

Vision: Brint som energibærer?

– sikkerhedsmæssige udfordringer

Mange spår brint (hydrogen) en stor rolle i fremtidens energisystemer. Det er ikke uden farer, da luft-brint-blandinger er yderst letantændelige og eksplosionsfarlige.

Af Frank Huess Hedlund, COWI A/S, IMM/DTU og Frank Markert, Management Engineering, DTU

I princippet brænder brint helt rent, forbrændingsproduktet er udelukkende vanddamp, og der dannes ikke kuldioxid. Et af de helt store potentialer ved brint er imidlertid anvendelsen i brændselsceller, hvor den kemiske energi omsættes direkte til elektrisk energi, med virkningsgrader der er væsentligt højere end for termiske processer, eksempelvis for en forbrændingsmotor. Derfor kan brint blive til et nyttigt drivmiddel i fremtidige elbiler, evt. i kombination med ”traditionelle batterier”.

Brint kan ikke udvindes, men må fremstilles fra andre energikilder: ved reformering af fossile brændsler, typisk kul eller naturgas, eller ved elektrolyse af vand hvor strømmen eventuelt kan komme fra vedvarende energikilder. Fotoelektrolyse er også en mulighed og biologiske metoder er under udvikling (Gavala *et al.* 2006).

Brint er således ikke en energikilde, men en energibærer, som skal produceres, lagres og transporteres i store mængder. Her vil brints farlige egenskaber give betydelige sikkerhedsmæssige udfordringer (Pasman *et al.* 2010). Det må dog også siges, at industrien har opbygget stor erfaring med brint, da det bruges i store mængder ved mange industrielle processer, som f.eks. ammoniakfremstilling.

Hindenburg-ulykken

Brint har tidligere skabt store overskrifter. Den spektakulære brand og forliset af det tyske Luftschiiff Zeppelin (LZ-129) Hindenburg i 1937 satte reelt en stopper for den videre udvikling af luftskibe, da det sikre helium (bl.a. pga. et amerikansk monopol) ikke kunne erstatte brinten. De ekstreme billeder fra Fukushima i Japan, hvor brinteksplosioner pulveriserede atomkraftværkets bygninger, gik verden rundt. Her opstod brinten formentlig ved en reaktion mellem reaktorens overophedede zirconiummetal og vand. Ulykken har gjort kernekraftens fremtid endnu mere usikker, end den var i forvejen.

Brint kontra methan

Brintens farlige egenskaber forstås bedst, hvis man sammenligner med noget andet. En oplagt kandidat er naturgas, der hovedsageligt består af methan (tabel 1). Brint og methan er begge antændelige og eksplosive gasser, men intervallet mellem den nedre og øvre antændelsesgrænse er betydeligt bredere for brints vedkommende. Ved en lækage vil koncentrationen af gas falde



Figur 1. Skader efter detonation af 3½-7 kg brint i en bygning (Kilde: Bjerketvedt and Mjaavatten, 2005).

	Hydrogen	Methan (naturgas)
Antændelsesinterval ^a nedre-øvre (vol%)	4-75	5-15
Minimum antændelsesenergi ^b (mJ)	0,016	0,21
MESG ^c (maximum experimental safe gap) (mm)	0,20	1,14
Laminar flammehastighed ^d (m/s)	28	3,5
Trykstigningsgradient ^e K _G (bar m s ⁻¹)	550	55
Mindste koncentration af inert gas for at forhindre antændelse af hydrogen-luft blanding ^d (%vol)	71 (N ₂) 57 (CO ₂)	36 (N ₂) 23 (CO ₂)
Viskositet ^f (µP)	5,7 (@ -258 °C) 84 (@ 0 °C) 109 (@ 129 °C)	35 (@ -182 °C) 103 (@ 0 °C) 133 (@ 100 °C)

Tabel 1. Sammenligning af udvalgte farlige egenskaber for brint og methan.



Figur 2. Glassplinter fra ødelagt vindue borede sig ind i en væg af letbeton (Kilde: Bjerketvedt and Mjaavatten, 2005).

med afstanden, fordi luft indblandes. Helt tæt på lækagen vil gasfanen ikke kunne brænde, der mangler ilt, og langt fra lækagen vil den heller ikke kunne brænde, fordi gassen er fortyndet for meget. Brints meget brede antændelsesinterval betyder, at en større del af gasfanen er antændelig og den kan komme i berøring med flere potentielle antændelseskilder. Den er også lettere at antænde, minimums antændelsesenergien er en størrelsesorden under methans, hvilket betyder, at selv ganske svage udladninger af statisk elektricitet er potentielle tændkilder. Brint har dog stor opdrift og ved udslip i det fri vil den hurtigt stige til vejrs, hvilket igen mindsker antændelsessandsynligheden. Brint er ikke toksisk og har ikke i sig selv miljøskadelige effekter.

Krav til udstyr og en flugtkonge

Sikringen i visse typer af eksplosionssikret (ex) udstyr beror på små spaltegab - hvis spaltegabets er tilpas lille afkøles flammefronten ved passage og slukkes. Brints lave MESG-værdi og lave antændelsesenergi stiller særlige krav til ex-udstyr. Naturgas, propan og andre hyppigt forekommende gasser er ex-klasse IIA-gasser. Sædvanligt ex-udstyr til disse gasser er uegnet til hydrogen, der er en klasse IIC-gas.

Brintmolekylet er meget lille og kan diffundere gennem mange pakningsmaterialer. Brints meget lave viskositet betyder, at flowet gennem selv små utætheder kan være væsentligt. Det er derfor svært at udføre helt tætte brintsystemer, brint er betegnet som en flugtkonge, og man må tage højde for en vis lækage ved design af ventilation i eksempelvis garager. Et væsentligt aspekt er, at benzin er tungere end luft og ventilationsåbninger er bedst placeret i gulvhøjde, mens placeringen for den lette brint skal være i loftshøjde.

Brints mange egenskaber

Hvis en lækage antændes, brænder ren brint med en næsten transparent blålig flamme lidt ligesom methanol og ethanol. I dagslys er sådanne flammer praktisk talt usynlige. Der kan gå tid før de opdages og slukkes, og man kan uforvarende gå ind i dem med fare for personskade. Brintflammens usynlighed opstår, fordi der ikke er soddannelse, som i kulstofholdige gasser, det resulterer dog også i en markant mindre varmestråling fra brintflammer. Der er observeret selvantændelse ved jetudslip fra højtrykssystemer. Fænomenet er endnu ikke fuldstændigt forstået. En af de mulige mekanismer kan være lokal opvarmning ved supersonisk udstømning (Pasman *et al.* 2010: 700 og HSE 2008).

Men den absolut farligste egenskab er brintens høje flammehastighed og evne til at lave en deflagration til detonation



Figur 3. Vindue med beskyttelsesfilm blæst ind af eksplosionen. Filmen har klart reduceret antal glasfragmenter (Kilde: Bjerketvedt and Mjaavatten, 2005).

transition (DDT) i lukkede områder (confinement) eller, hvis forhindringer (congestion) skaber turbulens i den ekspanderende gas, således at flammehastigheden kan accelerere. Mange har hørt det voldsomme knald, når en lille mængde brint (knaldgas) antændes i laboratoriet. Hvis flammehastigheden accelererer til en detonation, dannes der en chokbølge med stor trykpåvirkning og udbredeshastighed, som har stor skadevirkning. Hindenburg-uheldet resulterede i en brand med en langsom diffusionsflamme¹, den 245 m lange zeppelin udbrændte på omkring 30 sekunder, mens Fukushima-eksplosionen udviklede sig til en detonation, der fandt sted i løbet af millisekunder og ødelagde reaktorbygningen.

Andre uheld med brint

Uheld med udslip af brint har i flere tilfælde medført detonation. På et ammoniak anlæg i Norge i 1985 svigtede en pakning i en pumpe, der leverede vand til et skrubberanlæg med brint under 30 bar tryk. Pumpen stod i en bygning, 100 m lang, 10 m bred og 7 m høj. Uheldet skete, da operatører skiftede fra B-pumpen til A-pumpen. Et interlock-system lukkede automatisk ventiler mod brintsystemet, men en ventil satte sig fast i 40% åben stilling. Det reducerede flowet netop så meget, at en kontraventil heller ikke lukkede. Efter 3 minutter havde brinten presset vandet tilbage og strømmede ud af den beskadigede pakning. Brinten eksploderede 20-30 sekunder senere.

Den totale udslipsmængde er beregnet til 10-20 kg brint. Heraf deltog omtrent 3,5-7 kg i eksplosionen. Den forløb delvist som en detonation med et eksplosionstryk på mindst 10 bar. Eksplosio-



Figur 4. Brint er ekstremt letantændeligt og har tidlige været årsag til spektakulære ulykker. Ved Zeppelineren Hindenburgs forlis i 1937 brændte brint som en diffusionsflamme. Ulykken rystede den offentlige tillid til luftskibe og markerede afslutningen på deres korte æra. (Foto: Wikimedia Creative Commons).



Figur 5. Brinteksplosioner (detonationer) raserede tre af fire reaktorbygninger på det japanske atomkraftkompleks Fukushima Daiichi i marts 2011. Ulykken har kastet atomkraft ud i sin måske hidtil største krise. (Foto: Digital Globe, Wikimedia Creative Commons).

nen blæste 60 m af væggen ud, og betonelementer med en vægt på 3,5 ton blev kastet 12-16 m ud. Et tungt betontag med forskelligt udstyr ovenpå, anslået vægt 750 kg/m², blev løftet 1,5 m op. Bygningen blev totalskadet.

Ved en eksplosion udgør glasfragmenter fra ødelagte vinduer en betydelig fare. Et vindue i nabobygningen blev knust og glasfragmenter borede sig ind i den modsatte væg af letbeton (figur 1). Et kontorvindue med pålimet beskyttelsesfilm blev blæst ind, filmen var i stand til at holde sammen på de fleste fragmenter (figur 2). Et sikret vindue i et kontrolrum 50 m fra eksplosionen modstod påvirkningen. Der var vinduesskader ud til 700 m. Inden for 100 m var alle almindelige vinduesglas ødelagte.

Tre personer blev alvorligt kvæstede ved ulykken, og to af dem døde senere. Heldigvis skete ulykken på en lørdag, og kun få personer var i området. Var den sket på en hverdag, ville antallet af tilskadekomne være langt højere.

Det bemærkelsesværdige er naturligvis, at ganske få kilo brint kan medføre ødelæggelser af dette omfang. Årsagen er, at brinten detonerer. Dette er en klar bekymring, når man tænker på de enorme mængder, der skal distribueres, hvis brint skal erstatte eksisterende energiformer.

Sikker fremstilling

En yderligere udfordring er brints lave energitæthed pr. volumen. Brint må derfor komprimeres til betydelige tryk for at kunne anvendes som energilagere. Fyldestationer til hydrogenbiler designes nu med beholdertryk på op til 700 bar (LaChance

2009) – tryk, hvor konsekvensen alene ved et trykbeholdersvigt er omfattende.

Ulykken i Norge er ikke enestående. På et kraftværk i USA skete der i 2007 en eksplosion ved leverance af tryksat brint fra speciallastbil, hvor der også var omfattende skader på bygninger. Brint kan detonere i områder med lav udstyrstæthed, selv i det fri er det rapporteret at kunne detonere.

Det nævnes undertiden, at vort samfund har lang erfaring i sikker håndtering af store mængder brint, idet brint fremstilles i enorme mængder til produktion af ammoniak og til afsøvling af olie og benzin. Det er korrekt, men brinten fremstilles på store anlæg af specialuddannet personale, og desuden har disse anlæg erfaringsmæssigt et ikke helt uvæsentligt uheldspotentiale. Men distribution af brint er gammelkendt. Tyskland og USA har haft brint-pipelines siden midten af forrige århundrede med en glimrende sikkerhedsstatistik.

Det er en fremtidig udfordring at oplyse og uddanne befolkningen i sikker brug af brint, og det er vigtigt, at vi drager nytte af internationale erfaringer på området.

E-mail-adresser

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.dk

Frank Markert: fram@dtu.dk

¹⁾Se evt. Dansk Kemi 92(12):18-21, 2011, for forskellen mellem diffusionsflammer, deflagration og detonation

Kilder:

- Bjerketvedt and Mjaavatten (2005) *A Hydrogen-Air Explosion in a Process Plant: A Case History*. International conference on hydrogen safety. 2005.
- Bjerketvedt D, Bakke JR, Wingerden Kv (2012) *Gas explosion handbook*. Gexcon, CMR (<http://www.gexcon.com/handbook/GEXHBcontents.htm>).
- CRC (1984) *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Company (CRC Press).
- Gavala HN., Skiadas IV, Ahring BK (2006) Biological hydrogen production in suspended and attached growth anaerobic reactor systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1164–1175.
- HSE (2008) *Spontaneous ignition of hydrogen. Literature Review*. Research Report RR615.
- LaChance J (2009) *Risk-informed separation distances for hydrogen refueling stations*. *International Journal of Hydrogen Energy* 34:5838–5845.
- Mannan S (2005) *Lee's loss prevention in the process industries. Vol 1-3*. Butterworth-Heinemann.
- Merilo EG, Groethe MA, Colton JD, Chiba S (2012) *Experimental study of hydrogen release accidents in a vehicle garage*. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(1):2436-2444.
- Mével R, Javoy S, Coudoro K, Dupré G, Paillard C-E (2012) *Assessment of H₂-CH₄-air mixtures oxidation kinetic models used in combustion*. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(1):698–714.
- Pasman HJ; Rogers WJ (2010) *Safety challenges in view of the upcoming hydrogen economy: An overview*. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 23 (2010) 697-704.

Pipetteservice

Akkrediteret kalibrering
Reparation • Vedligeholdelse

Gilson Center of Excellence • Certificerede teknikere • 20 års erfaring
• Alle førende fabrikater • Elektroniske certifikater • Serviceaftaler

Biolab A/S,
Sindalsvej 29, DK-8240 Risskov,
Tlf: 8621 2866 Fax: 8621 2301
E-mail: pipetteservice@biolab.dk
www.biolab.dk

Cal. Reg. Nr. 482