

Lecksuche und Dichtheitsprüfung an Wasserstoff-Systemen wie z.B. Brennstoffzellen und Wasserstoff-Fahrzeugen.

Matthias Block, Sensistor Technologies, Mühlheim am Main

Zusammenfassung

In Zusammenhang mit der zunehmenden Verbreitung von Wasserstoff als Energieträger treten Forderungen nach einer hinreichenden Dichtheit der eingesetzten Komponenten und Systeme auf. Die Forderung nach der Dichtheit von Wasserstoff-Systemen ergibt sich je nach Anwendung aus den Bereichen Sicherheit, Verfügbarkeit, Kosten oder Emissionen. Häufig liegen auch kombinierte Anforderungsprofile vor. Heute bestehen keine allgemein verbindlichen Vorgaben für zulässige Leckageraten von Wasserstoff-Systemen. Es kann jedoch auf Basis des geplanten Einsatzes und über Analogien zu anderen Bereichen eine Abschätzung von zulässigen Leckageraten vorgenommen werden. Ausgehend von der Leckagerate wird ein Überblick über die geeigneten Methoden und Verfahren gegeben. Es werden die zur Verfahrensauswahl wesentlichen Bewertungskriterien angesprochen. Massenspektrometer sind zur Messung von kleinen Wasserstoff Leckagen nicht geeignet. Es werden daher Wasserstoff-Lecksuchgeräte auf Basis selektiver Sensortechnologien eingesetzt. Die Geräte sind robust, handlich und für mobile Anwendungen geeignet. Gleichzeitig besteht keine Querempfindlichkeit zu anderen Gasen. Mittels zertifizierter Testlecks oder über Prüfgase kann der Anwender die Geräte leicht selbst kalibrieren. Die Nachweisgrenze liegt bei Wasserstoff Leckageraten von 1×10^{-8} mbarl/s.

Anhand von zwei Beispielen werden in der Praxis eingesetzte Prüfverfahren und -strategien vorgestellt:

- Dichtheitsprüfung von Brennstoffzellen-Modulen bei einem Hersteller von Brennstoffstoffzellensystemen.
- Lecksuche an Wasserstoff-Fahrzeugen im Fahrversuch bei einem Automobilhersteller.

1 Einleitung

Die Forderung nach dichten Wasserstoff-Systemen entstammt unterschiedlichen Ausgangspunkten. Die häufigsten sind:

Sicherheit

Durch die Eigenschaft des Wasserstoffs mit Luft bzw. Sauerstoff brennbare und auch explosive Gemische bilden zu können, sind dichte Systeme sicherheitstechnisch notwendig. Häufig wird dazu eine Überwachung mittels so genannter Gaswarnanlagen eingesetzt. Mit Hilfe dieser Systeme erfolgt eine Überwachung der Wasserstoffkonzentration. Als Grenzwerte werden Bruchteile der unteren Explosionsgrenze festgesetzt. Speziell im Bereich von umschlossenen Volumina sind diese Überwachungsvorrichtungen erforderlich.

Verfügbarkeit

Gerade bei kleinen Wasserstoffmengen sind sicherheitstechnische Aspekte oft nicht der primäre Grund für die Forderung nach dichten Systemen. Vielmehr geht es hier um das Sicherstellen der Verfügbarkeit. Dort wo mobile Geräte über BSZ aus kleinen Wasserstoffspeichern versorgt werden, muss sichergestellt werden, dass keine nennenswerten Wasserstoffverluste auftreten.

Kosten

Kosten entstehen zum einen durch den Verlust des Energieträgers Wasserstoff, der durch vorhandene Leckagen ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird. Folgekosten, die oft wesentlich höher sind, entstehen durch Auslösen von Sicherheitssystemen wie z.B. Gaswarnanlagen. In diesem Zusammenhang treten Stillstandszeiten auf, die die Verfügbarkeit reduzieren.

Emissionen

Freigesetzter Wasserstoff trägt nach aktuellen Studien eventuell zum Ozonabbau bei. Vor diesem Hintergrund ist es wichtig, die durch Leckagen austretenden Mengen zum einen quantifizieren zu können und zum anderen deren Größe möglichst zu minimieren.

Oft werden auch kombinierte Anforderungsprofile angetroffen, d.h. es liegen mehrere der oben aufgeführten Ausgangspunkte zu Grunde.

2 Dichtheit von Wasserstoff-Systemen

Für alle technischen Systeme ist eine 100%ige Dichtheit (Leckagerate = 0) nicht erzielbar. So entweicht Wasserstoff z.B. auch durch den Stahlmantel einer Druckgasflasche nach außen. Die Menge ist jedoch so gering, dass dieser Effekt in der praktischen Anwendung nicht von Bedeutung ist. Es wird damit allerdings notwendig, auf Basis der jeweiligen Applikation eine zulässige Leckagerate zu definieren. Dabei muss einerseits ausreichende Dichtheit gewährleistet werden, auf der anderen Seite muss aber auch eine Abwägung mit dem zur Gewährleistung der Dichtheit erforderlichen Aufwand vorgenommen werden. Nur so lassen sich auch betriebswirtschaftlich sinnvolle Lösungen finden.

2.1 Leckagerate

Zur Definition der zulässigen Leckage wird eine maximal zulässige Leckagerate (auch: Grenzleckagerate) festgelegt. Üblicherweise erfolgt die Angabe in der Einheit mbar x l / s (Millibar mal Liter pro Sekunde). Ein einfaches Gedankenexperiment hilft, sich eine anschauliche Vorstellung dieser Einheit zu verschaffen:

In einem Volumen von 1 Liter ändert sich der Druck innerhalb von 1 Sekunde um 1 Millibar. Es ist dabei unerheblich, ob der Druck im Volumen höher oder niedriger als in der Umgebung ist. Diese Änderung entspricht einer Leckagerate von 1 mbarl/s.

Die in der Praxis spezifizierten zulässigen Leckarten für Wasserstoff-Systeme liegen jedoch deutlich geringer und betragen mit 10^{-3} bis 10^{-5} mbarl/s nur einen Bruchteil der oben angegebenen Größe.

Die Festlegung der zulässigen Leckrate ist der erste Schritt zu geeigneten Strategien und Verfahren zur Dichtheitsprüfung und Lecksuche. Da die Leckageraten nur für wenige Fälle durch Standards oder Normen festgelegt sind, kann dieser Schritt mit relativ großem Aufwand verbunden sein.

Um eine Leckagerate eindeutig zu spezifizieren, müssen weiterhin die Art des Mediums und die Drücke auf der Eingangs- und Ausgangsseite der Leckage definiert werden. Für die Mehrzahl der im Zusammenhang mit Wasserstoff-Systemen angetroffenen Anforderungen trifft die Annahme einer laminaren Strömung durch die Leckage zu. Eine Druckveränderung hat danach einen quadratischen Einfluss auf die Leckagerate, die Medienabhängigkeit wird über die dynamische Viskosität definiert.

2.2 Methoden und Verfahren

In Abhängigkeit von der festgelegten Grenzleckrate kann die Auswahl geeigneter Prüfmethoden und -verfahren vorgenommen werden. Zusätzlich unterscheidet man zwischen integraler und lokaler Prüfung. Bei der integralen Prüfung erhält man als Ergebnis eine Aussage über die Summe aller vorliegenden Leckagen, kann jedoch keine Aussage über deren Anzahl und Ort machen. Bei der lokalisierenden Prüfung wird der genaue Ort einer Leckage bestimmt, eine Quantifizierung der Leckagerate ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Ein weiteres Merkmal ist die Möglichkeit, ein im Betrieb befindliches System prüfen zu können. Tabelle 1 zeigt in einer Übersicht die in Frage kommenden Verfahren.

	Integral	Lokal	Im Betrieb	Leckage -rate in mbarl/s
Wasserbad	👎	👍	👎	Bis 10^{-3}
Lecksuchspray	👎	👍	👍	Bis 10^{-3}
Druckmessung	👍	👎	👎	Bis 10^{-3}
Prüfgas	👍	👍	👍 (H ₂)	Bis 10^{-7}

Tabelle 1: Verfahren und deren Eignung

Das wohl bekannteste Beispiel für eine Wasserbadprüfung ist die Lecksuche an einem Fahrradschlauch. Bei Leckageraten kleiner als 10^{-3} mbarl/s sind die austretenden Blasen allerdings so klein bzw. deren zeitlicher Abstand so groß, dass keine eindeutige Erkennung mehr gewährleistet ist. Ähnliches gilt für das Lecksuchspray, das lokal auf die zu prüfende Oberfläche aufgesprüht wird. Beide Verfahren eignen sich zur Lokalisierung von Leckagen in bestimmten Größenordnungen, eine Quantifizierung der Leckagerate ist nicht möglich. Je nach Umfeld kann Lecksuchspray auch betriebsbegleitend eingesetzt werden.

Die Grenzen bei der Druckmessung (Druckabfall- bzw. Druckanstiegsmessung) werden durch die Auflösung der Druckmesseinrichtung und durch Einflüsse aus Temperaturänderungen bestimmt. Der in der Tabelle angegebene Grenzwert von

10^{-3} mbarl/s gilt nur für kleine Volumina, bei größeren Volumina nimmt die Nachweisgrenze mit dem Volumen ab. Änderungen der Temperatur verursachen über die Veränderung der Dichte ebenfalls Druckänderungen, die das Messergebnis überlagern.

Als Prüfgase werden heute primär Helium und Wasserstoff eingesetzt. Für die Prüfung von Wasserstoff-Systemen liegt es auf der Hand, Wasserstoff zu verwenden. Zum einen sind dadurch betriebsbegleitende Prüfungen möglich, zum anderen weicht das Ausbreitungsverhalten von Helium und Wasserstoff an einer Leckage signifikant voneinander ab. Ergebnisse lassen sich daher nicht von einem Gas auf das andere übertragen. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die deutlich geringere Viskosität von Wasserstoff, die im Vergleich zu Helium nur ca. die Hälfte beträgt. Damit tritt bei gleicher Geometrie der Leckage ca. zweimal mehr Wasserstoff als Helium aus einem Leck aus. Tabelle 2 zeigt die dynamischen Viskositäten im Vergleich.

Luft	Helium	Wasserstoff
$18,3 \cdot 10^{-6}$ Pa s	$19,4 \cdot 10^{-6}$ Pa s	$8,7 \cdot 10^{-6}$ Pa s

Tabelle 2: Dynamische Viskosität von Luft, Helium und Wasserstoff

2.3 Wasserstoff als Prüfgas

Neben der Verwendung von reinem Wasserstoff wird in der Praxis häufig auch ein Stickstoff/Wasserstoffgemisch als Prüfgas eingesetzt. Üblicherweise wird ein Standardgemisch bestehend aus 95% Stickstoff und 5% Wasserstoff gewählt. Dieses Gemisch ist nicht brennbar und wird hauptsächlich als Schutzgas bei Schweiß- und Lötprozessen verwendet. Unter der Bezeichnung Formiergas ist es bei den Lieferanten von technischen Gasen erhältlich.

3 Wasserstoff-Lecksuchgeräte

Neben einem geeigneten Prüfgas sind auch zum Nachweis geeignete Geräte erforderlich. Durch die Verwendung von hochempfindlichen Wasserstoff-Lecksuchgeräten können bei Einsatz von Formiergas mit 5% Wasserstoff-Anteil Leckageraten bis zu 5×10^{-7} mbarl/s nachgewiesen werden. Bei Verwendung von höheren Wasserstoffkonzentrationen verschiebt sich die Nachweisgrenze entsprechend zu kleineren Leckageraten. Neben der Empfindlichkeit des Lecksuchgeräts wird die Nachweisgrenze durch den natürlichen Wasserstoffgehalt in der Umgebungsluft (0,5 ppm) bestimmt. Neben einer hohen Empfindlichkeit ist die Selektivität für das nachzuweisende Prüfgas ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium. Häufig sind in der Umgebung Spuren von anderen Gasen vorhanden, die ebenfalls ein Signal am Lecksuchgerät verursachen. Nur Geräte mit Wasserstoff-selektiver Messtechnik erlauben es, Fehlmessungen durch Querempfindlichkeiten auszuschließen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Kalibrierung auf Basis externer Prüfmittel, die wiederum auf internationale Standards rückführbar sind. Nur Geräte, die eine solche Kalibrierung entweder auf Basis von Prüfgasen oder auch Basis von Testlecks erlauben, sind zur Quantifizierung von Leckageraten geeignet.

Abbildung 1 zeigt ein mobiles Wasserstoff-Lecksuchgerät, das die oben beschriebenen Anforderungen erfüllt. Abbildung 2 zeigt ein Testleck, wie es zur Kalibrierung von Lecksuchgeräten eingesetzt wird.



Abbildung 1: mobiles Wasserstoff-Lecksuchgerät Typ H2000-C (Sensistor Technologies GmbH)



Abbildung 2: zertifiziertes Testleck zur Kalibrierung von Lecksuchgeräten (Sensistor Technologies GmbH)

4 Anwendungsbeispiele

4.1 Dichtheitsprüfung von Brennstoffzellen-Modulen in der Produktion

Beim einem Hersteller von Brennstoffzellen-Modulen ging es darum, eine geeignete Strategie zur Dichtheitsprüfung von Modulen im Rahmen der

Aufnahme der Serienproduktion zu entwickeln. Da auf Basis von Kundenanforderungen der Nachweis über eine bestimmte maximal zulässige Leckagerate des Gesamtsystems zu erbringen war, kam nur eine integrale Prüfung in Frage. Die festgelegte Leckagerate erlaubte nur eine Prüfung auf Basis von Prüfgas, da der Nachweis mit anderen Verfahren physikalisch nicht möglich war.

Nach Gegenüberstellung von unterschiedlichen Varianten hat man sich für eine Prüfung mittels einer Prüfkammer entschieden. Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Zur Prüfung werden die Module mit Wasserstoff befüllt und dann mittels einer Prüfhaube umschlossen. Unter der Prüfhaube steigt die Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der vorhandenen Leckagerate an. Die Messung der Konzentration erfolgt über eine Probenahmeeinheit, die wiederum mit einem Wasserstoff-Lecksuchgerät verbunden ist.

Prüfung in Akkumulationskammer (integrale Prüfung)

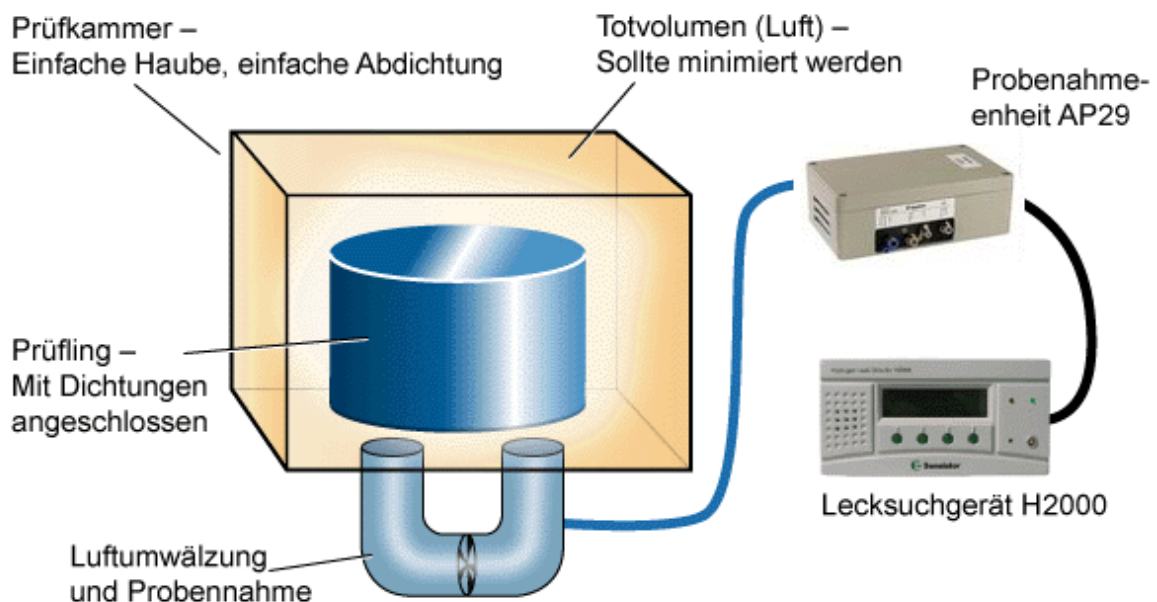


Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau zur integralen Dichtheitsprüfung

gesamte Aufbau kann über Messungen auf Basis eines zertifizierten Testlecks leicht kalibriert werden. Abbildung 4 zeigt die ausgeführte Prüfanlage.



Abbildung 4: Prüfanlage für Brennstoffzellen-Module (MS2 Engineering GmbH)

4.2 Lecksuche an Wasserstoff-Fahrzeugen im Fahrversuch

Bei einem Hersteller von Wasserstoff-Fahrzeugen (Abbildung 5) war eine Lösung zur Lecksuche an Fahrzeugen während weltweit durchzuführender Fahrversuche zu finden. Neben einer regelmäßigen Überprüfung sollten die Geräte auch nach Wartungsarbeiten, Umbauten oder Reparaturen eingesetzt werden können. Weiterhin war eine selektive Messung von Wasserstoff gefordert, da die in den Fahrzeugen vorhandenen Gassensoren teilweise deutliche Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen aufwiesen.



Abbildung 5: Brennstoffzellen Fahrzeug F-Cell (DaimlerChrysler AG)