



ANALYSEN, ARTIKEL, DOWNLOADS

## DIFFUSION UND VERSPRÖDUNG *WAS UNS AN DER SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF HINDERT – ODER AUCH NICHT*

29. JUNI 2017 | EN REDAKTION

Ja, mit Wasserstoff lässt sich regenerativer Strom speichern und über viele tausend Kilometer transportieren – mit vernachlässigbaren Verlusten. Das deutsche Gasnetz, das heute einen Großteil aller Gebäude des Landes miteinander verbindet, kann laut Naturalhy[1], einer groß angelegten technischen Studie der EU, bereits mit der heutigen technischen Ausstattung inkl. unserer Endgeräte einen 50-prozentigen Wasserstoffanteil vertragen, wobei kaum jemand weiß, dass bereits im konventionellen Erdgas von Natur aus ein gewisser Wasserstoffanteil enthalten ist.

Vieles am gesundheits- und umweltfreundlichen Energieträger Wasserstoff gilt bereits heute als gelöst. Nicht gelöst hingegen sind Vorurteile in der Bevölkerung. Viele Menschen vertreten nach wie vor die Ansicht, Wasserstoff sei technisch nicht beherrschbar oder seine Herstellung sei nicht effizient genug. Die aufgeklärteren meinen bereits, Wasserstoff könne in Zukunft eine Rolle bei der Energieversorgung spielen. Beides ist falsch, denn Wasserstoff ist nicht gefährlicher als Erdgas und zu null Prozent radioaktiv. Und Wasserstoff kann nicht erst

[Translate »](#)

in einer weit entfernten Zukunft eine Rolle bei der Energieversorgung spielen, sondern bereits heute, und zwar eine entscheidende.

Sind die gebetsmühlenartig vorgetragenen technischen Probleme des Wasserstoffs wirklich so gravierend und seine Herstellung wirklich nicht effizient genug, sodass seine Nutzung heute noch nicht sinnvoll sein kann?

Ein Teil der Antwort: Die Effizienz bei der Herstellung von Wasserstoff spielt eine untergeordnete Rolle, wenn auf der einen Seite alle Rohstoffe, die dafür benötigt werden, kostenlos zur Verfügung stehen (Sonne und Wasser) und auf der anderen Seite Win-win-Strategien zur Finanzierung aller notwendigen technischen Anlagen existieren (z. B. H<sub>2</sub>EK) [2].

Einen anderen Teil der Antwort, nämlich die zu den primär vorgetragenen technischen Problemen eines großflächigen Einsatzes von Wasserstoff als Energieträger zählenden Faktoren » Materialversprödung « und » Diffusion «, untersuchen wir mit der vorliegenden Analyse. Mit weiteren technischen Faktoren wie dem Kompressionsaufwand, der Druckbetankung und der Effizienz der Elektrolyse befassen wir uns anhand anderer Artikel.

## DIFFUSION VON WASSERSTOFF

Was hat es mit der zu hohen oder zu schnellen Diffusion von Wasserstoff durch die Wandungen umschließender Bauteile wie Tank und Leitung auf sich? » *Zu hoch* « und » *zu schnell* « klingen ja bereits recht problematisch. Fragt sich, im Vergleich zu was zu hoch und zu schnell. Antwort: Der Vergleich bezieht sich auf das Diffusionsverhalten anderer Gase[3], was sich anhand folgenden Beispiels veranschaulichen lässt:

Man stelle sich die Halle des Boeing-Werks in Everett vor, welches über ein Volumen von dreizehn Millionen Kubikmetern verfügt. Dieses Volumen stellen wir uns zehn Mal nebeneinander vor. In neun dieser Volumen, schwirrt jeweils eine Fliege umher. Diese neun Volumen stehen für die erwähnten anderen Gase. Im zehnten Volumen schwirren zwanzig Fliegen umher. Dieses Volumen steht für Wasserstoffgas. Nun wäre die Aussage, die zehnte Halle verfügte über eine deutlich höhere Fliegendichte korrekt und führte selbstverständlich auch zu einem deutlich höheren Verlust von frei nutzbarem Volumen als bei den anderen Hallen. Doch ausgehend von der Annahme, eine Fliege beanspruchte mit ihrem Körper ein Raummaß von 3 x 2 x 2 mm und verfügte damit über ein Volumen von 0,000000000012 Kubikmetern ( $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ ), wird deutlich, dass den Fliegen in den Hallen keine entscheidende Rolle beim Volumen zukommt – egal in welcher Halle. Im Vergleich zu den 13.000.000 Kubikmetern einer Halle ist der Verlust an Raumvolumen also offensichtlich zu vernachlässigen, ebenso, wie dies bei der Diffusion von Wasserstoff der Fall ist, denn das Mengenverhältnis ist annähernd vergleichbar.

Quantifizieren lässt sich die Verlustrate von Wasserstoff durch Diffusion mit Hilfe des ersten und zweiten – nicht lachen – Fickschen Gesetzes[4]. So würde eine mit Wasserstoff gefüllte Stahlflasche mit 30 bar Druck, einer Höhe von 1,5 Metern, einem Innendurchmesser von 120 Millimetern und der Wandstärke von 10 Millimetern ca. 46,7 Liter Wasserstoffgas enthalten. Durch Diffusion würden bei einer Umgebungstemperatur von 22°C nach der Fickschen Gleichung nur rund 0,38 Liter verloren gehen – im Zeitraum von 10 Jahren! Rein theoretisch, denn in der Praxis ist die tatsächlich durch die Wandungen hindurch diffundierende Wasserstoffmenge um Zehnerpotenzen kleiner[5], weil die Einstellung

der Wasserstoffsättigung an der Wandoberfläche in der Fickschen Gleichung als augenblicklich ablaufender Vorgang angenommen wird; tatsächlich benötigt die Sättigung jedoch Tage und Wochen statt Sekunden. Erwähnenswert ist allerdings, dass die Verluste mit zunehmendem Druck im Speicher um ein Mehrfaches ansteigen, was jedoch aufgrund der immer noch extrem geringen Mengen weder ein Sicherheitsrisiko noch einen relevanten Verlust darstellt.

Ein Kollege gab während einer Diskussion über die Diffusionsgeschwindigkeit allerdings zu bedenken, dass die Wasserstofftanks der BMW-Flotte an Wasserstofffahrzeugen innerhalb von vier Wochen praktisch ihren gesamten Inhalt verloren hatten. Damit hatte der Kollege zwar Recht, ursächlich hierfür war allerdings nicht das Diffusionsverhalten des Wasserstoffs, sondern die Sicherheitstechnik. Die BMW-Flotte verfügte über Kryo-Tanks[6] um den Wasserstoff tief kalt und somit flüssig zu speichern, ohne den Druck von mehreren hundert Bar – aufgrund der benötigten Mengen muss das unter Normbedingungen stark ausgedehnte Volumen von Wasserstoffgas irgendwie verkleinert werden; entweder durch Kompression oder durch herunterkühlen. Leckagen entstanden also nicht aufgrund der Diffusion durch die Gefäßwandungen, sondern per Weg durch die Überdruckventile[7]. Trotz der Wärmeisolation verdampft bei dieser Art der Speicherung kontinuierlich ein Teil des Wasserstoffs und erhöht somit ständig den Druck im Tank, der ständig abgelassen wird, damit es nicht zum Versagen von Dichtungen oder gar zum Bersten des Tanks kommt. Mit den Überdruckventilen wird bei dieser Technologie also Wasserstoff gezielt abgeblasen. Dieser Vorgang hält so lange an, bis kaum mehr Wasserstoff im Tank vorhanden ist.

Das Diffusionsvermögen von Wasserstoff für metallische Umschließungen (Gasflaschen, Rohrleitungen etc.) ist also nicht von praktischer Bedeutung, sondern ein Effekt von rein akademischem Interesse. Bis sich hierdurch eine nennenswerte Menge an Wasserstoffgas außerhalb der Umschließung ansammeln kann, dürften mindestens mehrere Jahrhunderte vergehen. Speicherverluste durch Diffusion in beachtenswerten und sicherheitsrelevanten Mengen sind im Umgang mit Wasserstoff also nicht zu befürchten. Was bleibt, ist das Risiko der Wasserstoffversprödung und die Frage, inwiefern diese relevant ist.

## MATERIALVERSPRÖDUNG DURCH WASSERSTOFF

Die Materialversprödung durch Wasserstoff kann mehrere Gründe haben. Einer ist, dass grundsätzlich alle Werkstoffe an Elastizität verlieren, wenn sie abgekühlt werden. Für den Umgang mit tiefen Temperaturen müssen daher Materialien gewählt werden, die unter diesen Bedingungen noch eine gewisse Elastizität aufweisen, was auch für Behälter mit flüssigem Wasserstoff gilt. Diese Art der Versprödung ist also nicht speziell auf Wasserstoff zurückzuführen[8].

Bei der Auswahl der Materialien speziell für Wasserstoffanwendungen ist der Einfluss von Wasserstoff selbst, unabhängig ob tief kalt, flüssig oder als Gas vorliegend, auf die Materialeigenschaften zu berücksichtigen. Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Werkstoffen und Legierungen ist eine verallgemeinernde Beschreibung von Einfluss und Auswirkung schwierig. Vielmehr erweist es sich als zielführend, jene Materialien zu beschreiben und zu charakterisieren, die für Anwendungen mit Wasserstoff besonders geeignet sind[9].

Wasserstoffversprödung, ein Phänomen, das nur bei Metallen auftritt aber längst nicht bei allen, lässt sich dadurch erklären, dass der atomare Wasserstoff den Zusammenhalt des Metalls schwächt (Dekohäsion[10]) und etwaig vorhandene Anrisse schneller wachsen

lässt. Anders gesagt: Der Wasserstoff beschleunigt bei diesen Metallen die so genannte Spannungsrisskorrosion. Anfällig sind vorwiegend Metalle mit einem kubisch-raumzentrierten Gitter, wie dies etwa bei ferritischen Stählen der Fall ist, wohingegen Metalle mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter wie Aluminiumlegierungen, austenitische Stähle, und Nickel, nicht nennenswert angegriffen werden. Auch die Werkstoffe der zuerst genannten Gruppe können in der Wasserstofftechnik Verwendung finden, wenn man durch geeignete Gestaltung der Werkstücke die darin auftretenden Spannungen unterhalb einer bestimmten Schwelle hält und man beispielsweise durch Oberflächenbeschichtung das Auftreten von Anrissen unterdrückt[11]. Am einfachsten und sichersten lässt sich die Versprödungsgefahr jedoch durch die Verunreinigen des Wasserstoffs mit einem geringen Anteil an Sauerstoff unterbinden. In Anbetracht dessen, dass ab einer Verunreinigung von 200ppm mit Sauerstoff (0,02%)[12] eine Dissoziation von H<sub>2</sub> nicht mehr zu beobachten ist, stellt dies durchaus eine Möglichkeit dar, bei ferritischen Standardstählen die Versprödung auf einfache Art zu vermeiden. Damit existieren mehrere Auswahlmöglichkeiten, die Materialversprödung durch Wasserstoff in einer nicht relevanten Größenordnung zu halten bzw. diese gänzlich auszuschließen.

## SONDERFALL OXYHYDROGEN

Die Tatsache, dass Wasserstoff, wie oben beschrieben, leichter als bei anderen Gasen durch bestimmte Metalle diffundiert, wird oftmals auch auf Oxyhydrogen (HHO) übertragen. Speicherverluste in beachtenswerten oder sicherheitsgefährdenden Mengen sind dabei aber gänzlich ausgeschlossen, was sich, wie am Ende des vorhergehenden Abschnitts erörtert, auch insofern auf die Materialversprödung auswirkt, als dass sie nicht stattfindet[13]. Bei Wasserstoffgas, das mit dem erwähnten Anteil an Sauerstoff verunreinigt ist, liegt dabei u. a. aufgrund der für einen möglichen Oxidationsprozess (Verbrennung, Explosion) nicht ausreichenden Menge an Sauerstoff noch kein Oxyhydrogen im eigentlichen Sinne vor. Von der Speicherung von Oxyhydrogen ist unserer Ansicht nach grundsätzlich abzuraten.

*Nur durch sie kann der Leser davon ausgehen, dass die Wissensbildung nicht im Sinne großer Geldgeber manipuliert wird: durch unabhängige Berichterstattung. Nur durch sie kann der Wille der Menschen ihrem Wohle dienen, denn nur der richtig informierte Bürger kann die richtigen Entscheidungen treffen.*

*Unabhängige Berichterstattung kann nur von dem am Leben erhalten werden, dem sie dienlich ist: Vom Bürger, von Ihnen. Bitte spenden Sie hier.*

*Wir bemühen uns, Ihnen ein zutreffendes Abbild der Realität zu vermitteln, doch sind wir nicht perfekt. Sollten Ihnen Fehler auffallen, so bitten wir Sie, uns diese mitzuteilen. Vielen Dank.*

Hintergrundfoto des Artikel-Covers mit freundlicher Genehmigung des Rechteinhabers Fliegerweb.com

[Translate »](#)

- [1] European Union | Naturalhy Study ENG.pdf
- [2] Ehrnsberger, A. J. | H2-Energiekonzept GER.pdf
- [3] Savannah River Company | Management of Leaks ENG.pdf
- [4] CAU Kiel | Ficksche-Gesetze GER.pdf
- [5] DWV | Wasserstoff Sicherheits Kompendium GER.pdf
- [6] Störfallkommission | Anwendung H2-Technologie GER.pdf
- [7] Hansestadt Hamburg | H2-Studie GER.pdf
- [8] Kaesche, Dr. rer. Nat. H.: „Die Korrosion der Metalle“, Springer Verlag, ISBN 978-3-642-18427-7, Berlin, 2011
- [9] Katsuhiko, Hirose: „Handbook of Hydrogen Storage“, Hirscher, M. (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag, ISBN: 978-3-527-32273-2, Weinheim, 2010
- [10] Tiegel, M. C. | H2-induzierte Rissbildung in Eisen GER.pdf
- [11] Katsuhiko, Hirose: „Handbook of Hydrogen Storage“, Hirscher, M. (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag, ISBN: 978-3-527-32273-2, Weinheim, 2010
- [12] [13] Lewis RC | H2 Environment Embrittlement ENG.pdf