Entzündbarkeit von andersartige Brennstoff/Luft-Gemische während des Brennstoffzellenbetriebes nicht bekannt.

Komponente	Subkomponente	P_{Gem}	P_{Hot}
Gasverteiler	Separatorplatte	selten	sehr selten
	Dichtung		
aktive Fläche / Sparatorplatte	Flussfeld Anfang	häufig	häufig
	Flussfeld Mitte		
	Flussfeld Ende		
Gas-sammler	Separatorplatte	häufig	sehr selten
	Dichtung		

Tab. 8-3: Einschätzung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von lokalen Temperaturüberhöhungen (Hot-Spots).

8.3 Einschätzung der Wahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen

Die Betrachtungen liefern eine Einschätzung hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit der Entzündung einer die Brennstoffzelle umgebenden explosionsfähigen Atmosphäre. Sie baut auf den ermittelten Auftretswahrscheinlichkeiten von Schlüsselereignissen aus Abschnitt 8.2 auf (vgl. Abb. 8-2). Es werden allgemeingültige Aussagen getroffen. Dabei erfolgt in diesem Abschnitt keine Berücksichtigung der spezifischen Kennzahlen wie beispielsweise die Temperaturklasse der vorliegenden Ex-At aufgrund der Anzahl der notwendigen Fallunterscheidungen.

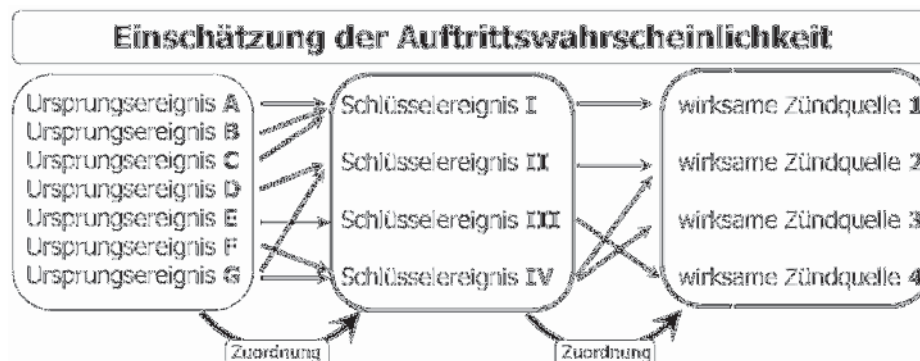


Abb. 8-2: Methodische Vorgehensweise für die Einschätzung der Auftretswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen über Schlüsselereignisse.

8.3.1 Flammen und heiße Gase

Flammen und heiße Gase durch Zünddurchschlag Es wird die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer wirksamen Zündquelle in Form von Flammen oder heißen Gasen bei Zünddurchschlag durch die Brennstoffzellenumschließung $P_{i,ZD}$ diskutiert. Für diesen Vorgang ist eine innere explosionsartige Verbrennungsreaktion Voraussetzung, die wieder-

um nur bei gleichzeitigem Vorhandensein einer wirksamen Zündquelle und eines explosionsfähigen Gemisches auftritt. Die Explosionsfähigkeit des Gemisches ist bereits durch P_{Ex} gegeben. Demnach ist die Zündfähigkeit von Hot-Spots als mögliche wirksame Zündquelle für ein explosionsfähiges Gemisch zu diskutieren, um daraus die Auftrittswahrscheinlichkeit dieser Zündquelle innerhalb der Brennstoffzelle $P_{i,Hot}$ abzuleiten. Dabei bedingen sich die Zündwilligkeit bzw. Entzündbarkeit als charakteristische Merkmal eines Gemisches und die Zündfähigkeit einer Zündquelle. Die Einbeziehung dieser Größen führt zur Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion. Anhand der Beurteilung der Explosionsauswirkungen dieser Reaktion auf die äußere Umgebung der Brennstoffzelle erfolgt die Ermittlung von $P_{i,ZD}$.

Bei intakter Gasdiffusionsschicht wird eine explosionsartige Verbrennungsreaktion eines Gemisches am Ort der Katalysatorschicht unabhängig von dem Vorhandensein einer wirksamen Zündquelle als unwahrscheinlich eingeschätzt. Die Gasdiffusionsstruktur stellt keinen ausreichenden freien Reaktionsraum bereit. Zudem wird durch die limitierte Eduktnachführung kein unverbranntes Gemisch im ausreichenden Maße zum Erhalt einer Verbrennungsreaktion nachgeführt. Die Auswirkung der UER beschränkt sich bei unbeschädigter GDL demnach auf eine Wärmefreisetzung im Bereich der Katalysatorschicht (Abb. 8-3).

Einen ausreichenden Reaktionsraum für ein unverbranntes Gemisch stellen dagegen die Kanalstrukturen der Flussfelder bereit. Da an dieser Stelle kein direkter Kontakt mit Katalysatorpartikeln besteht, ist nicht mit einer katalytisch unterstützten Wärmezündung zu rechnen. Eine Entzündung des Gemisches müsste demnach an der aufgeheizten Gasdiffusionsschicht erfolgen. Ob die lokale Temperaturerhöhung ausreicht, um eine Wärmezündung bei Annahmen eines an der Gasdiffusionsschicht vorbeiströmenden Wasserstoff/Luft-Gemisches zu initiieren, ist von mehreren Faktoren abhängig. Einerseits wirken sich Wärmeübertragungsvorgänge auf die lokal maximal erreichbaren Temperaturwerte aus. Durch die an der GDL vorbeiströmende Prozessgase wird Wärme durch Konvektion aus der Zelle ausgetragen. Die Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Materialien dürfte der Bildung hoher Temperaturgradienten im Bereich der Übertrittsstelle entgegenwirken. Mit zunehmender Weglänge innerhalb des Flussfeldes steigt die Inertgaskonzentration bzw. sinkt der Sauerstoffanteil des Gemisches. Mit diesem Vorgang der abnehmenden Zündwilligkeit des Gemisches geht eine Herabsetzung der Zündfähigkeit heißer Oberflächen einher. Andererseits wirkt sich der Betriebsdruck positiv auf die Zündfähigkeit aus, was schlimmstenfalls zu einem Absinken

der Zündtemperatur auf ein Grenzniveau von ca. 180 °C führen könnte. Die Untersuchungen zum Temperaturverhalten ergaben jedoch keine explosionsartige Ausbreitung einer Verbrennungsreaktion bis in die Messkammern bei Betriebstemperaturen von bis zu 180 °C. Dies lässt vermuten, dass dieses Temperaturniveau innerhalb der Brennstoffzelle für eine reine Wärmezündung eines Wasserstoff/Luft-Gemisches nicht ausreicht.

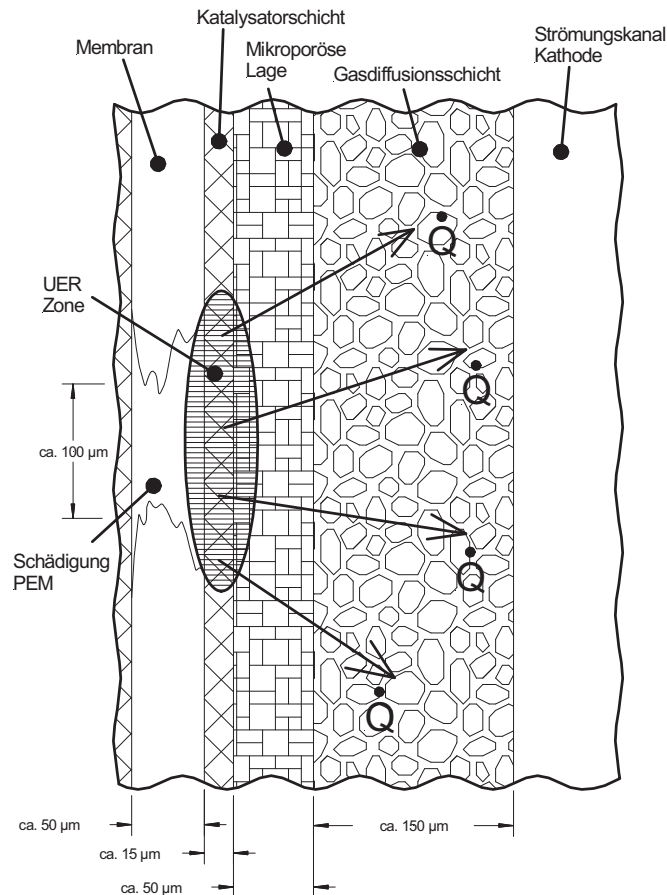


Abb. 8-3: Ausbildung einer lokalen Temperaturerhöhung bei Brenngasübertritt in den Kathodenraum durch Membranschädigung (schematisch). Ausschnitt entspricht dem Zoombereich aus Abb. 2-4.

Ein anderes Szenario ergibt sich bei geschädigter GDL. Sollten die Gasdiffusionsstrukturen derart geschädigt sein, dass ein direkter Kontakt von explosionsfähigem Gemisch innerhalb der Flusskanäle mit Katalysatorpartikeln der Elektrode ermöglicht wird, wäre ein katalytischer Entzündungsprozess zumindest nicht auszuschließen. In welcher Weise katalytische Effekte die Zündfähigkeit heißer Oberflächen beeinflussen, kann letztendlich nicht prognostiziert werden, da beispielsweise Strömungsprozesse die Gasaufheizung beeinflussen.

Innerhalb des Gasverteilers ist nicht von dem Auftreten einer wirksamen Zündquelle auszugehen. Die Entzündung eines explosionsfähigen Gemisches ist prinzipiell nur durch eine

Ausbreitung einer im Flussfeld initiierten Verbrennungsreaktion in den Gasverteilterraum möglich.

In die Einschätzung bezüglich $p_{i,ZD}$ fließen die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Explosionsdrücke ein. Zündungen innerhalb der Flusskanäle entwickeln trotz detonativer Verbrennungsvorgänge keine entscheidenden Spitzendrücke. Erst die Ausbreitung des Verbrennungsvorgangs in die Gasverteiler- oder Gassammlerstrukturen hat bedeutende Explosionsdrücke zur Folge. Deren Volumina sind mit denen der genutzten Messkammern zur Verbrennungsdetektion vergleichbar, so dass Drücke in ähnlicher Größenordnung angenommen werden können.

Das Stackdesign einer Brennstoffzelle bietet zahlreiche Öffnungen und Spalten, durch die ein Zünddurchschlag in Form einer Flamme oder heißer Gase erfolgen kann. Dies betrifft beispielsweise die Prozessgasauslässe oder die sich ergebenden Nuten zwischen den gestapelten Bipolarplatten. Die Anforderungen an zünddurchschlagsichere Spalte, wie sie in der Zündschutzart „Druckfeste Kapselung“ ([60079-1]) Anwendung finden, erfüllt die Umschließung einer Brennstoffzelle mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht. Dies führt zu dem Schluss, dass bei Stattfinden einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion innerhalb der Brennstoffzelle grundsätzlich von einer Entzündung der umgebende Ex-At auszugehen ist.

Experimentell ist der indirekte Nachweis einer wirksamen Zündquelle in Form einer heißen Oberfläche innerhalb der Brennstoffzelle durch Detektion einer explosionsartigen Verbrennungsreaktion nicht gelungen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die experimentellen Untersuchungen nicht alle kritischen Zustände, die während des Brennstoffzellenbetriebes auftreten, abdecken.

Da eine Beurteilung der Zündfähigkeit von heißen Oberflächen aufgrund der Vielzahl möglicher Einflussparameter auf den Entzündungsprozess und der Anzahl denkbarer Fehler-szenarien nur schwer möglich ist, erfolgt zunächst eine sehr konservative Einschätzung. Die Auftrittswahrscheinlichkeit einer zündwirksamen heißen Oberfläche $P_{i,Hot}$ wird mit der Auftrittswahrscheinlichkeit des Schlüsselereignisses P_{Hot} gleichgesetzt. In Kombination mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines explosionsfähigen Gemisches innerhalb derer die Zündfähigkeit von Zündquellen durch die Einschätzung der Zündwilligkeit des Gemisches indirekt Berücksichtigung findet, wird die vorausgegangene Annahme relativiert. Das Ergebnis der Auftrittswahrscheinlichkeit zweier logisch UND-verknüpfter Ereignisse geht aus Tab. 8-4 hervor.

WAHRSCHEIN- LICHKEIT	häufig	selten	sehr selten
häufig	selten	sehr selten	
selten	sehr selten		(sehr selten)
sehr selten			

Tab. 8-4: Qualitatives Ergebnis der Wahrscheinlichkeit bei Vorliegen einer logischen UND-Verknüpfung zweier Ereignisse.

Unter Einbringung der Auftretswahrscheinlichkeiten von explosionsfähigem Gemisch P_{Ex} während des Brennstoffzellenbetriebes bzw. des Abfahrvorganges (a) und des Anfahrvorganges (b) innerhalb der Brennstoffzelle und einer wirksamen Zündquelle innerhalb der Brennstoffzelle P_{Hot} , ergibt sich die folgende Einschätzung.

Kompo- nente	Subkompo- nente	(a) P_{Ex}	(b) P_{Ex}	P_{Hot}	(a) $P_{i,ZD}$	(b) $P_{i,ZD}$
Gasver- teiler	Separatorplatte					
	Dichtung	selten	selten	sehr selten	sehr selten	sehr selten
aktive Fläche	Flussfeld Anfang	häufig			selten	selten
	Flussfeld Mitte	selten	häufig	häufig	sehr selten	selten
	Flussfeld Ende	selten			sehr selten	selten
Gas- sammler	Separatorplatte					
	Dichtung	selten	häufig	sehr selten	sehr selten	sehr selten

Tab. 8-5: Einschätzung der Auftretswahrscheinlichkeit von Flammen oder heißer Gase bei Zünddurchschlag.

Hinsichtlich der Auftretswahrscheinlichkeit für den Fall (b) fließt nicht die Überlegung ein, dass während des Anfahrvorganges eine wirksame Zündquelle in Form eines Hot-Spots als selten eingeschätzt werden müsste, da eine thermische Aufheizung nicht sprunghaft erfolgen kann. Bevor kritische Temperaturen erreicht werden, sollte die Brennstoffzelle diesen kritischen Zustand bereits verlassen haben. Die Einschätzung ist in diesem Zusammenhang demzufolge konservativ ausgefallen.

Heiße Gase durch Hot-Spots Ist innerhalb der Brennstoffzelle mit dem Auftreten von Hot-Spots zu rechnen, wirkt sich dies direkt auf die Temperatur der Abgase der Brennstoffzelle aus. Die Prozessgase heizen sich beim Durchströmen der inneren Flussfeldstrukturen auf und werden am Gasauslass in die Umgebung abgegeben. Grundsätzlich kann ein

Erreichen von zündfähigen Temperaturen der Prozessmedien am Gasauslass nicht ausgeschlossen werden. Die Auftretswahrscheinlichkeit heißer Gase $P_{i,Gas}$ wird aus diesem Grund direkt mit der Auftretswahrscheinlichkeit von Hot-Spots innerhalb der Brennstoffzelle gleichgesetzt (Tab. 8-6).

Komponente	Subkomponente	P_{Hot}	$P_{i,Gas}$
Gasverteiler	Separatorplatte	sehr selten	sehr selten
	Dichtung		
aktive Fläche	Flussfeld Anfang	häufig	häufig
	Flussfeld Mitte		
	Flussfeld Ende		
Gas-sammler	Separatorplatte	sehr selten	sehr selten
	Dichtung		

Tab. 8-6: Einschätzung der Auftretswahrscheinlichkeit heißer Gase durch UER.

8.3.2 Heiße Oberflächen

Das Auftreten heißer Oberflächen ist direkt mit dem Vorhandensein von Hot-Spots innerhalb der Brennstoffzelle verknüpft. Eine Wärmeentwicklung innerhalb der Brennstoffzelle wirkt sich durch Wärmeleitung auf die Temperatur der äußeren Umschließung aus. Diese heiße Oberfläche kann für eine die Brennstoffzelle umgebende Ex-At eine effiziente Zündquelle darstellen. Hier sind für eine differenziertere Einschätzung die Kenntnis der Temperaturklasse der explosionsfähigen Atmosphäre und der spezifische Temperaturverlauf des Blocks bei Aufheizung im Fehlerfall notwendig.

In der Praxis dürfte der Temperaturanstieg pro Zeiteinheit der äußeren Oberfläche des Brennstoffzellenblocks höher ausfallen als bei der Versuchsreihe mit einer Einzelzelle, da der Stack aufgrund der kompakteren Bauweise die Wärme nicht so schnell abführen kann. In diesem Fehlerszenario, in dem von einer homogenen Aufheizung des gesamten Blocks ausgegangen werden kann, werden Schutzmaßnahmen die beispielsweise über eine Temperaturüberwachung der Kühlkreistemperatur eine Grenzwertüberschreitung detektieren, nicht berücksichtigt.

Durch die Wärmeleitfähigkeit der Materialien bleibt eine lokale Temperaturerhöhung nicht auf den betreffenden Bereich beschränkt. Schlimmstenfalls ist im Fehlerfall mit einer kritischen Erwärmung der gesamten Oberfläche der Brennstoffzelle auszugehen. Von einer Temperaturerhöhung sind demnach auch Subkomponenten betroffen, in denen die Ursache einer Temperaturerhöhung nur sehr selten auftritt (Tab. 8-7).

Komponente	Subkomponente	P_{Hot}	$P_{i,HO}$
Gasverteiler	Separatorplatte	sehr selten	häufig
	Dichtung		
aktive Fläche	Flussfeld Anfang	häufig	häufig
	Flussfeld Mitte		
	Flussfeld Ende		
Gas-sammler	Separatorplatte	sehr selten	häufig
	Dichtung		

Tab. 8-7: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit von heißen Oberflächen.

8.3.3 Direkte katalytische Umsetzung

Kommt die explosionsfähige Atmosphäre mit katalytisch wirkenden Materialien in Berührung, kann eine Selbstentzündung unter atmosphärischen Temperaturbedingungen nicht ausgeschlossen werden. Der Austrag von Katalysatorpartikeln aus den Abgasauslässen der Brennstoffzelle in die äußere Umgebung wird als sehr selten eingeschätzt. Die Materialstruktur schädigende Einwirkungen, welche die Katalysatorschicht freilegen, wie beispielsweise mechanischer Schlag, sind prinzipiell denkbar. Die Auftrittswahrscheinlichkeit dieser von externen Faktoren abhängigen Ursachen werden in dem Rahmen dieser Betrachtung als sehr selten eingeschätzt. Die Auftrittswahrscheinlichkeit durch katalytisch initiierte Entzündung $P_{i, kat}$ der Ex-At wird mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens freigelegter oder aus der Brennstoffzelle ausgetretener Katalysatorpartikel P_{kat} gleichgesetzt (Tab. 8-8).

Komponente	Subkomponente	P_{kat}	$P_{i, kat}$
Gasverteiler	Separatorplatte	sehr selten	sehr selten
	Dichtung		
aktive Fläche	Flussfeld Anfang	sehr selten	sehr selten
	Flussfeld Mitte		
	Flussfeld Ende		
Gas-sammler	Separatorplatte	sehr selten	sehr selten
	Dichtung		

Tab. 8-8: Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen durch katalytische Zündung.

8.3.4 Zusammenfassung

Um die Beziehung zwischen den ermittelten Schlüsselereignissen und den wirksamen Zündquellen abschließend zusammenfassend zu verdeutlichen dient Tab. 8-9¹. Die Pfeillinien geben Aufschluss über den Weg der Entscheidungsfindung.

Komponente	Subkomponente	Auftrittswahrsch. Schlüsselereignis				Auftrittswahrsch. Zündquelle			
		P_{Leck}	P_{Gem}	$P_{Ex(a)}$	P_{Hot}	$P_{i,ZD(a)}$	$P_{i,Gas}$	$P_{i,HO}$	$P_{i,kat}$
Gasverteiler	Separatorpl.	s. selten	selten	selten	s. selten	s. selten	s. selten	häufig	s. selten
	Dichtung	selten							
PEM	Flussf. Anfang			häufig		selten			
	Flussf. Mitte	häufig	häufig	selten	häufig	s. selten	häufig	häufig	s. selten
	Flussf. Ende			selten		s. selten			
Gas-sammler	Separatorpl.	s. selten	häufig	selten	s. selten	s. selten	s. selten	häufig	s. selten
	Dichtung	selten							

Beziehungen zwischen den Auftrittswahrscheinlichkeiten

Tab. 8-9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen eines PEM-Brennstoffzellenblocks während des Abfahrprozesses und des Brennstoffzellenbetriebes (Fall (a)).

Die erhöhte Auftrittswahrscheinlichkeit explosionsfähiger Gemische während des Anfahrens (Fall (b)) eines Brennstoffzellensystems hat Einfluss auf die Einschätzung der Wahrscheinlichkeit von Zünddurchschlägen $P_{i,ZD}$. Die Zusammenfassung ergibt folgendes Bild (Tab. 8-10).

¹ Das Datenmaterial stammt aus diesem Abschnitt und Abschnitt 8.2.

Komponente	Subkomponente	Auftrittswahrsch. Schlüsselereignis				Auftrittswahrsch. Zündquelle			
		P_{Leck}	P_{Gem}	$P_{Ex(b)}$	P_{Hot}	$P_{i,ZD(b)}$	$P_{i,Gas}$	$P_{i,HO}$	$P_{i,kat}$
Gasverteiler	Separatorpl. Dichtung	s. selten selten	selten	selten	s. selten	s. selten	s. selten	häufig	s. selten
	Flussf. Anfang								
PEM	Flussf. Mitte	häufig	häufig	häufig	häufig	selten	häufig	häufig	s. selten
	Flussf. Ende								
Gas-sammler	Separatorpl. Dichtung	s. selten selten	häufig	selten	s. selten	s. selten	s. selten	häufig	s. selten

Beziehungen zwischen den Aufttrittswahrscheinlichkeiten

Tab. 8-10: Zusammenfassung der Ergebnisse der Aufttrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen eines PEM-Brennstoffzellenblocks während des Anfahrprozesses (Fall (b)).

8.4 Bestimmung der Gerätekategorie

Bei der Einschätzung der Aufttrittswahrscheinlichkeit von wirksamen Zündquellen wurde bereits herausgestellt, dass katastrophales Versagen von Komponenten nicht in die Betrachtungen einbezogen wurde. Periphere Schutzsysteme, welche beispielsweise innerhalb des Kühlkreises die Temperatur des Kühlmediums überwachen, wurden wie bei einer Risikobeurteilung üblich vorerst nicht als Vorhanden angenommen. Eine weitere „worst-case“-Annahme betrifft die Kapazität des Kühlsystems, welche einer Temperaturerhöhung der Brennstoffzellenoberfläche nicht entgegenwirken kann. Hinsichtlich der Aufttrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen wird versucht, Abweichungen von Prozessparametern, die nicht über ein katastrophales Maß hinausgehen, durch eine konservative Einschätzung zu berücksichtigen.

Unter den genannten Voraussetzungen kann unter Beachtung der festgelegten Systemgrenze eine Zuordnung hinsichtlich der Gerätekategorie getroffen werden. Dafür wird die höchste Aufttrittswahrscheinlichkeit als dominante Größe herangezogen. Aus Tab. 8-9 bzw. Tab. 8-10 ist ersichtlich, dass aus der Brennstoffzelle austretende heiße Gase und heiße Oberflächen „häufig“ vorkommende Ereignisse darstellen. Dies bedeutet, dass die PEM-Brennstoffzelle im Normalbetrieb keine wirksame Zündquelle für eine sie umgebende explosionsfähige Atmosphäre darstellt. Als Ergebnis der Zündgefahrenbeurteilung kann demnach folgendes festgehalten werden: **Bei bestimmungsgemäßen Betrieb kann der PEM-Brennstoffzelle ein Schutzniveau entsprechend eines Gerätes der Kategorie 3 unterstellt werden.** Anders ausgedrückt ist für den Betrieb in Zone 2 das erforderliche

Normalmaß an Sicherheit gewährleistet, sofern das Gerät in Übereinstimmung mit dem vom Hersteller anzugebenden tolerierten Bereich hinsichtlich der Prozessgrößen betrieben wird.

Die Berücksichtigung von vorhersehbaren Missbrauch ist aufgrund der Systemgrenzenfestlegung an dieser Stelle nicht sinnvoll. Dieser Aspekt sollte erst bei der Entwicklung eines Schutzkonzeptes für das gesamte Brennstoffzellensystem einbezogen werden, bei dem die Systemgrenze auch periphere Komponenten einschließt.

9 Ansatzpunkte für ein Explosionsschutzkonzept

In diesem Kapitel werden Ansätze für ein mögliches Explosionsschutzkonzept auf Grundlage der Zündgefahrenbeurteilung aufgezeigt. Hinsichtlich der konzeptionellen Lösungen werden mögliche Schutzmaßnahmen und die an sie gestellten Anforderungen diskutiert. Eine Umsetzung und Validierung der Schutzkonzepte erfolgt im Rahmen dieser Arbeit nicht.

9.1 Risikobewertung

Nach dem Schema gemäß Abb. 4-4 erfolgt nach der Ermittlung der Gerätekategorie des Betriebsmittels durch eine Zündgefahrenbeurteilung die Bewertung des Risikos anhand Tab. 4-2. Dafür ist die Kenntnis von Randbedingungen bezüglich der Betriebsstätte von Bedeutung. Speziell sind Angaben zur Art und Auftrittswahrscheinlichkeit der explosionsfähigen Atmosphäre festzulegen, da sie die Risikostufe und damit den Umfang der Schutzmaßnahmen wesentlich beeinflussen. Es sollen deshalb die Randbedingungen für „Zone 1“ und eine Temperaturklasse „T4“ hinsichtlich der Ex-At am Ort der Betriebsstätte angenommen werden.

Das Ergebnis der Zündgefahrenbeurteilung liefert als wirksame Zündquellen für den sicherheitskritischen Fehlerfall heiße Oberflächen und heiße Gase, deren Auftrittswahrscheinlichkeit als „häufig“ eingeschätzt wurde. In diesem Zusammenhang soll allgemein als sicherheitskritischer Fehler ein Zustand gelten, der die Brennstoffzelle dazu veranlasst, den sicherheitstechnisch unbedenklichen Bereich zu verlassen. Ist die Fehlerursache nicht vermeidbar, so müssen Schutzkonzepte dafür Sorge tragen, dass die Brennstoffzelle keinen sicherheitskritischen Bereich erreicht, in der sie praktisch eine wirksamen Zündquelle darstellt.

Der Betrieb der Brennstoffzelle in „Zone 1“ ergibt nach Tab. 4-2 eine Risikostufe von „1“. Das Risiko ist demnach durch das Ergreifen von Explosionsschutzmaßnahmen um eine Stufe zu verringern, um das Betriebsmittel für den Einsatz in einem Bereich zu qualifizieren, in dem „gelegentlich“ mit dem Auftreten von explosionsfähiger Atmosphäre zu rechnen ist.

9.2 Vorüberlegungen zur Risikominderung

Um Ansatzpunkte für eine Reduzierung des Risikos zu identifizieren, ist es sinnvoll, zunächst die Struktur des qualitativen Fehlerbaumes des unerwünschten Ereignisses (Top-Event) herauszustellen (Abb. 9-1). Ein Herabsetzen des Risikos wäre beispielsweise über eine Reduzierung der Auftrittswahrscheinlichkeit der Basisereignisse erreichbar. Dieser Ansatz verfolgt die Erhöhung der inhärenten Sicherheit des Energiewandlers.

Bisher wurden innerhalb der Zündgefahrenbeurteilung Einflüsse externer Natur nicht berücksichtigt. Basisereignisse wie die Ansaugung von Ex-At und der Ausfall des Kühlsystems stellen derartige Einflüsse dar und sind bei den folgenden Betrachtungen einzubeziehen.

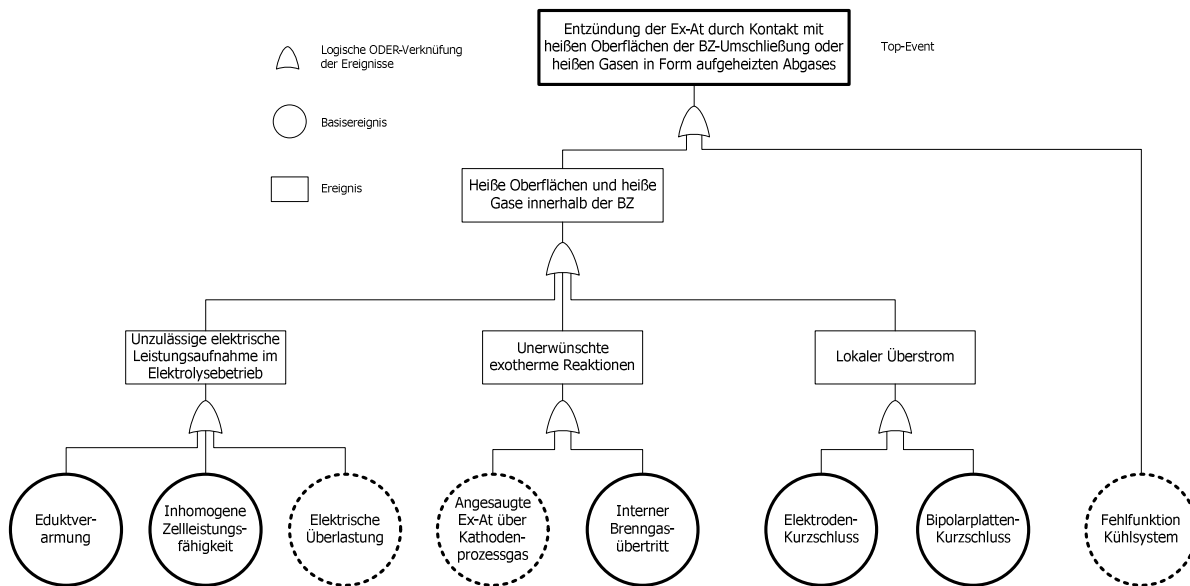


Abb. 9-1: Fehlerbaumstruktur des unerwünschten Ereignisses „heiße Oberflächen und Gase“.

9.2.1 Externe Einflüsse

Ansaugung von Ex-At

Zur Zeit liegt kein Datenmaterial vor, das eine Beurteilung

hinsichtlich des Erwärmungsverhaltens eines Brennstoffzellenblocks bei Einspeisung verschiedener im Ex-Bereich vorkommender brennbarer Gemische erlaubt. In dieser Arbeit wurden ausschließlich spezifische Versuche für Wasserstoff/Luft-Gemische durchgeführt. Über das Zündverhalten anderer Gasgemische während des Brennstoffzellebetriebes sind aus diesem Grund keine Aussagen möglich. Aus Mangel an Datenmaterial muss demnach schlimmstenfalls angenommen werden, dass es durch eine exotherme Reaktion an der kathodenseitigen Katalysatorschicht gelegentlich zum Auftreten einer Zündquelle in Form heißer Oberflächen¹ kommt, was innerhalb der Zone 1 nicht akzeptabel wäre. Kann die Wirksamkeit der Zündquelle nicht anderweitig verhindert werden, kann auf das Ereignis der Ansaugung explosionsfähiger Atmosphäre beispielsweise Einfluss genommen werden, indem die Versorgung von Prozessgas aus einem nicht explosionsgefährdeten Bereich (Nicht-Ex-Bereich) erfolgt.

¹ Eine explosionsartige Verbrennungsreaktion von brennbaren Gemischen innerhalb der Brennstoffzelle wird an dieser Stelle als selten eingeschätzt.

Fehlfunktion des Kühlsystems Um die Auswirkungen einer Fehlfunktion innerhalb des Kühlsystems sicherheitstechnisch zu analysieren, ist die genaue Kenntnis des Aufbaus des Subsystems notwendig, was nicht in dem Rahmen dieser Arbeit geschehen soll. An dieser Stelle gilt die Annahme, dass bei Ausfall oder Fehlfunktion mit dem Auftreten einer wirksamen Zündquelle gerechnet werden muss. Grundsätzlich darf innerhalb des Kühlsystems demzufolge für den Einsatz der Brennstoffzelle in Zone 1 nur selten ein sicherheitskritischer Fehler auftreten, sofern das Erreichen einer kritischen Temperatur nicht anderweitig verhindert wird.

Elektrische Überlastung Die Auswertung der Ergebnisse der experimentellen Versuche zeigt, dass eine Membran-Elektroden-Einheit bei bestimmungsgemäßer Prozessgasversorgung oberhalb ihres Nennstromes belastet werden muss, um das Fehlerszenario der Zellspannungsumkehr zu provozieren. Die Verhinderung der elektrischen Überlastung der Brennstoffzelle ist durch geeignete externe Sicherheitseinrichtungen zu gewährleisten. Dieses Fehlerszenario wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

9.2.2 Erhöhung der inhärenten Sicherheit

Die Basisursachen für das Top-Event stellen innerhalb der ZGB der interne Gasübertritt, der Elektrolysebetrieb oder der Kurzschluss einzelner MEAs dar. Jeder dieser Ursachen hat einen Anstieg der inneren Temperatur zur Folge (Hot-Spot), welcher nach außen wirksam werden kann.

Die klassischen Methoden des primären Explosionsschutzes wie beispielsweise die Substitution des Brenngases oder eine Konzentrationsbegrenzung können innerhalb der Brennstoffzelle nicht angewendet werden. Das Brenngas stellt einen nicht substituierbaren elementaren Bestandteil des Funktionsprinzips der Brennstoffzelle dar. Eine Verdünnung unterhalb der UEG würde die Leistungsfähigkeit des Energiewandlers wesentlich herabsetzen.

Die dominante Größe hinsichtlich der Basisereignisse dürfte die Auftrittswahrscheinlichkeit des internen Brenngasübertrittes darstellen. Eine daraus resultierende exotherme Reaktion kann nicht durch konstruktionstechnische Maßnahmen oder Designänderung der Brennstoffzelle verhindert werden, da die ursächliche aktive Schicht die Kernkomponente für den elektrochemischen Prozess darstellt.

Mit dem Erreichen einer Ausfallratenreduzierung von Komponenten mit Gasseparationsfunktion könnte die Auftrittswahrscheinlichkeit des Top-Events wesentlich beeinflusst werden. Dabei sind die üblichen Maßnahmen des Explosionsschutzes wie Überdimensionie-

rung oder Redundanz nur bedingt anwendbar. Wird beispielsweise die Membrandicke erhöht, um deren Resistenz gegenüber degradativen Einflüssen zu erhöhen, bedeutet dies eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit, was sich wiederum negativ auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle auswirkt. Im Bereich des Dichtungskonzeptes ist die Anwendbarkeit der Methoden zur Ausfallratenreduzierung denkbar. Beispielsweise könnten im kritischen Bereich der Brenngasverteilerstrukturen direkt auf die Bipolarplatte oder MEA aufgebrauchte Dichtungsrahmen, -bänder oder -lippen verstärkt oder doppelt ausgeführt werden.

Nach dem Stand der Technik lassen die derzeitigen Dichtungskonzepte und Materialien eine technisch dichte Ausführung nicht zu. Könnte das Ausmaß von Degradationseffekten verringert werden, ist von einem Absinken der Ausfallraten auszugehen. Auf diesen Parameter kann jedoch allenfalls indirekt durch eine optimale Betriebsführung innerhalb des vom Hersteller spezifizierten Bereiches Einfluss genommen werden. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass Degradationseffekte an den eingesetzten Materialien nicht verhindert werden können. Ferner ist bezüglich der Komponenten eines BZ-Blocks das in der Sicherheitstechnik bewährte Prinzip des „fail-safe“-Verhaltens¹ nicht umsetzbar.

Eine konstruktionstechnisch orientierte Maßnahme in Form einer Gestaltung der Flussfeldstrukturen hinsichtlich der Eigenschaft einer Flammendurchschlagssicherung zur Verhinderung der Explosionsausbreitung innerhalb der Brennstoffzelle erscheint nicht sinnvoll (vgl. Abschnitt 7.1.4). Eine explosionsartige Verbrennungsreaktion innerhalb der Brennstoffzelle wurde auf Grundlage der ZGB zudem als selten eingeschätzt, so dass eine Erhöhung der Sicherheit in diesem Bereich ohnehin keinen entscheidenden Einfluss ausüben würde. Ferner müsste bei einer Optimierung des Flussfelddesigns bezüglich von Merkmalen zur Erreichung der Durchschlagssicherheit ebenfalls die elektrische Leistung beeinflussende Parameter wie beispielsweise eine optimale Gas- und Druckverteilung über die gesamte Fläche berücksichtigt werden. Der Aufwand erscheint im Verhältnis zur erreichbaren Risikominderung nicht angemessen.

In Kapitel 7 werden sicherheitskritische Fehlerszenarien aufgezeigt, deren Ursachen im engen Zusammenhang mit Degradationserscheinungen von Brennstoffzellenkomponenten stehen. Zur Zeit existiert keine einheitliche Definition für das Ende der Lebensdauer von

¹ Dies betrifft Fehler- oder Versagenszustände, welche sich nicht sicherheitskritisch auswirken. Das System bleibt trotz Auftreten des Fehlers innerhalb eines gefahrlosen bzw. sicheren Bereiches.

Brennstoffzellen innerhalb derer bei bestimmungsgemäßen Betrieb der Brennstoffzelle sicherheitskritische Zustände während des Betriebes mit ausreichender Sicherheit ausgeschlossen werden können. Bei der Entwicklung eines Sicherheitskonzeptes ist dieser Sachverhalt zu berücksichtigen.

Die Möglichkeiten die inhärente Sicherheit einer PEM-Brennstoffzelle zu erhöhen, werden demzufolge als sehr begrenzt eingeschätzt. Aufgrund der aktuellen Bestrebungen der Forschung im Bereich der Brennstoffzellentechnologie die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer des Energiewandlers zu optimieren, könnten sich jedoch zukünftig Synergieeffekte für die Sicherheitstechnik ergeben.

Von der Möglichkeit die Zuverlässigkeit der Brennstoffzelle über die Betriebsbewährtheit nachzuweisen, ist der Energiewandler weit entfernt. Die Grundlage für diesen Nachweis bildet die Anzahl der im Markt befindlichen Geräte und die systematische Auswertung von sicherheitsrelevanten Fehlern während ihrer Einsatzdauer.

Unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Forschung sollten technische Maßnahmen, welche zur Risikoreduzierung beitragen, außerhalb der Brennstoffzelle ansetzen.

9.3 Explosionsschutzkonzept

9.3.1 Zündquellenüberwachung

Prinzipiell ist eine Zündquellenüberwachung mittels elektronischer Sicherheitseinrichtungen denkbar. Ein oder mehrere geeignete Diagnoseparameter müssen die rechtzeitige Erkennung einer Zündgefahr ermöglichen. Dazu werden im Folgenden die Möglichkeiten der messtechnischen Erfassung von Prozessparametern diskutiert, welche sicherheitsrelevante Daten über den Zustand einer Brennstoffzelle hinsichtlich des Auftretens wirksamer Zündquellen in der Form heißer Oberflächen und heißer Gase liefern könnten.

Der erste Ansatz besteht in der Überwachung der Wasserstoffkonzentration im Kathodenabgasstrom, um Brenngasübertritte zu detektieren. Es ist allerdings anzunehmen, dass mit dieser Methode nur große Leckagen innerhalb des Blocks erfasst werden können, da Wasserstoff/Luft-Gemische teilweise an den aktiven Zonen abreagieren und nicht zwangsläufig den Kathodenausgang erreichen. Eine wirksame Zündquelle in Form aus dem Block austretender heißer Gase oder heißer Oberflächen tritt unter Umständen schon vor einer Wasserstoffdetektion ein. Ferner sind die Anforderungen an ein Sensorelement im Vergleich zu beispielsweise Brenngasdetektion zur Raumüberwachung höher. Er sollte hochselektiv auf

Wasserstoff reagieren, um keinen Alarm durch Detektion brennbarer Bestandteile aus dem Ex-Bereich auszulösen und die Systemverfügbarkeit herabzusetzen. Die Bedingungen innerhalb des Kathodenabgases einer Brennstoffzelle setzen die Lebensdauer und Zuverlässigkeit der Sensoren durch die hohe Feuchte und Temperatur herab [Gossen 2007]. Von der ausreichend zuverlässigen Ausführung einer sicherheitsgerichteten Funktion kann demnach in diesem Zusammenhang nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht ausgegangen werden.

Eine weitere Möglichkeit stellt eine sensortechnische Temperaturüberwachung dar. Zu diesem Zweck ist die örtliche Identifikation der „temperaturkritischsten“ Stelle des Systems notwendig. Dies ist der Ort, an dem im Fehlerfall als erstes eine kritische Grenztemperatur überschritten wird. Für eine Platzierung von Sensoren zur Temperaturüberwachung bieten sich prinzipiell der Abgasstrom, das Gehäuse sowie das Brennstoffzellenkühlmedium an.

Da Hot-Spots innerhalb der Brennstoffzelle grundsätzlich an jedem Ort der aktiven Schicht auftreten können, ist die gesamte äußere Brennstoffzellenoberfläche als potentiell temperaturkritisch anzusehen. Die strategische Platzierung eines Sensors dürfte sich demnach als schwierig erweisen. Die Temperaturüberwachung des Kühlmediums wird aufgrund der hohen Wärmekapazität des Systems, zu dem auch das Material der Kühlkanäle gehört, als zu träge eingeschätzt, um über die Kühlmitteltemperatur rechtzeitig lokale sicherheitskritische Temperaturerhöhungen auf der Oberfläche der Umschließung zu detektieren.

Im Bereich der aktiven Schicht hervorgerufene Hot-Spots sollten sich grundsätzlich an einer Temperaturänderung des Kathodenabgasstromes erfassen lassen. Durch die geringe Wärmekapazität reagiert das Abgas schneller auf Temperaturänderungen als der Kühlkreislauf einer Brennstoffzelle. Allerdings passt sich das Gas beim Passieren eines Bereiches mit geringerer Temperatur relativ schnell an dieses Niveau an, weshalb diese Eigenschaft des Gases unter Umständen keinen Vorteil bietet. Ferner findet im Gassammler eine Durchmischung der Einzelzellen-Abluft statt, welche sich auf das Temperaturniveau des Gases am Kathodenausgang der Brennstoffzelle auswirkt. Es ist nicht auszuschließen, dass Leckagen innerhalb einzelner MEAs, welche lokal sicherheitskritische Hot-Spots auf der Oberfläche der Brennstoffzelle hervorrufen können, keinen wesentlichen Temperaturanstieg des Kathodenabgases bewirken. Heiße Oberflächen der Brennstoffzellenumschließung indirekt über die Kathodenabgastemperatur zu detektieren, wird demzufolge nicht als eine adäquate Methode zur Zündquellenvermeidung angesehen. Hinsichtlich der Zündquelle „heißen Gase“ am Kathodenauslass ist bei Implementierung eines ausreichend zuverlässigen Messsystems eine direkte Zündquellenüberwachung denkbar.

Die experimentellen Versuche zeigten eine Abhängigkeit der Brennstoffzellenspannung von der Brenngaskonzentration im Kathodenprozessgas. Unter Umständen könnte dieser Parameter zur Detektion sicherheitsrelevanter Brenngasübertritte genutzt werden. Die Detektion innerer Leckagen könnte durch den Vergleich der Zellspannung mit einem Referenzwert einer intakten Zelleinheit erfolgen. Allerdings haben verschiedene Größen und Zustände einen Einfluss auf die elektrochemischen Vorgänge. Weichen die Prozessbedingungen von ihren optimalen Werten ab, äußert sich dies in einem Abfall der Ausgangsspannung einer Zelleinheit. Ist der Befeuchtungsgrad der Membran durch einen beispielsweise zu hohen Kathodenluftstrom zu niedrig, sinkt die Protonenleitfähigkeit und mit ihr die Zellspannung. Bei einer Reaktandenunterversorgung einer Elektrode, welche durch verstopfte Gasverteilungsstrukturen mit Produktwasser entstehen kann, lässt sich ebenfalls ein Spannungsabfall beobachten. Demzufolge muss ein Absinken der Spannung nicht zwangsweise ein Indikator für einen sich anbahnenden sicherheitskritischen Zustand sein. Eine Sicherheitsabschaltung des Systems aufgrund eines Spannungsabfalls ohne sicherheitsrelevante Ursache würde die Systemverfügbarkeit¹ unnötig herabsetzen. Die Einzelzellspannung einer MEA ist jedoch nach dem derzeitigen Kenntnisstand der einzige Parameter, der zeitnahe Rückschlüsse auf den Zustand einer einzelnen Zelleinheit während des Betriebes erlaubt.

Die ausreichend zuverlässige Zündquellenüberwachung über einen einzigen Parameter erscheint nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht umsetzbar. Eine frühzeitige Erkennung sicherheitskritischer Zustände ist jedoch durch Auswertung und Interpretation mehrerer Prozessparameter denkbar. Die Vermeidung wirksamer Zündquellen mittels elektronischer Schutzeinrichtungen ist bei genauer Kenntnis des Prozesses und des Verhaltens der Systemkomponenten über eine entsprechende Interpretationsmatrix als übergeordnete Komponente des Prozessleitsystems prinzipiell möglich. Beispielsweise könnte eine angehende exotherme Reaktion im Innern der Brennstoffzelle durch geeignete Temperaturüberwachung des Kathodenabgases in Verbindung mit einer Einzelzellspannungsüberwachung detektiert werden. Dies stellt jedoch einen erheblichen messtechnischen sowie rechentechnischen Aufwand dar, der unter Umständen für ein System in der unteren Leistungsklasse von ca. 1 kW nicht gerechtfertigt ist. Des Weiteren sind zusätzliche spezifische Untersuchungen eines Brenn-

¹ Grundsätzlich ist bei der Entwicklung von Schutzkonzepten ein Kompromiss zwischen der Betriebsverfügbarkeit des Gerätes bzw. der Anlage und der Höhe des Sicherheitsniveaus notwendig. Dies bedeutet eine vernunftbasierte technische Lösung innerhalb eines bestimmten ökonomischen Rahmens zu finden.

stoffzellen-Blockes hinsichtlich des Spannungsverhaltens bei Vorliegen von Wasserstoff/Luft-Gemischen zur Festlegung eines Grenzwertes für eine Alarmschwelle notwendig.

9.3.2 Konzepte zur Verhinderung wirksamer Zündquellen

Mögliche Schutzkonzepte könnten auf dem Prinzip beruhen die explosionsfähige Atmosphäre von den wirksamen Zündquellen eines Gerätes fernzuhalten, eine Explosion innerhalb einer zünddurchschlagssicheren Kapselung in einem begrenzten Raum zuzulassen oder Zündquellen zu Überwachen, um deren Wirksamwerden durch messtechnisch orientierte Maßnahmen verhindern zu können.

Grundsätzlich ist bei der Entwicklung eines Schutzkonzeptes für ein Brennstoffzellesystem mit einer Ausgangsleistung von ca. 1 kW vor dem Hintergrund einer erwünschten hohen Systemeffizienz der technische Aufwand so gering wie möglich zu halten. Schutzkonzepte hinsichtlich einer Realisierung in Anlehnung an die Zündschutzart „Überdruckkapselung“ ([60079-2]) mit Inertgas oder Prozessluft stellen prinzipiell einen eleganten Lösungsweg dar, dürften jedoch aufgrund der resultierenden Komplexität des Gesamtsystems nicht wirtschaftlich umsetzbar sein.

Heiße Oberflächen Prinzipiell ist an jeder Stelle der Oberfläche der Brennstoffzelle im Fehlerfall eine kritische Temperaturerhöhung denkbar. Eine Zündquellenüberwachung über Temperatursensoren stellt aus diesem Grunde kein geeignetes Mittel hinsichtlich des Zündschutzes dar. Es liegt deshalb nahe, zunächst lokale Temperaturerhöhungen zu eliminieren. Dazu erscheint der Einsatz eines thermischen Ausgleichsmediums sinnvoll. Die Verhinderung eines direkten Kontaktes explosionsfähiger Atmosphäre mit lokal vorhandenen heißen Oberflächen auf der Brennstoffzellenumschließung ist auf diese Weise denkbar. Zwischen der Oberfläche der Brennstoffzelle und dem umgebenden Gehäuse der Kapselung könnte ein flüssiges Medium lokale Temperaturerhöhungen an der BZ-Oberfläche nach außen unwirksam machen, d.h. heiße Oberflächen auf der Brennstoffzelle würden sich nicht unmittelbar auf die Gehäuseoberfläche der Kapselung auswirken. Konvektionsvorgänge innerhalb des thermischen Ausgleichsmediums sorgen für eine homogene Temperaturverteilung auf der äußeren Oberfläche der Kapselung.

Dieser Ansatz löst demnach nicht das generelle Problem des Auftretens heißer Oberflächen. Ein Medium, in dem mit einer homogenen Temperaturverteilung gerechnet werden kann, eröffnet jedoch Möglichkeiten bezüglich einer örtlich punktuellen Temperaturüberwachung.

Heiße Gase Ein Kapselungskonzept ist bezüglich dieser Art der Zündquelle nicht umsetzbar, da das Abgas den BZ-Block zwangsläufig verlassen muss und in die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich möglicher Fehler-szenarien wird nicht mit einem sprunghaften Anstieg der Temperatur gerechnet. In diesem Fall könnte eine Temperaturüberwachung des kathodenseitigen Abgastromes eine Möglichkeit der Zündquellenüberwachung darstellen.

9.3.3 Konkretisierung eines möglichen Schutzkonzeptes

Ausgangslage Das Temperaturverhalten eines realen Brennstoffzellenblockes im Fehlerfall konnte bisher nicht experimentell untersucht werden. Aus diesem Grund werden im Voraus einige Annahmen bezüglich des Fehlerfalls getroffen, welche für die Konkretisierung eines Schutzkonzeptes notwendig sind:

- das Erreichen kritischer lokaler Temperaturwerte der Brennstoffzellenumschließung ist möglich,
- kritische lokale Temperaturwerte der Brennstoffzellenumschließung äußern sich nicht zwangsläufig in einer zeitnahen Erhöhung der Temperatur des Kühlmediums des Brennstoffzellenkühlkreises,
- kritische lokale Temperaturwerte der Brennstoffzellenumschließung äußern sich nicht zwangsläufig in einer Erhöhung der Temperatur der Kathodenabluft,
- eventuell vorhandene Korrelationen zwischen der Temperatur des eingesetzten Ausgleichsmediums, der Abgastemperatur und der Brennstoffzellenkühlkreistemperatur sind nicht bekannt,
- mit einem sprunghaften Temperaturanstieg innerhalb und außerhalb der Brennstoffzelle wird nicht gerechnet,
- es gelangen keine brennbaren Substanzen mit Ausnahme von Wasserstoff in das Innere der Brennstoffzelle.

Konzeptvorstellung Mangels verfügbarer Daten kann nicht von einer Beziehung zwischen den Temperaturen einzelner Subsysteme ausgegangen werden. Dies bedeutet, dass über beispielsweise die Abgastemperatur der Kathode nicht auf die Temperatur des Ausgleichsmediums geschlossen werden kann. Die Maßnahmen zur Herabsetzung der Auftrittswahrscheinlichkeit der verschiedenen Zündquellen werden aus diesem Grund unabhängig voneinander umgesetzt.

Hinsichtlich heißer Oberflächen kann explosionsfähige Atmosphäre von der Brennstoffzellenumschließung durch Eintauchen des BZ-Blockes in ein flüssiges Medium ferngehalten

werden. Erfolgt eine lokale Temperaturerhöhung, muss eine ausreichend homogene Temperaturverteilung durch Konvektion innerhalb des thermischen Ausgleichsmediums¹ erreicht werden, um einen kritischen lokalen Temperaturwert an der Oberfläche der Kapselung zu verhindern. Die Temperatur des Mediums sowie dessen Füllstand sind in geeigneter Weise mit ausreichender Zuverlässigkeit zu überwachen, da im Wesentlichen auf diesen Parametern der Zündschutz hinsichtlich heißer Oberflächen der Brennstoffzelle beruht.

Zur Verhinderung des Auftretens heißer Gase bietet sich eine Temperaturüberwachung an. Die verwendete Messmethode muss eine ausreichend dynamische Erfassung der Gas-temperatur zulassen. An diese Sicherheitseinrichtung werden zusätzlich Anforderungen bezüglich deren Sicherheitsintegrität gestellt.

Eine Möglichkeit der technischen Umsetzung des Schutzkonzeptes zeigt Abb. 9-2.

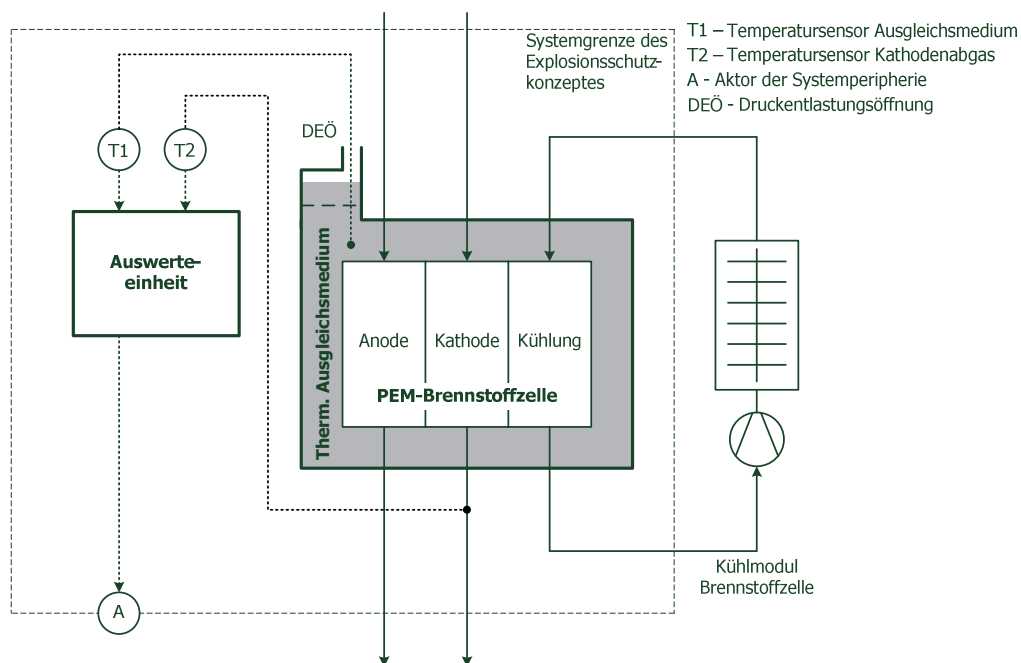


Abb. 9-2: Schematische Darstellung des Schutzkonzeptes einschließlich Sicherheitseinrichtungen.

Anhand des beispielhaften Temperaturverlaufes wird im Folgenden das Wirkprinzip der Temperaturüberwachung verdeutlicht (Abb. 9-3). Als kritische Temperatur gilt sowohl für die Kathodenabgas- als auch für die Oberfläche der Kapselung entsprechend der Temperaturklasse „T4“ der Wert von $T_{krit} = 135\text{ °C}$. Die Initiierung der Überführung der Brennstoffzelle in einen sicheren Zustand muss vor der Überschreitung dieses Grenzwertes erfolgen. Es

¹ Vorstellbar wären z.B. Flüssigkeiten auf Öl-, Silikon- oder Wasserbasis.

erscheint sinnvoll den Grenzwert T_{ab} knapp oberhalb der spezifizierten Temperatur des Brennstoffzellenbetriebes festzulegen, um einen ausreichenden Abstand zur kritischen Temperatur zu gewährleisten. Das System hat demnach die Zeit $\Delta t_{Ab,sich} = t_{krit} - t_{Ab}$, um einen sicheren Zustand beispielsweise durch Absperrung der Prozessgaszufuhr mit anschließender Inertisierung und Abschaltung des Gesamtsystems zu erreichen.

Die Kapselung ist mit einer Atmungseinrichtung bzw. Druckentlastungsöffnung auszustatten, damit Leckagen aus der Brennstoffzelle sicher in die Umgebung abgeführt werden können, ohne sich in der Kapselung gefahrbringend anzusammeln.

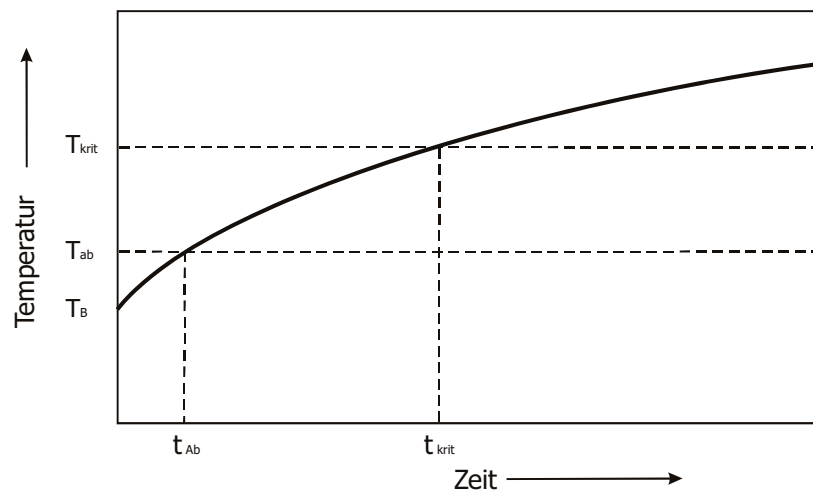


Abb. 9-3: Schematischer Temperaturverlauf an der Oberfläche der Kapselung bzw. des Kathodenabgases bei Erwärmung des Brennstoffzellenblockes im Fehlerfall.

Anforderungen an die Fehlertoleranz Ein Fehler stellt grundsätzlich eine Abweichung von allgemeinen Sollbedingungen dar. Ihm folgt eine Auswirkung und ihm geht eine Ursache voraus. Die Auswirkung tritt im Bereich der Verfahrenstechnik in der Regel in Form einer Prozessparameterabweichung auf. Durch einen Fehler kann ein Parameter wie beispielsweise die Oberflächentemperatur einer Brennstoffzelle sicherheitskritische Werte erreichen (vgl. Abb. 9-4).

Im Sinne des Explosionsschutzes führt ein nicht erkannter sicherheitskritischer Fehler zum Auftreten einer wirksamen Zündquelle. Der Grenzwert des Übergangs eines Prozessparameters in den sicherheitskritischen Bereich wird beispielsweise im Falle der Oberflächentemperatur durch die Temperaturklasse der vorhandenen Ex-At festgelegt. Bezüglich der Brennstoffzelle sind demnach alle Fehler zu berücksichtigen, welche zu einer wirksamen Zündquelle führen können. Eine Fehlerbetrachtung erfolgt für das Gerät selbst, als auch für die Maßnahmen des Explosionsschutzes.

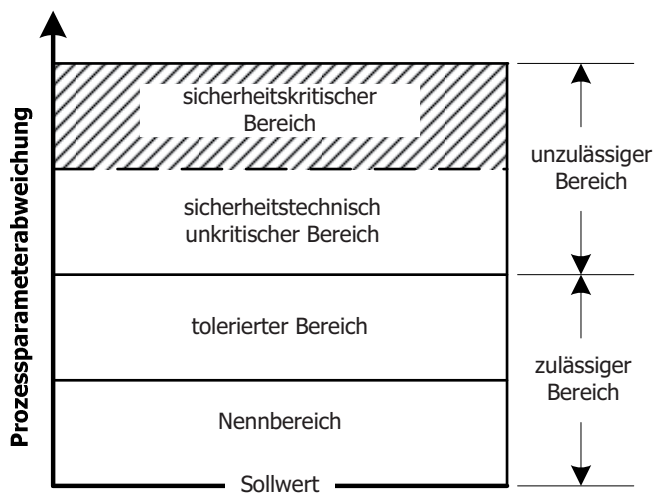


Abb. 9-4: Bereiche einer Prozessparameterabweichung.

Geräte der Kategorie 2 müssen eine Fehlertoleranz (FT) bezüglich des Zündschutzes von $FT = 1$ aufweisen (Tab. 5-1), d.h. bei Auftreten eines Fehlers darf eine Zündquelle nicht wirksam werden.

Die Brennstoffzelle stellt im Normalbetrieb keine wirksame Zündquelle dar. Bei Auftreten eines Fehlers wie z.B. einem internen Brenngasübertritt ist die Sicherheit jedoch nicht mehr gegeben. Das Betriebsmittel hat demnach eine Fehlertoleranz von $FT = 0$. Ein Fehler führt zur Aufhebung des Zündschutzes und damit zum unerwünschten Ereignis. Durch Einsatz von übergeordneten Schutzmaßnahmen kann die Fehlertoleranz des Gesamtsystems jedoch beeinflusst werden.

Die Wirksamkeit der Zündquelle „heiße Oberfläche an der Brennstoffzellenumschließung“ wird durch Verhinderung des direkten Kontaktes mit der Ex-At aufgehoben. Erst bei Auftritt mindestens eines weiteren Fehlers ist der Zündschutz unwirksam. Dies wird anhand des Ereignisbaumes deutlich (Abb. 9-5). Für eine Explosion muss der Füllstand innerhalb der Kapselung unterhalb eines festgelegten kritischen Wertes sinken. Diesem Ereignis müssen jedoch bestimmte Fehlerzustände vorausgehen. Der Füllstand muss unterhalb der Nachfüllgrenze fallen. Wird die Maßnahme zur Füllstandsüberwachung nicht korrekt ausgeführt, ist zusätzlich das Sinken des Füllstandes unterhalb einer kritischen Grenze für ein Auftreten des unerwünschten Ereignisses notwendig. Zwischen dem Initialereignis und dem Endzustand liegt demnach für die geforderte Fehlertoleranz von $FT = 1$ hinsichtlich dieses Szenarios eine ausreichende Versagensdistanz vor.

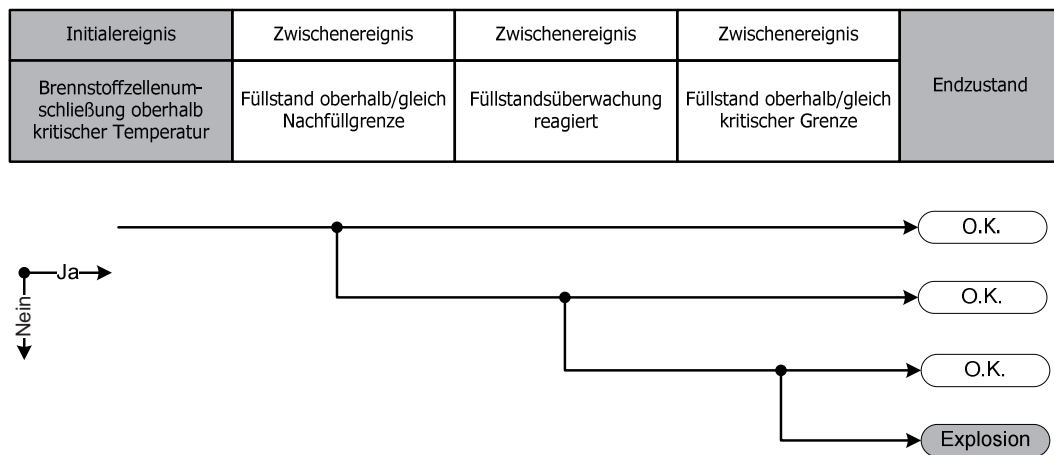


Abb. 9-5: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Oberfläche der Brennstoffzellenumschließung.

Ein weiteres Szenario für eine wirksame Zündquelle ergibt sich bezüglich des Auftretens heißer Oberflächen an den äußeren Wandungen der Kapselung. Es ist davon auszugehen, dass das Ausgleichsmedium durch lang anhaltenden Wärmestrom unzulässig erwärmt werden kann. Die qualitative Darstellung des Ereignisbaumes zeigt analog zum vorherigen Diagramm eine ausreichende Versagensdistanz bis zum Erreichen des unerwünschten Endzustandes. Erst bei einem Ausfall der Temperaturüberwachung des Ausgleichmediums können kritische Temperaturen auftreten.

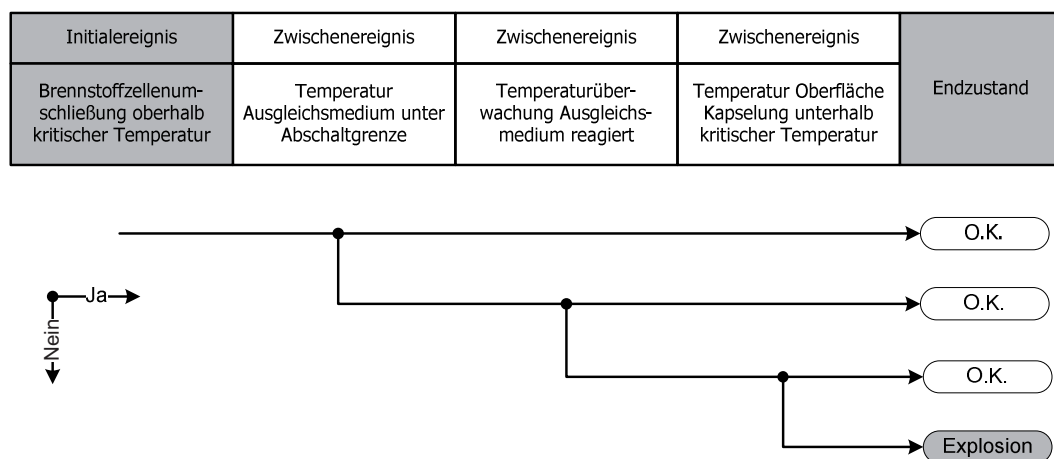


Abb. 9-6: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Oberfläche der Kapselung.

Abschließend wird die Fehlertoleranz der Schutzsystems zur Verhinderung der Zündquelle „heiße Gase“ aufgezeigt. Der erste Fehler besteht in einem Temperaturanstieg des Kathodenabgases. Erst bei Ausfall der temperaturüberwachenden Sicherheitseinrichtung und damit 2 Fehlern kann das unerwünschten Ereignis eintreten. Die Forderung einer Fehlertoleranz des Systems von FT = 1 ist demnach auch für diese Art der Zündquelle erfüllt.

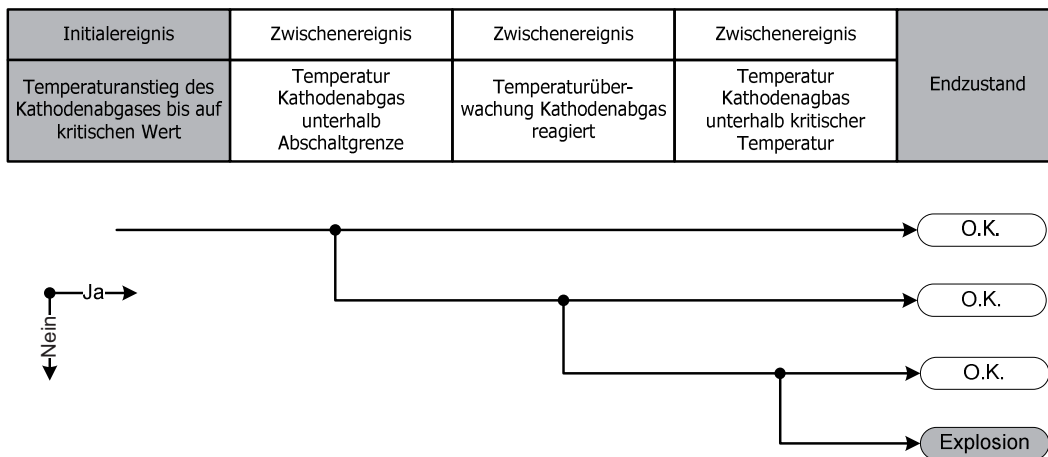


Abb. 9-7: Ereignisbaum für die Zündquelle heiße Gase außerhalb der Brennstoffzelle.

Anforderung an die Sicherheitseinrichtung Hinsichtlich einer Zuverlässigkeitsbeurteilung der Maßnahme zur Vermeidung von Zündquellen sind alle Elemente der Sicherheitskette einzubeziehen. Dazu gehören die beteiligten Sensoren, Aktoren sowie die logische Auswerteeinheit. Die sicherheitsgerichtete Funktion besteht in diesem Fall in der Verhinderung des Auftretens einer wirksamen Zündquelle in Form heißer Oberflächen oder heißer Gase.

Die brennstoffzellenspezifische Zündgefahrenbeurteilung ergab ein normales Maß an Sicherheit, weshalb dem Gerät die Gerätekategorie 3 zugesprochen werden kann. Um ein Betriebsmittel dieser Kategorie unter Einsatz von Sicherheitseinrichtungen zum Zwecke der Verhinderung wirksamer Zündquellen für den Betrieb in Zone 1 zu qualifizieren, ist eine Risikoreduzierung entsprechend einer Risikostufe 1 notwendig. Maßnahmen der Zündquellenüberwachung können zur Verwendung von Tab. 4-2 als sekundäre Explosionsschutzmaßnahmen behandelt werden. Aus Tab. 9-1 ist ersichtlich, dass eine Risikoreduzierung der Stufe 3 nicht durch Maßnahmen der Zündquellenüberwachung möglich sind.

Reduzierung der Risikostufe	Anforderung an die Schutzeinrichtung
1	SIL 1, FT = 0
2	SIL 2, FT = 1

Tab. 9-1: Anforderungen an die Schutzeinrichtung in Abhängigkeit des Grades der Risikoreduzierung nach [50495].

Für eine sicherheitsgerichtete Funktion, welche das Wirksamwerden einer Zündquelle verhindern soll, wird demnach eine Sicherheitsintegrität („safety-integrity-level“: SIL,

[61508], [61511]) der Höhe SIL = 1 gefordert. An die Sicherheitseinrichtung selbst werden innerhalb der Zone 1 in diesem Fall keine Anforderungen bezüglich der Fehlertoleranz gestellt.

Eine Sicherheitseinrichtung im Sinne der [50495] stellt demnach die Temperaturüberwachung des Ausgleichsmediums zur Verhinderung heißer Oberflächen an den Wandungen der Kapselung sowie die Temperaturüberwachung des Kathodenabgases dar. Die sicherheitsgerichtete Funktion ist demzufolge jeweils mit einer Sicherheitsintegrität von SIL = 1 auszuführen.

Bezüglich des Füllstandes des thermischen Ausgleichsmediums kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass ein Absinken unterhalb einer kritischen Grenze innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls nicht häufig auftritt. Den Fehlerausschluss kann diese Maßnahme des Zündschutzes jedoch nicht für sich beanspruchen. Eine Überwachungsmaßnahme in Form einer regelmäßigen Prüfung des Füllstandes im Zuge einer Wartung wird in Anlehnung an die Zündschutzart „Ölkapselung“ ([50015]) in diesem Fall als ausreichend erachtet.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb des Explosionsschutzes hat sich in der Praxis ein bestimmtes Verfahren zur Erkennung und Verhinderung von Explosionsgefahren etabliert. Diese Methode setzt die Kenntnis der Gerätekategorie voraus. Diese Größe ist mit der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen des betreffenden Betriebsmittels verknüpft. Hinsichtlich des Einsatzes innovativer Technologien, wie beispielsweise der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, ist die Zuordnung einer Kategorie bisher nicht direkt möglich. Für den Einsatz in explosionsgefährdeten Betriebsstätten sind zur Ermittlung der Gerätekategorie vorerst die von einem Betriebsmittel ausgehenden Zündgefahren zu beurteilen. Dazu ist im Zuge einer Explosionsgefährdungsbeurteilung ein Verfahren zur Durchführung einer Zündgefahrenbeurteilung des Energiewandlers entwickelt worden.

Eine analytische Vorgehensweise zur Identifikation potentieller Zündquellen erfolgt in Anlehnung an die Fehlerbaummethode. Diese zunächst theoretische Betrachtung liefert Kausalitätsketten, hinsichtlich möglicher Zündquellen für eine die Brennstoffzelle umgebende explosionsfähige Atmosphäre, in Form eines Ereignisablaufdiagramms.

Während des bestimmungsgemäßen Betriebes sind die Brennstoffzellenkomponenten chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen ausgesetzt, die zu Degradationserscheinungen führen. In diesem Zusammenhang ist ein Verlust von sicherheitsrelevanten Eigenschaften nicht auszuschließen. Die Polymerelektrolytmembran ist die Komponente mit der geringsten Widerstandsfähigkeit gegenüber degradativen Einflüssen. In diesem Zusammenhang können Leckagen zu brennbaren oder explosionsfähigen Gemischen innerhalb der Brennstoffzelle führen. Dies kann weitere Ereignisse, wie die Bildung von Hot-Spots durch exotherme Umsetzung brennbaren Gemisches an den Katalysatorschichten der Membran-Elektroden-Einheiten zur Folge haben. Die thermischen Auswirkungen tragen zu einer fortschreitenden Materialdegradation bei. Ein Fehlerausschluss kann demzufolge nicht beansprucht werden. Das heißt, es muss unterstellt werden, dass speziell die Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit eine sicherheitsgerichtete Funktion im Sinne des Explosionsschutzes nicht ausreichend zuverlässig ausführen können.

Als direkte mögliche Ursachen für das unerwünschte Ereignis – die Entzündung von gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre – können Flammen und heiße Gase, heiße Oberflächen und direkte katalytische Reaktionen der explosionsfähigen Atmosphäre an Katalysatorpartikeln identifiziert werden.

Zur Einschätzung der Kritikalität von Ereignissen innerhalb der Kausalitätsketten und der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen werden experimentelle Versuche durchgeführt. Dabei werden verschiedene Fehlerszenarien nachgestellt, die während des Brennstoffzellenbetriebes auftreten können, um sicherheitskritische Auswirkungen zu identifizieren.

Parameter wie beispielsweise Feuchte oder Sauerstoffkonzentration beeinflussen wesentlich die Zündfähigkeit von Zündquellen. Eine explosionsartige Verbrennungsreaktion innerhalb der Brennstoffzelle kann während der Versuchsdurchführung nicht nachgewiesen werden. Es kann angenommen werden, dass die Zündwilligkeit von kathodenseitigen Wasserstoff/Luft-Gemischen innerhalb der Brennstoffzelle während des Betriebes stark herabgesetzt wird. Die thermischen Auswirkungen verschiedener Fehlerszenarien, wie beispielsweise elektrische Überlastung, Eduktverarmung oder unerwünschte exotherme Reaktionen durch Brenngasübertritt, können sicherheitskritische Dimensionen erreichen. In diesem Zusammenhang stellt sich der Vorgang einer Zellspannungsumkehr hinsichtlich der Kritikalität als besonders schwerwiegend heraus.

Bei der qualitativen Einschätzung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen flossen die experimentellen Ergebnisse ein. Unter Berücksichtigung möglicher Fehlerzustände erfolgt die Zuordnung von Wahrscheinlichkeitsaussagen. Dazu werden zunächst die Auftrittswahrscheinlichkeiten von Schlüsselereignissen eingeschätzt, um die wirksamen Zündquellen in „häufig“, „selten“ oder „sehr selten“ vorkommende Ereignisse zu kategorisieren. Eine wirksame Zündquelle, in Form von Flammen und heißen Gasen als Ursache eines Zünddurchschlages, setzt eine explosionsartige Verbrennungsreaktion innerhalb der Brennstoffzelle voraus und wird als „selten“ eingeschätzt. Die direkte Entzündung einer explosionsfähigen Atmosphäre an frei zugänglichen Katalysatorpartikeln dürfte „sehr selten“ auftreten. Als „häufig“ sind, aufgrund der Anzahl an verschiedenen möglichen Fehlerszenarien, zündfähige heiße Gase und Oberflächen einzuschätzen. Die Bewertung der Auftrittswahrscheinlichkeiten hinsichtlich der dominanten wirksamen Zündquellen führt zu einer Einstufung in die Gerätekategorie 3. Die Brennstoffzelle stellt demzufolge im Normalbetrieb keine wirksame Zündquelle für eine sie umgebende explosionsfähige Atmosphäre dar. Während des bestimmungsgemäßen Betriebes ist das erforderliche Normalmaß an Sicherheit gewährleistet.

Abschließend erfolgt auf Grundlage der Zündgefahrenbeurteilung die Entwicklung eines Explosionsschutzkonzeptes, um eine PEM-Brennstoffzelle für den Betrieb im explosionsge-

fährdeten Bereich der Zone 1 zu qualifizieren. Dafür gilt es, die Anforderungen bezüglich der Fehlertoleranz und der Reduzierung der Auftrittswahrscheinlichkeit wirksamer Zündquellen für die Gerätekategorie 2 zu erfüllen. Das Konzept basiert auf Maßnahmen zur Verhinderung des direkten Kontaktes explosionsfähiger Atmosphäre mit der Brennstoffzelle und der Zündquellenüberwachung hinsichtlich heißer Oberflächen und Gase.

Das ausgearbeitete Explosionsschutzkonzept bietet Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten. Die Maßnahmen des Konzeptes müssen praktisch umgesetzt werden. Anhand eines Demonstrationsobjektes ist eine Validierung der Explosionsschutzmaßnahmen erforderlich. Peripheriekomponenten, wie beispielsweise Kompressoren, Pumpen und Sensoren, sind ebenfalls explosionsgeschützt auszuführen, um ein PEM-Brennstoffzellensystem zum Einsatz in explosionsgefährdeten Betriebstätten zu realisieren.

Literaturverzeichnis

- [And2002] Andraus, B. H.: Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle. Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie. Dissertation. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne 2002.
- [Ander1979] Anderlohr, A.; Hedden, K.: Charakterisierung der Aktivität von Katalysatoren durch Bestimmung der Zündtemperatur exothermer Reaktionen. Chemie Ingenieur Technik. Ausgabe 51 (1979), Nr. 8. Verlag Chemie. Weinheim 1979
- [Aren2004] Arends, G.: Mathematische Modellierung von Niedertemperatur-Brennstoffzellenstapeln. Dissertation. Technische Hochschule Aachen. Aachen 2004.
- [Atk1996] Atkins, P.W.; Beran, J.A.: Chemie – einfach alles. 2. Auflage. VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim 1969
- [Bar1997] Bartels et al.: Gefahrenermittlung, Gefahrenbewertung - Praxisbewährte systematische Methoden. Internationale Sektion der IVSS für die Verhütung von Berufskrankheiten in der chemischen Industrie. Heidelberg 1997.
- [Bew2002] Bewer, T.: Massenströme und Stromdichteverteilung in flüssig gespeisten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Dissertation. Technische Hochschule Aachen. Aachen 2002.
- [Brandes2003] Brandes, E.; Möller, W.: Sicherheitstechnische Kenngrößen. Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase. Wirtschaftsverlag. Bremerhaven 2003.
- [Bran2003] Brandes, E.; Thedens, M.: Kenngrößen des Explosionsschutzes bei außeratmosphärischen Bedingungen. PTB-Mitteilung 113. Heft 2. Braunschweig 2003.
- [Bran2007] Brandes, E.; Hirsch, W.: Zündtemperaturen binärer Gemische bei erhöhten Ausgangsdrücken. Vorträge zum 11. BAM/PTB-Kolloquium zu Fragen der physikalischen und chemischen Sicherheitstechnik. PTB Bericht PTB-Ex-1. S.7-16.

- [Cad1999]** Cadwallader, L. C.; Herring, J. S.: Safety Issues with Hydrogen as a Vehicle Fuel. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory. Idaho 1999.
- [Chong2008]** Chongyaou, F.: Entwicklung eines Ablaufprogramms zur Steuerung und Überwachung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellensystems. Studienarbeit im Fachbereich „System- und Eigensicherheit“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Braunschweig 2008.
- [Con1995]** Conrad, D.; Kaulbars, R.: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff. Chemie Ingenieur Technik. Ausgabe 67 2/1995.
- [Eber1995]** Eberhardt, O.: Die EU-Maschinenrichtlinie. Praktische Anleitung zur Anwendung der europäischen Richtlinien zur Maschinensicherheit – Mit allen Richtlinientexten. 4. Auflage. Renningen 1995.
- [Eber2003]** Eberhardt, O.: Gefährdungsanalyse mit FMEA. Die Fehler-Möglichkeiten- und Einfluss-Analyse gemäß VDA-Richtlinie – Mit Anwendungsbeispiel „Gefährdung von Maschinen“. Renningen 2003.
- [Fleck1983]** Fleck, K. (Hrsg.): Explosionsschutz in der Elektrotechnik für energie- und leittechnische Anlagen. Berlin/Offenbach 1983.
- [Fow2007]** Fowler, M.: Materials and System Degradation in PEM Fuel Cells. Vortragsfolien zum Fuel Cell Technology Day. Queen’s-RMC Fuel Cell Research Centre. Kingston, Ontario 2007.
- [Gar2007]** Garche, J.: Brennstoffzellen – Sand der Technik, Problemkreise in Bezug auf Alterung und Lebensdauer. Vortrag zum Workshop Lebensdauerprognosen von Brennstoffzellen. Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm. Ulm 2007.
- [Gohm2006]** Gohm, W.: Explosionsschutz in der MSR-Technik, Leitfaden für den Anwender. Heidelberg 2006.
- [Gos2007]** Gossen, F.: Überlegungen zu Zulassungs- und Sicherheitsfragen im Umfeld von Brennstoffzellensystemen für das Beispiel von Brennstoffzellen-Heizgeräten. Vortrag zum Expertenworkshop Zulassungs- und Sicherheitsfragen im Umfeld von Brennstoffzellensystemen. Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm. Ulm 2007.

- [Joch2000]** Jochum, Ch.: Gefahrenanalyse zur Bewertung des Gefahrenpotentials von prozessbezogenen Anlagen. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Fb 895. Dortmund/Berlin 2000.
- [Krä1997]** Krämer, M.; Johannmeyer, U.; Wehinger, H.: Elektronische Schutzsysteme in explosionsgeschützten Anlagen – Einsatz von Rechnern im Explosionsschutz – Schutzanforderungsstufen und Versagensdistanz. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz. Wirtschaftsverlag NW. Dortmund/Berlin 1997.
- [Krey2006]** Kreysa, G.; Langer, O.-U.; Pfeil, N. (Hrsg.): Quantitative Risikoanalyse – Quo vadis ?. 44. Tutzing-Symposium. DECHEMA. Frankfurt a. M. 2006.
- [LaCon2003]** LaConti, A. B.; Hamdan, M.; McDonald, R. C.: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Volume 3: Fuel Cell Technology and Applications. Chapter 49. Mechanisms of membrane degradation. ISBN: 0-471-49926-9. John Wiley & Sons. 2003
- [Lar2003]** Larminie, J.; Dicks, A.: Fuel Cell Systems Explained - Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. ISBN 0-470-84857-X. Chichester 2003.
- [Leh2004]** Lehnert, W.: Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC. FSV Themen. 2004
- [Mark2004]** Markus, D.; Maas, U.: Die Berechnung von Explosionsgrenzen mit detaillierter Reaktionskinetik. Chemie Ingenieur Technik. Ausgabe 2004, Volumen 76, Nr. 3.
- [Nabe1963]** Nabert, K.; Schön, G.: Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe. 2., erweiterte Auflage. Braunschweig 1963.
- [NUREG1981]** Vesely, W. E.; Goldberg, F. F.; Roberts, N. H.; Haasl, D. F.: Fault Tree Handbook. NUREG-0492. Report of the Systems and Reliability Research Office of Nuclear Regulatory Research and U.S. Nuclear Regulatory Commission. Washington D.C. 1981.
- [Ole1984]** Olenik, H.; Rentzsch, H.; Wetstein, W.: Handbuch für Explosionsschutz. 2. überarbeitete Auflage. Verlag W. Giardet. Mannheim 1984.
- [Pan2004]** Panchenko, A.: Polymere Electrolyte Membrane Degradation and oxygen reduction in fuel cells: an EPR and DFT investigation. Dis-

- sertation. Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart. Stuttgart 2004.
- [PTB2008]** Jahresbericht der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt 2008. Bericht der Abteilung chemische Physik und Explosionsschutz. Explosionsdruck in kleinen Volumina. Braunschweig 2009.
- [Re2006]** Rettig, T.: Entwicklung eines Messplatzes für ein Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellensystem. Studienarbeit im Fachbereich „System- und Eigensicherheit“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Braunschweig 2006.
- [Ring1994]** Ringland, J. T.: Safety Issues for Hydrogen-Powered Vehicles. Sandia National Laboratories Report. Albuquerque 1994.
- [SABINE]** Erarbeitung von Grundlagen zur Sicherheitsanalyse von verfahrenstechnischen Anlagen mit Brennstoffzellen in stationären Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen für einen Brennstoffeinsatz kleiner 70 kW (SABINE). BMWA-Verbundprojekt. Schlussbericht. 2003.
- [Sauer2007]** Sauer, U.; Wenzl, H.: Konzepte der Lebensdauerprognose. Vortrag zum Workshop Lebensdauerprognosen von Brennstoffzellen. Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm. Ulm 2007.
- [Scho2007]** Scholta, J.: Ergebnisse Gemeinschaftsprojekt „PEMFC-Lebensdauer“. Workshop Lebensdauerprognosen von Brennstoffzellen. Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle. Ulm 2007.
- [Schrö2002]** Schröder, V.; Emonts, B.; Janssen, H.; Schulze, H.-P.: Explosionsgrenzen von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei Drücken bis 200 bar. Chemie Ingenieur Technik. Ausgabe 75 7/2003.
- [Schrö2005]** Schröder, V.; Holtappels, K.: Explosion Characteristics of Hydrogen-Air and Hydrogen-Oxygen Mixtures at Elevated Pressures. Paper. International Conference of Hydrogen Safety. Pisa, Italia. Sept. 2005.
- [Stahl1998]** Explosionsschutz-Grundlagen. Einführung in den Explosionsschutz elektrischer Betriebsmittel und Anlagen. R. Stahl Schaltgeräte GmbH. Dokumentenversion S-SD-02-D-12/98.
- [Steen2000]** Steen, H. (Hrsg.): Handbuch des Explosionsschutzes. Wiley-VCH Verlag. Weinheim 2000.
- [Stein2000]** Steinfort, Marc: Fortgeschrittene Systemlösungen für einen elektrochemischen Energiewandler mit materialsparender Zell- und Stapel-

- konzeption. Dissertation. Fakultät für Bergbau der Technischen Universität Clausthal. Clausthal 2000.
- [The2002] Thedens, M.: Funkenzündung von Gasgemischen bei erhöhten Drücken und Temperaturen für die Zündschutzart Eigensicherheit. Dissertation. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Braunschweig 2002.
- [Tho1997] Direct-Hydrogen-Fueled Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell System for Transportation Applications. Hydrogen Vehicle Safety Report. Performed by Ford Motor Company. Dearborn 1997.
- [Wild2000] Wilday, A. J.; Wray, A. M.; Eickhoff, F.; Unruh, M.; Halama, S.; Fae, E.; Conde Lazaro, E.; Reina Perbal, P.: Determination of Safety Categories of Elektrical Devices used in Potentially Explosive Atmospheres (SAFEC). Contract No. CT98-2255. Final Report. 2000
- [Will2003] Will, T.: Untersuchung zum Einsatz von PVD-Verfahren zur Herstellung katalytischer Schichten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen. Disserstation. Universität Kiel. 2003.

Richtlinien und Standards:

- [BauvorVI] Klassifikations- und Bauvorschrift VI-3-11. Ergänzende Vorschriften und Richtlinien – Maschinenanlagen - Richtlinien für den Einsatz von Brennstoffzellen-Systemen an Bord von Wasserfahrzeugen. Germanischer Lloyd. Ausgabe 2002.
- [BGR104] Berufsgenossenschaftliche Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit. BGR 104. Explosionsschutzregeln. Ausgabe Januar 2007.
- [1127-1] DIN EN 1127-1:2007. Explosionsfähige Atmosphären - Explosionsschutz – Teil 1: Grundlagen und Methodik.
- [12100-1] EN ISO 12100-1:2003. Sicherheit von Maschinen - Grundbegriffe, allgemeine Gestaltungsleitsätze – Teil 1: Grundsätzliche Terminologie, Methodologie.
- [12100-2] EN ISO 12100-2:2003. Sicherheit von Maschinen - Grundbegriffe, allgemeine Gestaltungsleitsätze – Teil 2: Technische Leitsätze.
- [13849-1] DIN EN ISO 13849-1:2006. Sicherheit von Maschinen - Sicherheitsbezogene Teile von Steuerungen – Teil 1: Allgemeine Gestaltungsleitsätze.

- [13849-2] DIN EN ISO 13849-1:2006. Sicherheit von Maschinen - Sicherheitsbezogene Teile von Steuerungen – Teil 2: Validierung.
- [14121-1] DIN EN ISO 14121-1:2007. Sicherheit von Maschinen - Risikobeurteilung – Teil 1: Leitsätze.
- [50015] DIN EN 50015:2000. Elektrische Betriebsmittel für explosionsgefährdete Bereiche. Ölkapselung „o“.
- [50020] DIN EN 50020:2002. Elektrische Betriebsmittel für explosionsgefährdete Bereiche. Eigensicherheit „i“.
- [50495] FprEN 50495:Oktober 2008. Sicherheitseinrichtungen für den Betrieb von Geräten im Hinblick auf Explosionsgefahren. Schuss-Entwurf.
- [51649-1] DIN 51649-1. Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen in Luft.
- [51794] DIN 51794:2003. Prüfung von Mineralölkohlenwasserstoffen – Bestimmung der Zündtemperatur
- [61882] IEC 61882:2001. Gefährdungs- und Betreibbarkeitsuntersuchung (HAZOP) – Leitfaden.
- [62282] Normenreihe IEC 62282. Brennstoffzellentechnologien.
- [60079] Normenreihe IEC 60079. Elektrische Betriebsmittel für gasexplosionsgefährdete Bereiche.
- [60079-1] DIN EN 60079-1:2004. Elektrische Betriebsmittel für gasexplosionsgefährdete Bereiche – Teil 1: Druckfeste Kapselung „d“.
- [60079-2] DIN EN 60079-1:2004. Elektrische Betriebsmittel für gasexplosionsgefährdete Bereiche – Teil 2: Überdruckkapselung „p“.
- [60079-11] DIN EN 60079-1:2004. Explosionsfähige Atmosphäre – Teil 11: Geräteschutz durch Eigensicherheit „i“.
- [61025] DIN EN 61025:2007. Fehlzustandsbaumanalyse (Fault Tree Analysis).
- [61508] Normenreihe DIN EN 61508. Funktionale Sicherheit sicherheitsbezogener elektrischer/elektronischer/programmierbarer elektronischer Systeme.
- [61511] Normenreihe DIN EN 61511. Funktionale Sicherheit – Sicherheitstechnische Systeme für die Prozessindustrie
- [RL94/9] Richtlinie 94/9/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitglied-

staaten für Geräte und Schutzsysteme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen.

[RL1999/92]

Richtlinie 1999/92/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 1999 über Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können.

Internetquellen:

[PTB-Ex-Web]

<http://www.explosionsschutz.ptb.de/ex-schutz-zsa.htm>.

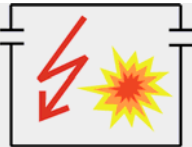

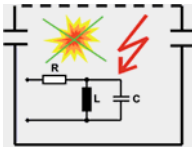
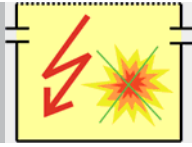
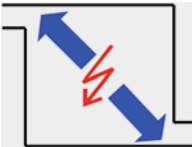


Zugriff: Juni 2009

Anhang

Datenübersicht PEM-Brennstoffzelle

Arbeitstemperatur / °C	60 - 80 °C
Elektrolyt	Polymermembran (Nafion® oder sulfoniertes Polystyrol)
Dicke	50 ... 200 µm
Ionenleitung	H ⁺ Leitung
elektr. Wirkungsgrad	40 - 50 %
Leistungsbereich / kW	0,1 - 100
Flächenleistung / W/cm²	0,6
Elektroden	Kohlenstoff
Katalysator	Platin - Pt, 0,2 mg / cm ²
Oxidant	Sauerstoff, Luftsauerstoff
Brenngas	Wasserstoff (gasförmig) Reformiertes Methanol, Biogas, Erdgas oder Kohlegas
chemische Reaktionen	Anode: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ Kathode: $2H^+ + 2e^- + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$ gesamt: $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2 H_2O$
Anwendung	Apollo, Space Shuttle, U-Boot, Militär, Konsumerelektronik, Schifffahrt, Automobil, Blockheizkraftwerke
Empfindlichkeiten gegen	CO, S, Cl Reinheitsanforderung des Brenngases recht hoch (10 ... 100 ppm CO)
weitere Merkmale	gute dynamische Eigenschaften hohe Leistungsdichte

Auszug bekannter Zündschutzarten für elektrische Betriebsmittel

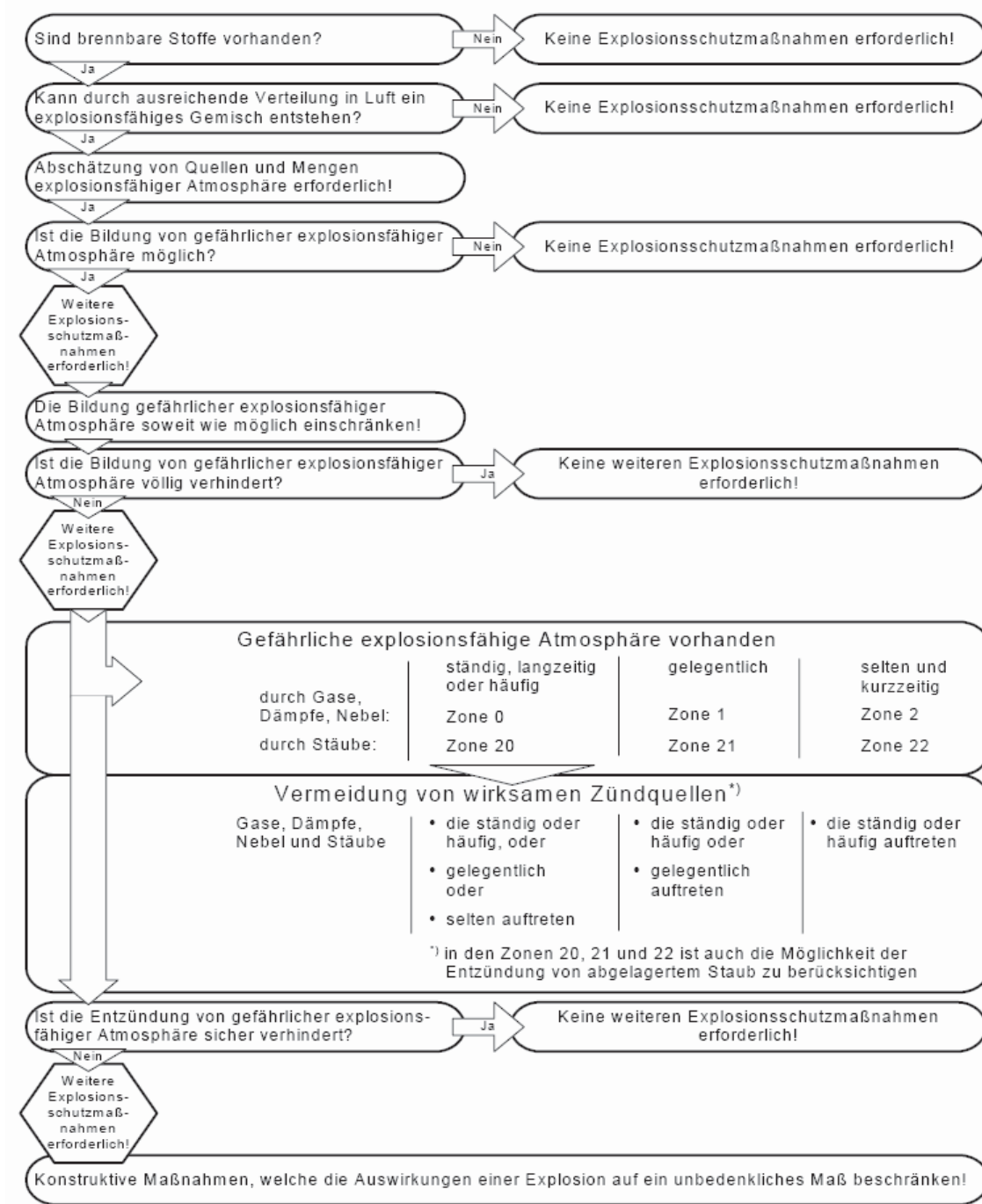
Zündschutzart	Schemazeichnung	Wirkprinzip	Anwendung
Druckfeste Kapselung „d“		Teile, die eine explosionsfähige Atmosphäre zünden können, sind in ein Gehäuse eingeschlossen, das bei der Explosion eines explosionsfähigen Gemisches im Innern deren Druck aushält und eine Übertragung der Explosion auf die das Gehäuse umgebende Atmosphäre verhindert.	Schaltgeräte und Schaltanlagen, Befehls- und Anzeigergeräte, Steuerungen, Motoren, Transformatoren, Heizgeräte, Leuchten
Erhöhte Sicherheit „e“		Hier sind zusätzliche Maßnahmen getroffen, um mit einem erhöhten Grad an Sicherheit die Möglichkeit unzulässig hoher Temperaturen und das Entstehen von Funken und Lichtbögen im Innern oder an äußeren Teilen elektrischer Betriebsmittel, bei denen diese im normalen Betrieb nicht auftreten, zu verhindern.	Klemmen- und Anschlusskästen, Steuerkästen zum Einbau von Ex-Bauteilen (die in einer anderen Zündschutzschutzart geschützt sind), Käfigläufermotoren, Leuchten
Eigensicherheit „i“		Die im explosionsgefährdeten Bereich eingesetzten Betriebsmittel enthalten nur eigensichere Stromkreise. Ein Stromkreis ist eigensicher, wenn kein Funke und kein thermischer Effekt, die unter festgelegten Prüfungsbedingungen (welche den normalen Betrieb und bestimmte Fehlerbedingungen umfassen) auftreten, die Zündung einer bestimmten explosionsfähigen Atmosphäre verursachen kann.	Mess- und Regeltechnik, Kommunikationstechnik, Sensoren, Aktoren
Vergusskapselung „m“		Teile, die eine explosionsfähige Atmosphäre zünden können, werden so in Vergussmasse eingebettet, dass die explosionsfähige Atmosphäre nicht gezündet werden kann.	Schaltgeräte für kleine Leistungen, Befehls- und Meldegeräte, Anzeigergeräte, Sensoren
Überdruckkapselung „p“		Die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre im Inneren eines Gehäuses wird dadurch verhindert, dass durch ein Zündschutzgas ein innerer Überdruck gegenüber der umgebenden Atmosphäre aufrechterhalten wird und dass, wenn notwendig, das Innere des Gehäuses ständig so mit Zündschutzgas versorgt wird, dass die Verdünnung brennbarer Gemische erreicht wird.	Schalt- und Steuerungsschränke, Analysegeräte, große Motoren
Sandkapselung „q“		Durch Füllung des Gehäuses eines elektrischen Betriebsmittels mit einem feinkörnigen Füllgut wird erreicht, dass bei bestimmungsgemäßem Gebrauch ein in seinem Gehäuse entstehender Lichtbogen eine das Gehäuse umgebende explosionsfähige Atmosphäre nicht zündet. Es darf weder eine Zündung durch Flammen, noch eine Zündung durch erhöhte Temperaturen an der Gehäuseoberfläche erfolgen.	Transformatoren, Kondensatoren, Heizleiteranschlusskästen
Ölkapselung „o“		Elektrische Betriebsmittel oder Teile von elektrischen Betriebsmitteln sind derart in eine Schutzflüssigkeit (z. B. Öl) eingetaucht, dass eine explosionsfähige Atmosphäre über der Oberfläche oder außerhalb der Kapselung nicht gezündet werden kann.	Transformatoren, Anlasswiderstände

Quelle: [Stahl], [PTB-Ex-Web]

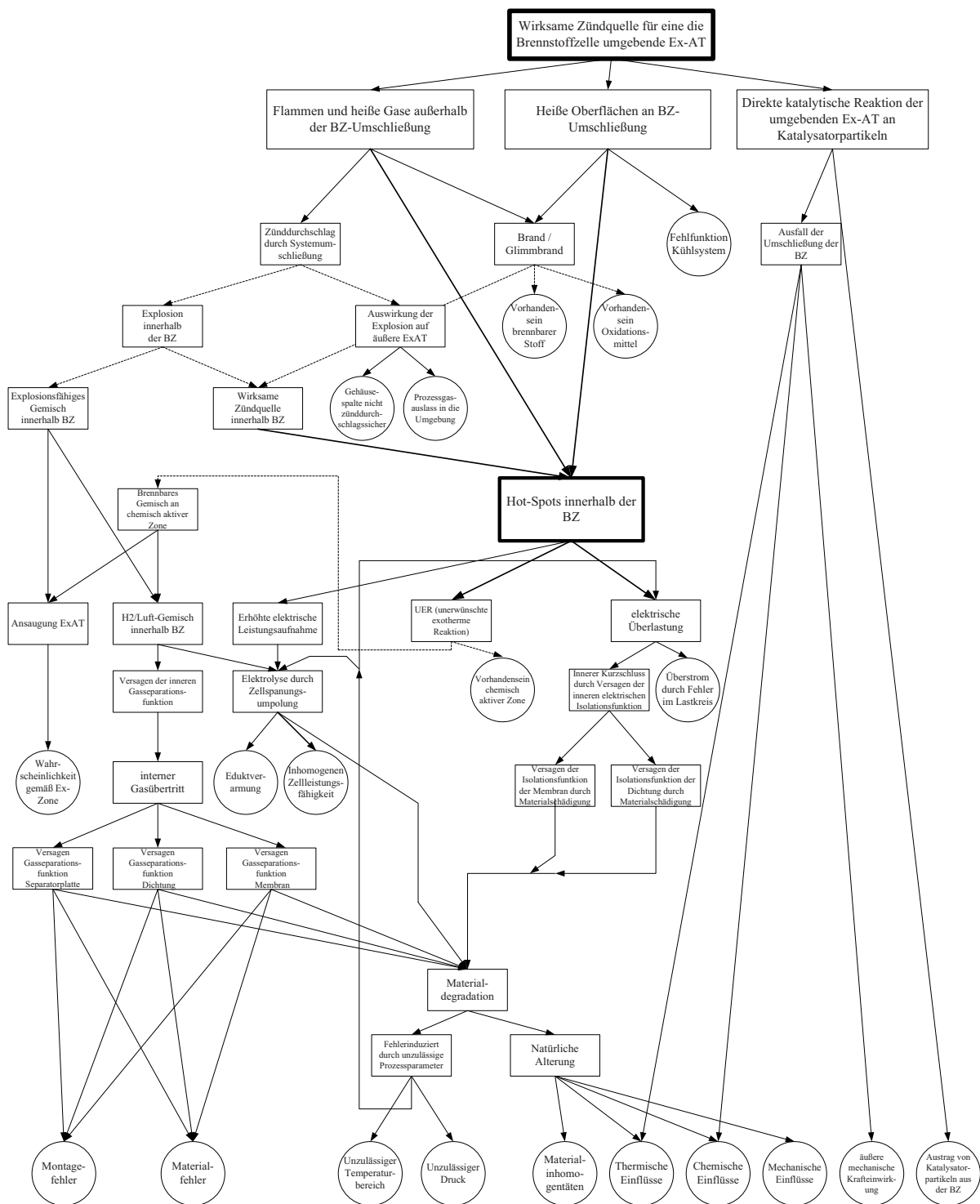
Zusammenstellung von Merkmalen deterministischer und probabilistischer Ansätze einer Gefährdungs- bzw. Risikobeurteilung

Deterministik	Probabilistik
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nutzung von Erfahrung durch langjährigen Umgang mit der Technik ▪ Festlegung von Sicherheitsmaßnahmen durch Ursachenermittlung bezüglich des unerwünschten Ereignisses (Rückverfolgung) ▪ Anwendung der Maßnahmen reduziert zukünftig die Wahrscheinlichkeit eines Schadenseintrittes ▪ Entscheidung der einzusetzenden Technik basiert nicht auf einer Risikobetrachtung ▪ Identifizierung möglicher unerwünschte Ereignisse → welche Maßnahmen vermeiden den Eintritt des Ereignisses ▪ Unfallvermeidung vor Schadensbegrenzung ▪ notwendige Erfahrungsschatz zur Umsetzung des Konzepts in Regelwerken dokumentiert (z.B. TRBS) ▪ bei Einhaltung der im Regelwerk festgelegten Anforderungen wird von einer ausreichenden Sicherheit ausgegangen ▪ Empfehlung zur Deterministik oder Probabilistik zur Zeit nicht möglich ▪ Regelwerke sind deterministisch aufgebaut ▪ Sicherheitsniveau wird durch Erfüllung festgelegter Anforderungen (nachweisbare Kriterien zur Erfüllung sicherheitstechnischer Ziele) erreicht ▪ einheitliche Umsetzung möglich ▪ eindeutige Aussagen zur Einhaltung spezifizierter Anforderungen möglich ▪ Verfahren nicht standardisiert, Art und Umfang deterministischer Nachweise u.U. unterschiedlich, Auswahl und Repräsentativität sind für den Einzelfall zu prüfen ▪ konservative Festlegungen im Rahmen der Deterministik beinhalten Sicherheitszuschläge ▪ Maß an Sicherheit ist oft nicht als quantitative Größe bekannt ▪ systematische Unsicherheitsanalysen werden in der Regel nicht durchgeführt ▪ Eingeführte Postulate und Konventionen sind häufig nicht als Ergebnis technisch-wissenschaftlicher Zusammenhänge nachvollziehbar 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sicherheitskonzept ermittelt und bewertet das Risiko ▪ Kenntnis der Risikofaktoren nötig ▪ Strategien zur Risikosteuerung bzw. zum Risikomanagement anwendbar ▪ Verfahren zur Umsetzung z.B. Quantitative Risikoanalyse (QRA) ▪ Beschreibung des Ausfallverhaltens eines Systems oder Bauteils mittels Rechengrößen ▪ Methode mit mathematischer bzw. statistischer Ausrichtung ▪ Abschätzung des Gesamtgefährdungspotentials durch Abbildung der komplexen Zusammenhänge der gesamten Einrichtung unter Einbeziehung von Auswirkungen ▪ im Vergleich zur Deterministik flexiblere Steuerung der Risikominderung möglich ▪ Sicherheitsniveau mit deterministischen Konzept vergleichbar

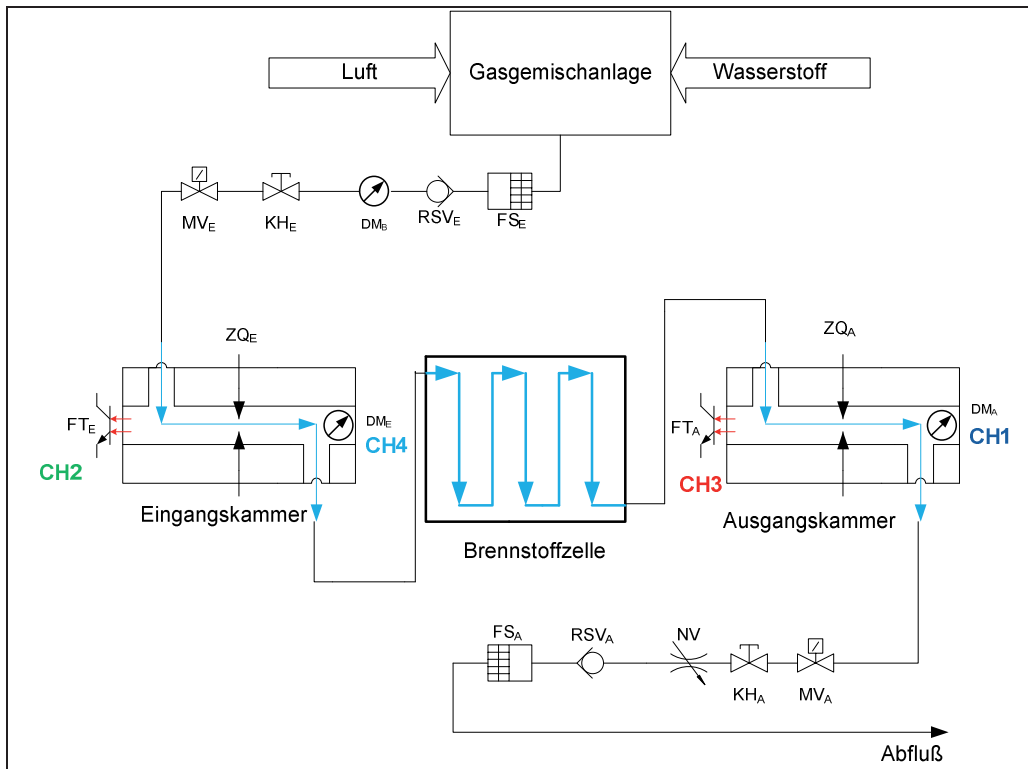
Abfrageschema zur Gefährdungsbeurteilung hinsichtlich Explosionsgefahren. Quelle:[EX-RL]



Ereignisablaufdiagramm bezüglich potentieller Zündquellen

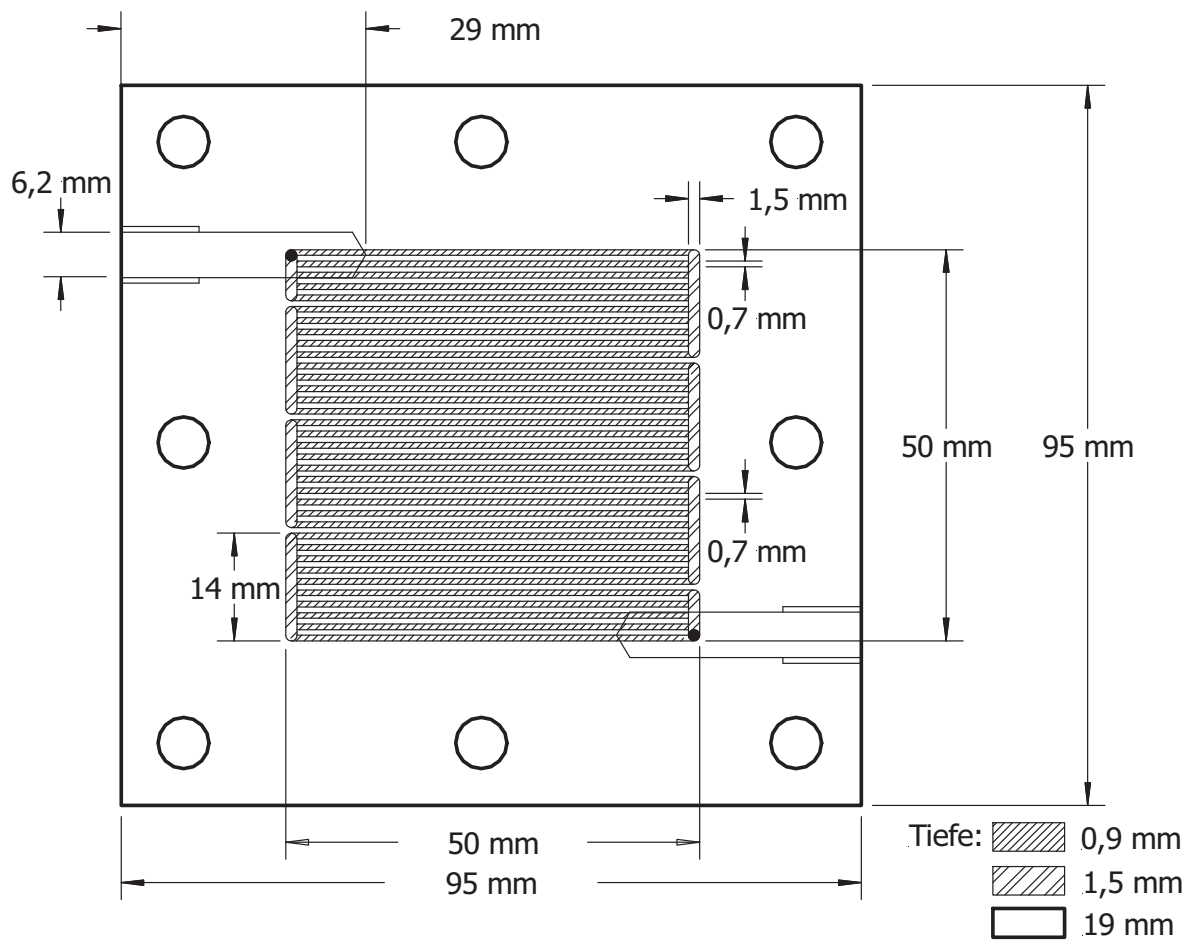


Versuchsaufbau für Zünddurchschlagsversuche

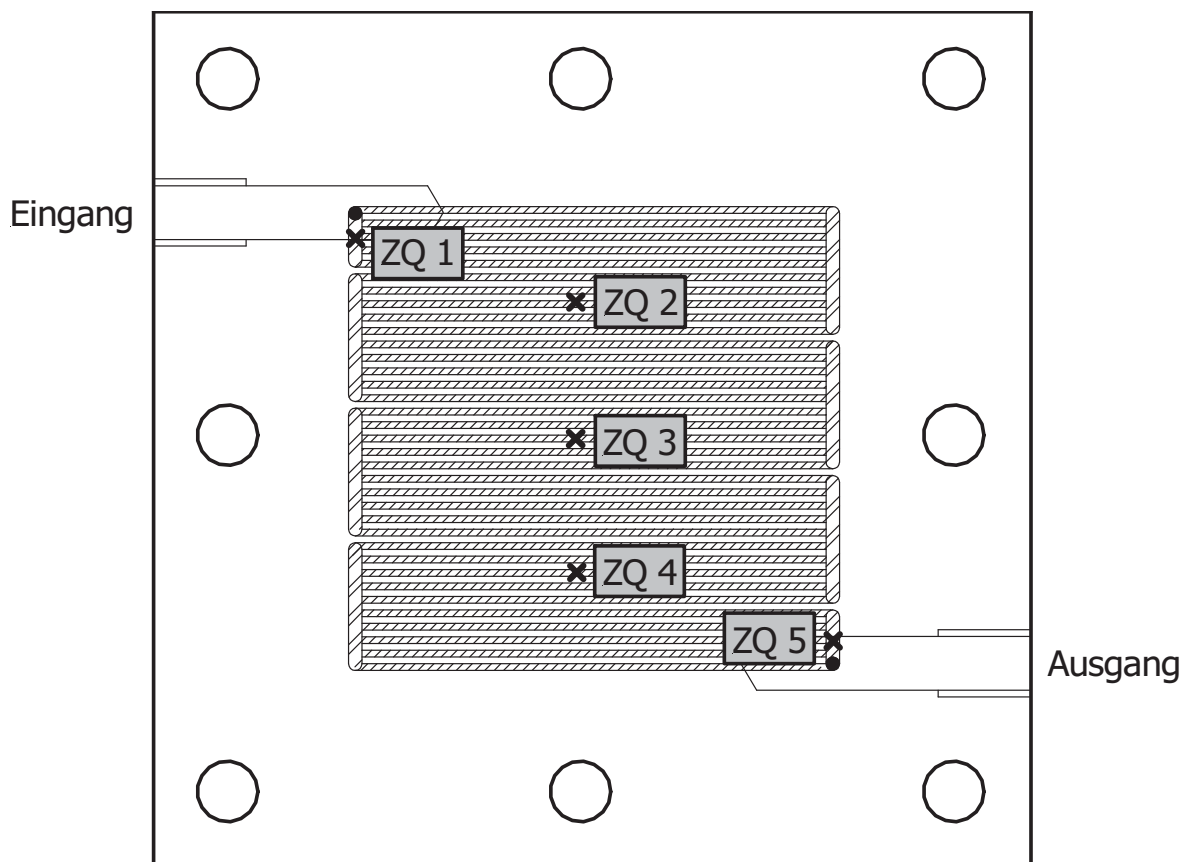


Komponente		Gerätebezeichnung	Messbereich
FS _E	Flammensperre Eingang	WITT SUPER 55	0-3 bar H ₂
RSV _E	Rückschlagventil Eingang		
FS _A	Flammensperre Ausgang	WITT SUPER 55	0-3 bar H ₂
RSV _A	Rückschlagventil Ausgang		
KH _E	Kugelhahn Eingang		
MV _E	Magnetventil Eingang	BÜRKERT	0-10 bar
NV	Nadelventil		
KH _A	Kugelhahn Ausgang		
MV _A	Magnetventil Ausgang	BÜRKERT	0-10 bar
DM _B	Betriebsdruckmessung	Keller PA-21SR	0-6bar, 0-10V
DM _E	Druckmessung Eingang	db ADZ-SML-20.0	0-40bar, 0-10V
DM _A	Druckmessung Ausgang	Kistler Type 5011	Sensor 250 Bar(40mV/1Bar)
ZQ _E	Zündquelle Eingang		
ZQ _A	Zündquelle Ausgang		
FT _E	IR Fototransistor SFH309	mit Verstärker (Eigenbau)	
FT _A	IR Fototransistor SFH309	mit Verstärker (Eigenbau)	
CH1...4	Oszilloskopkanal 1 bis 4	Tektronix TDS7154B	




Abmessungen der Separatorplatte



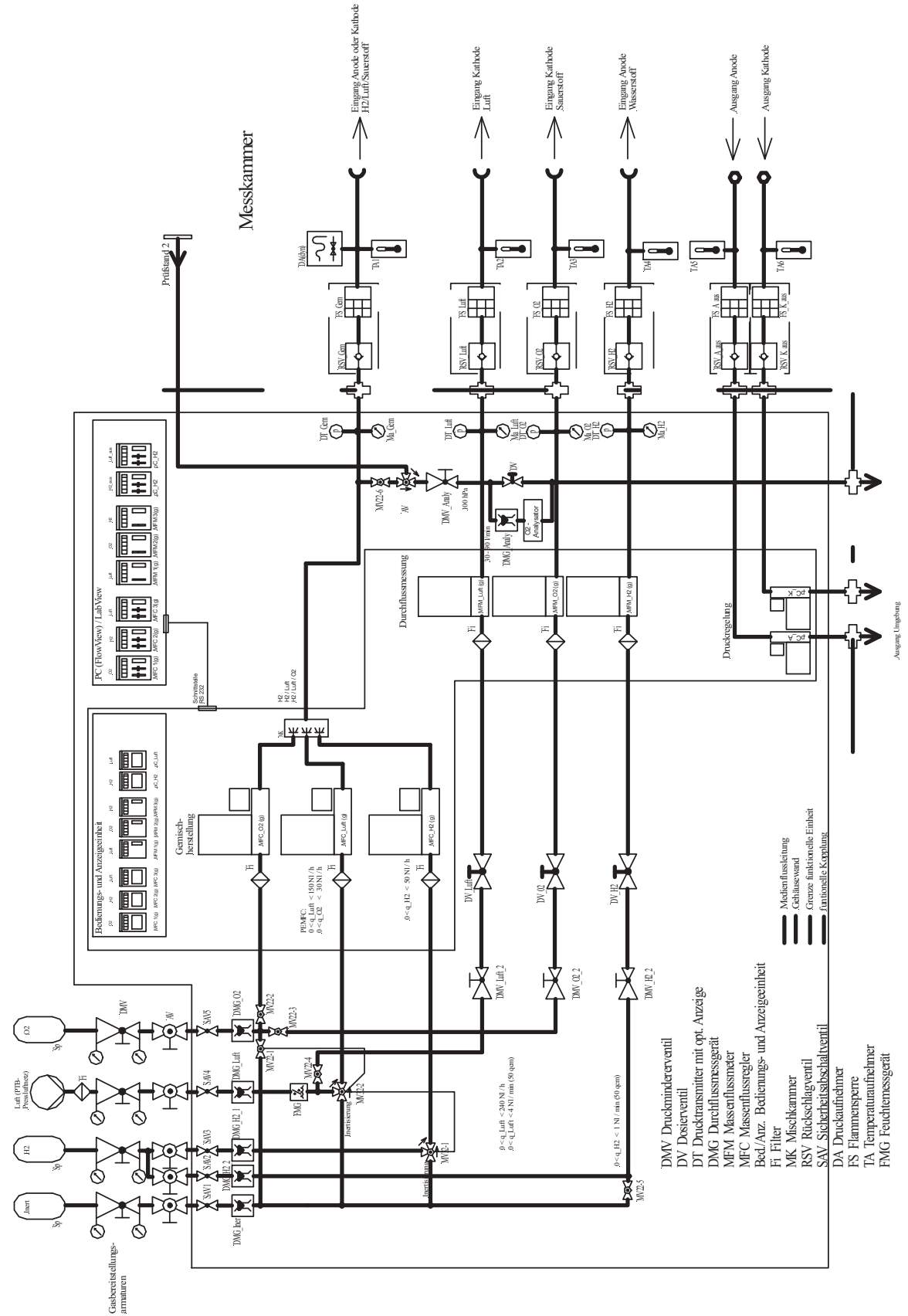
Orte der in das Acrylglas eingelassenen Zündelektroden



Ort der Zündquelle (ZQ): X

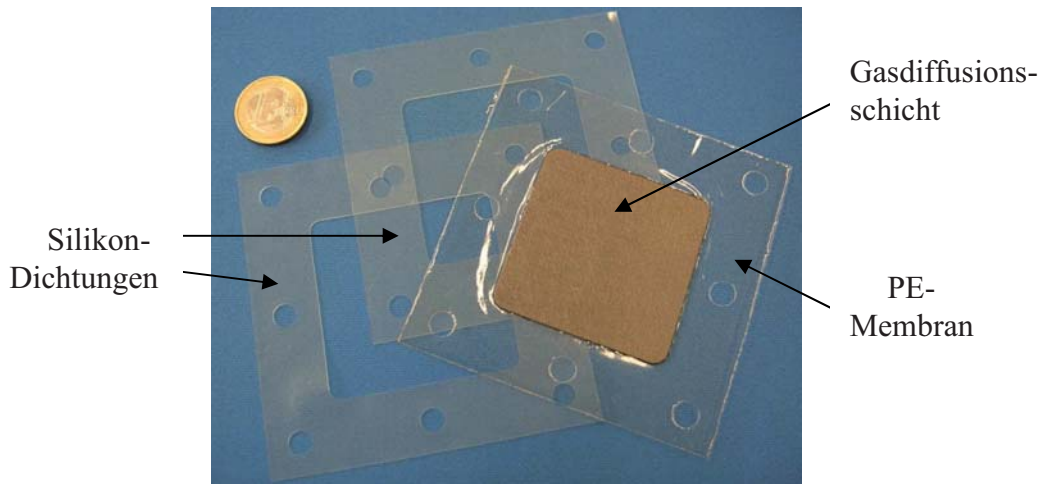
Tiefe:  0,9 mm
 1,5 mm
 19 mm

R&I-Fließschema der Versuchsanlage Brennstoffzelle

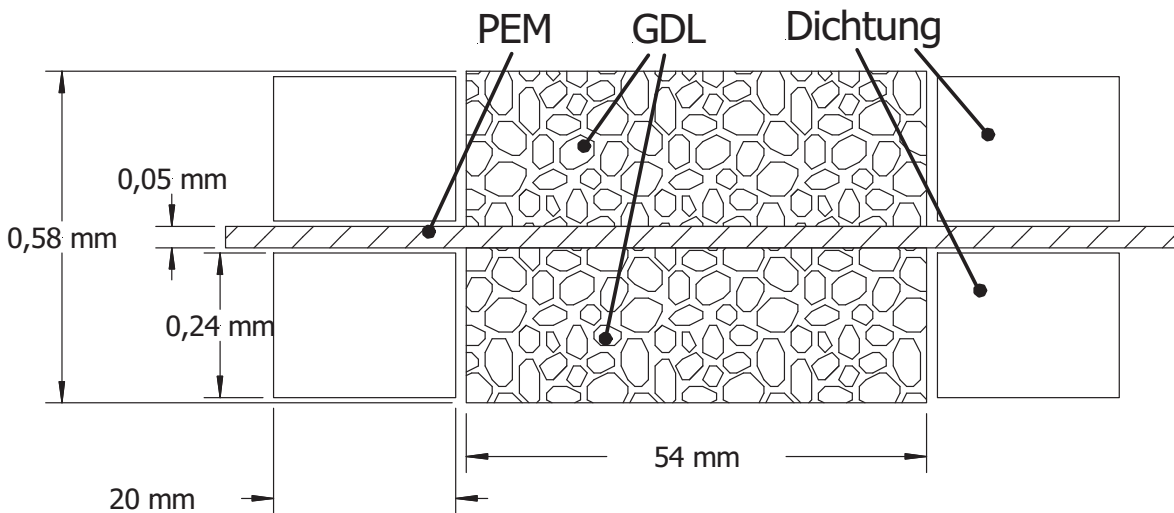


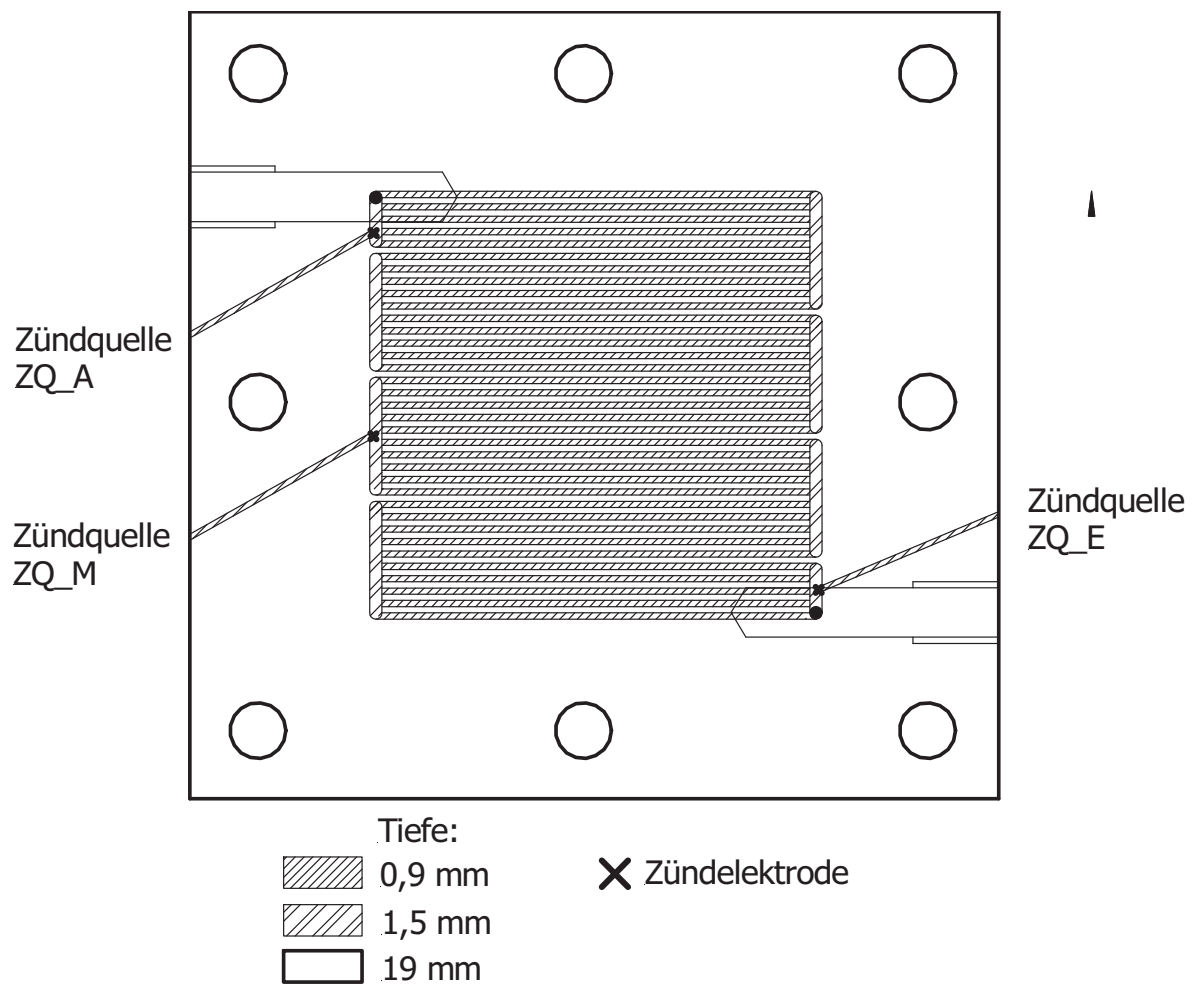
Membran-Elektroden-Einheit

Membran-Elektroden-Einheit mit zugehörigen Silikondichtrahmen

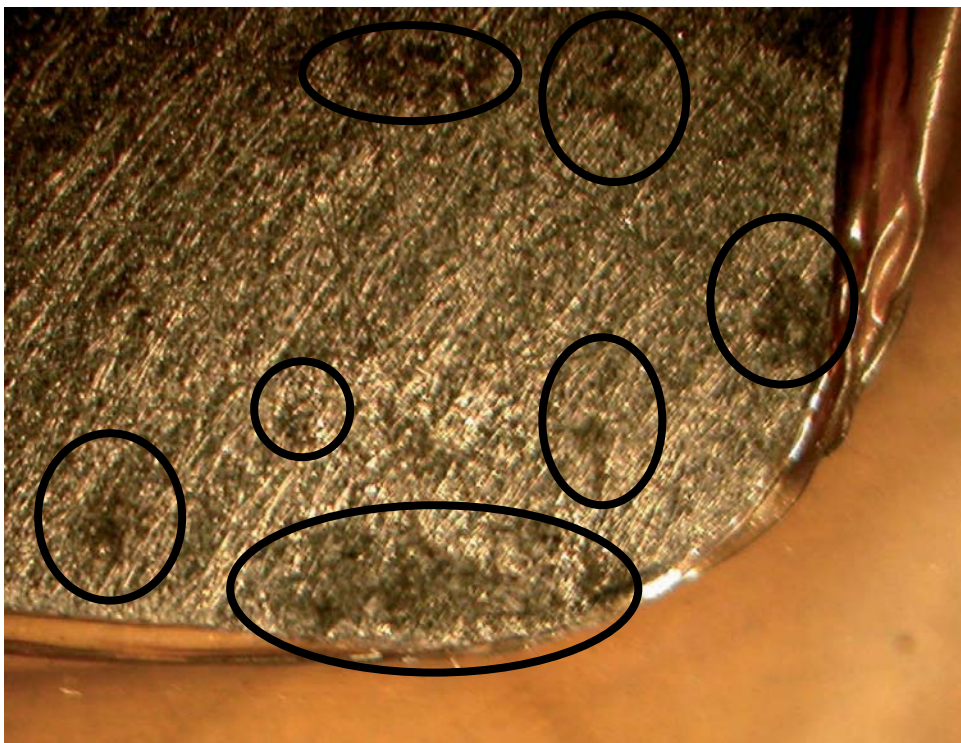
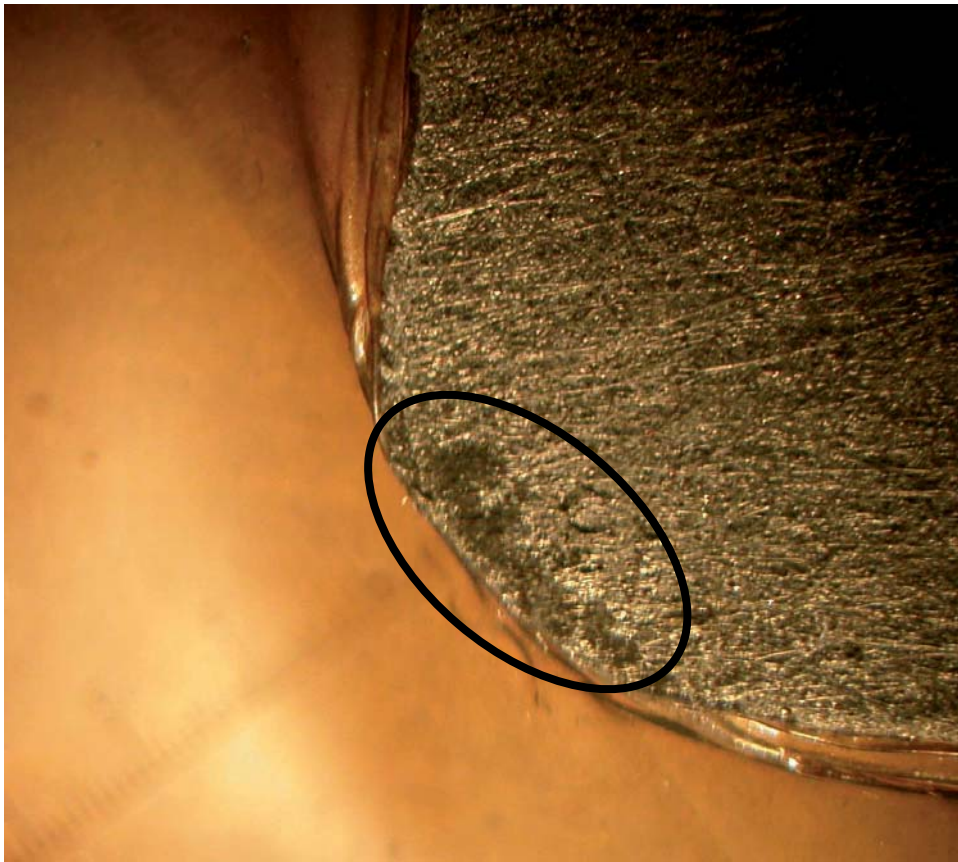


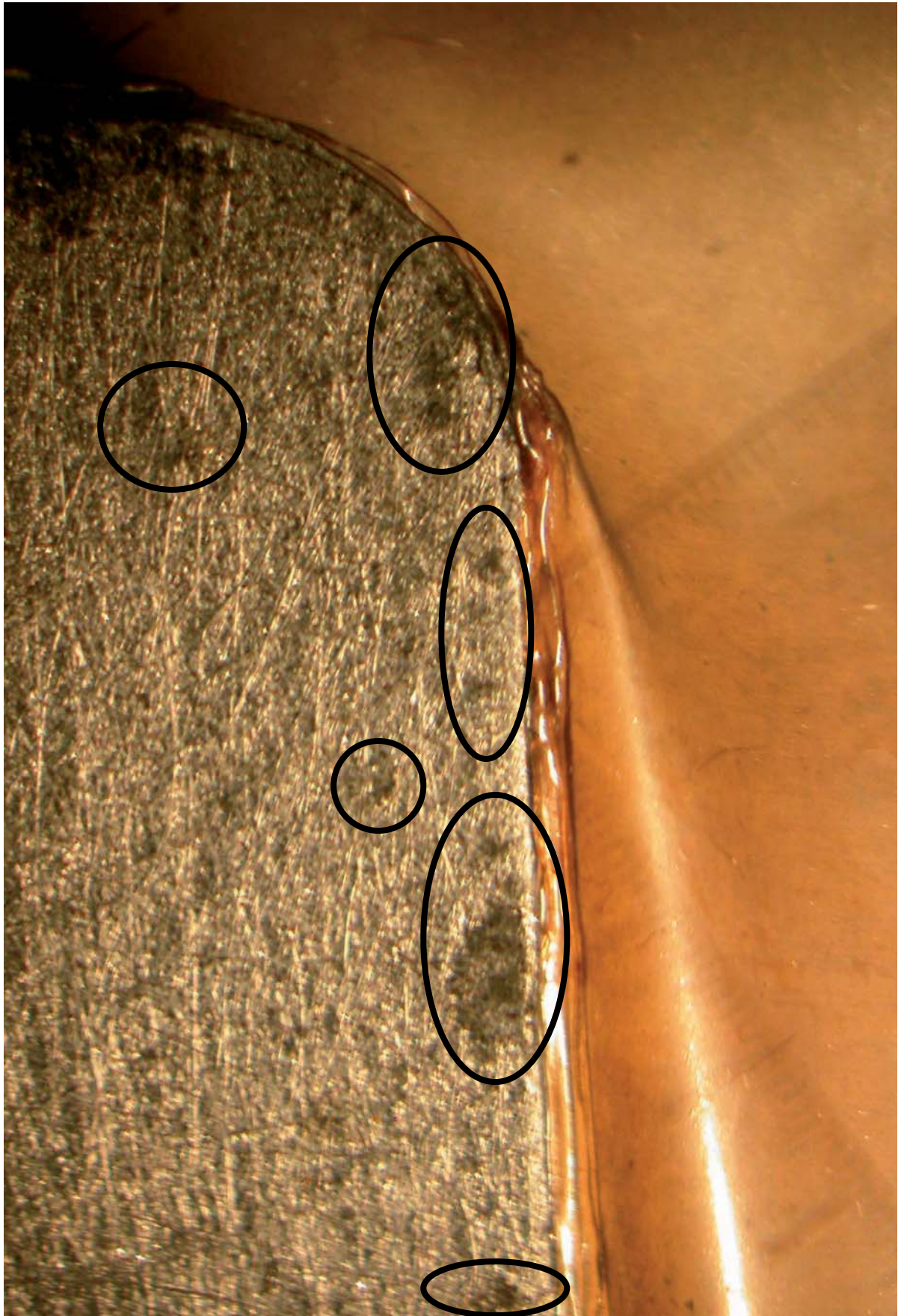
Schematische Skizze zur Darstellung der Dimensionen einer MEA (nicht maßstabsgetreu)



Orte der Zündquellen zur Fremdzündung innerhalb der Brennstoffzelle

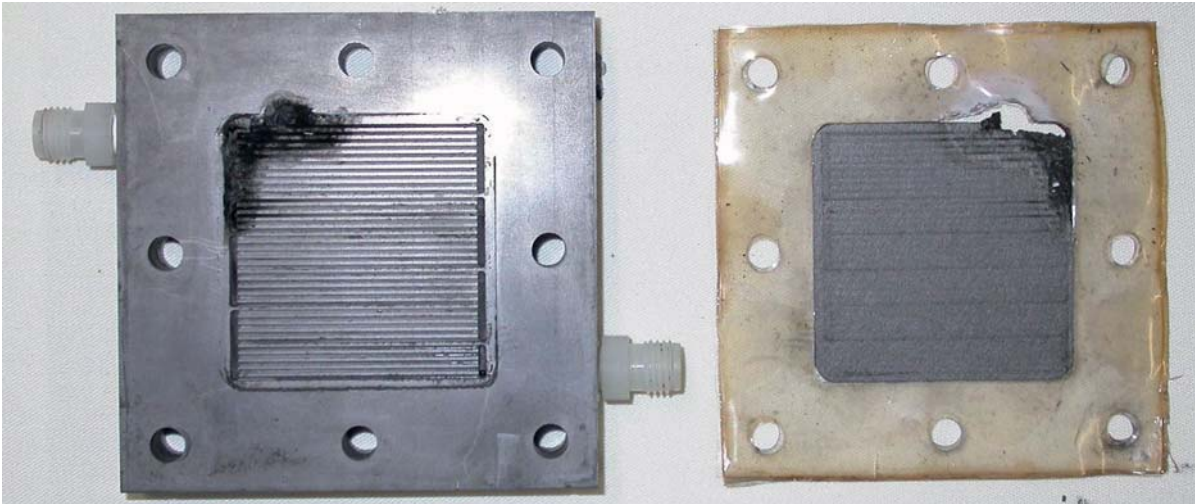
Lokale Schäden der GDL (Anodenseite) sowie der PEM durch Eduktverarmung



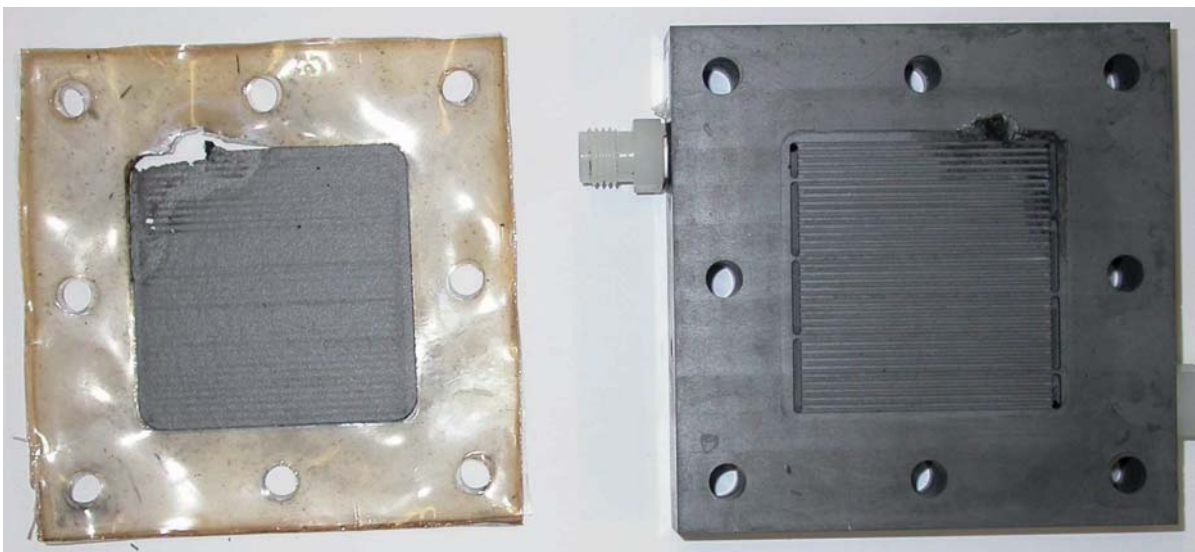


Massive Schadenauswirkung nach elektrischer Überlastung

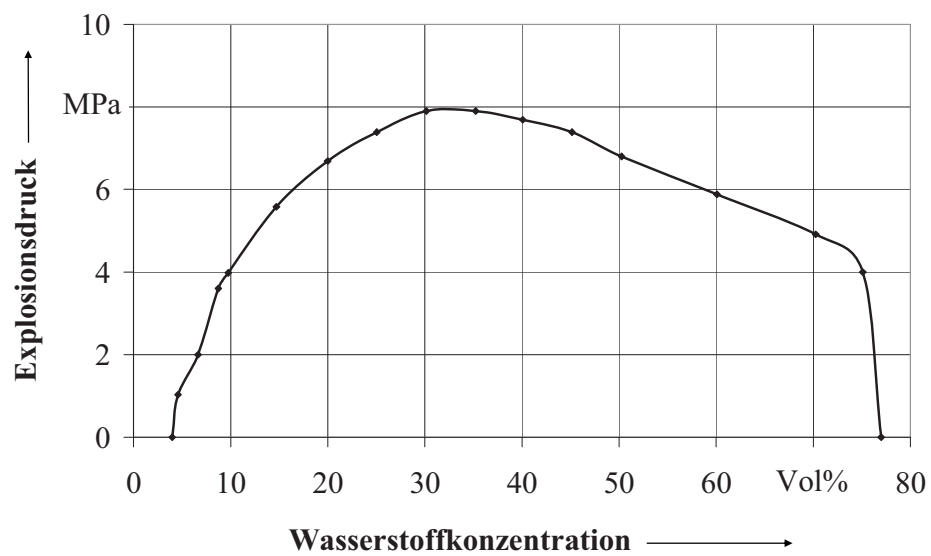
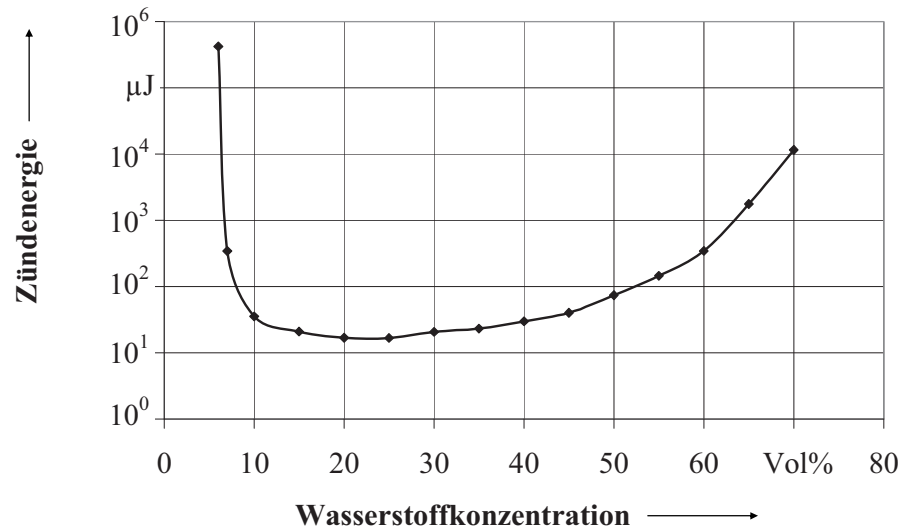
Links: Separatorplatte Anode; Rechts: MEA Anodenseite



Links: MEA Kathodenseite; Rechts: Separatorplatte Kathode



Zündenergie und maximaler Explosionsdruck in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration



Quelle: [Steen2000]

Prozess der MEA-Konditionierung

Vorkonditionierung mit Sauerstoff

- Betriebsparameter: Stöchiometrie: $\lambda_{H_2} = \lambda_{O_2} = 1,05$, Betriebsdruck:
 $p_{B,A} = p_{B,K} = 2000 \text{ hPa}$, Betriebstemperatur $T_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
- Manuelle Einstellung des Startwertes der Volumenflüsse für einen Brennstoffzellenstrom von 1 A
- Elektronische Last im Konstantspannungsmodus auf 0,5 V einstellen
- Manuelle Nachführung der Volumenflüsse in Abhängigkeit des momentanen Brennstoffzellenstromes
- Die Vorkonditionierung ist abgeschlossen, wenn keine weiteren Stromänderungen auftreten (dies Vorgang kann mehreren Stunden in Anspruch nehmen)

Rekonditionierung mit Luft

- Betriebsparameter: Stöchiometrie: $\lambda_{H_2} = 1,2$, $\lambda_{Luft} = 5$, Betriebsdruck:
 $p_{B,A} = p_{B,K} = 2000 \text{ hPa}$, Betriebstemperatur $\vartheta_B = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
- Manuelle Einstellung des Startwertes der Volumenflüsse für einen Brennstoffzellenstrom von 1 A
- Elektronische Last im Konstantspannungsmodus auf 0,5 V einstellen
- Manuelle Nachführung der Volumenflüsse in Abhängigkeit des momentanen Brennstoffzellenstromes
- Die Vorkonditionierung ist abgeschlossen, wenn keine weiteren Stromänderungen auftreten (dieser Vorgang kann eine Dauer von bis zu einer Stunde aufweisen)

Studentische Arbeiten

Thomas Rettig	Entwicklung eines Messplatzes für ein Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellensystem, SA 2006
Fang Chongyao	Entwicklung eines Ablaufprogramms zur Steuerung und Überwachung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellensystems, SA 2008
Oleg Krebs	Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Untersuchung von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, SA 2009 (aktuell in Arbeit)
Oleg Krebs	Untersuchung von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen-Versuchsanordnungen hinsichtlich vorhandener Zündgefahren, DA 2009 (aktuell in Arbeit)
Marcell Kalsen-Friese	Modifizierung eines Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellensystems und Untersuchung des Systemverhaltens, SA 2009 (aktuell in Arbeit)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname Thomas Horn
Geburtsdatum: 03.04.1974 in Braunschweig
Eltern: Lothar Horn, Barbara Horn, geb. Pfeifer
Familienstand: verheiratet mit Britt Horn, geb. Meyer, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1980 – 1984 Grundschule Am Schwarzen Berge
1984 – 1986 Orientierungsstufe Nibelungenschule
1986 – 1990 Nibelungen Realschule
Abschluss erweiterter Sekundarabschluss 1

Berufsausbildung

1990 – 1994 Ausbildung zum Kommunikationselektroniker Fachrichtung
Telekommunikationstechnik bei der Firma Telekom in
Braunschweig
Abschluss Kommunikationselektroniker Fachrichtung Telekommunikationstechnik

Wehrdienst

1994 – 1995 in Braunschweig

Schulbildung

1995 – 1998 Berufsbildende Schulen 2 der Stadt
Braunschweig, Fachgymnasium Technik,
Abschluss allgemeine Hochschulreife

Studium

1998 – 2004 Studium der Elektrotechnik an der TU
Carolo Wilhelmina in Braunschweig
Abschluss Diplom-Ingenieur der Elektrotechnik

Berufstätigkeit

seit Sep. 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt,
Fachbereich „System- und Eigensicherheit“
in Braunschweig

