



Sicherheitstechnische Fragestellungen in Zusammenhang mit der Energiewende - Selbsterwärmung, Selbstentzündung, Explosion -

Harald Raupenstrauch

M. Hohenberger, D. Forthuber, T. Grassauer, M. Bauer, Ch. Spijker, R. Renner

Energieforschungsgespräche Disentis, 25. bis 27. Jänner 2023

Inhalt

- Was ist die Herausforderung?
- „Neue“ Materialien bzw. Materialmischungen
- Chemisch/physikalische Phänomene
- Beispiele
 - Sekundärbrennstoffe
 - Batterien
 - Direkt Reduziertes Eisen - DRI
 - Alternative Gase: z.B. Wasserstoff

Kleine Zeitung 30.9.2022: „200 Meter langer Zug mit Kohle fing Feuer“



Fotos: FF Spielfeld

https://www.kleinezeitung.at/steiermark/suedsuedwest/6196459/Am-Bahnhof-Spielfeld_200-Meter-langer-Zug-mit-Kohle-fing-Feuer

„Neue“ Materialien bzw. Materialmischungen



„Wilde“ Deponien



Sekundärbrennstoff



Batterien



Kohlehalden



Lager Biomasse



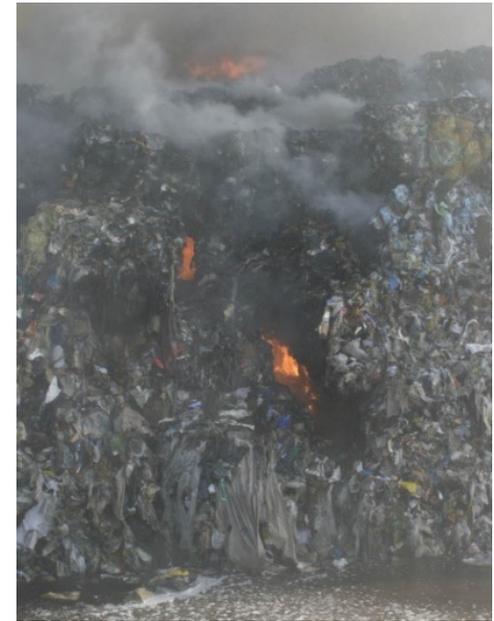
Restmüll



Direkt Reduziertes Eisen

Das Phänomen der Selbsterwärmung

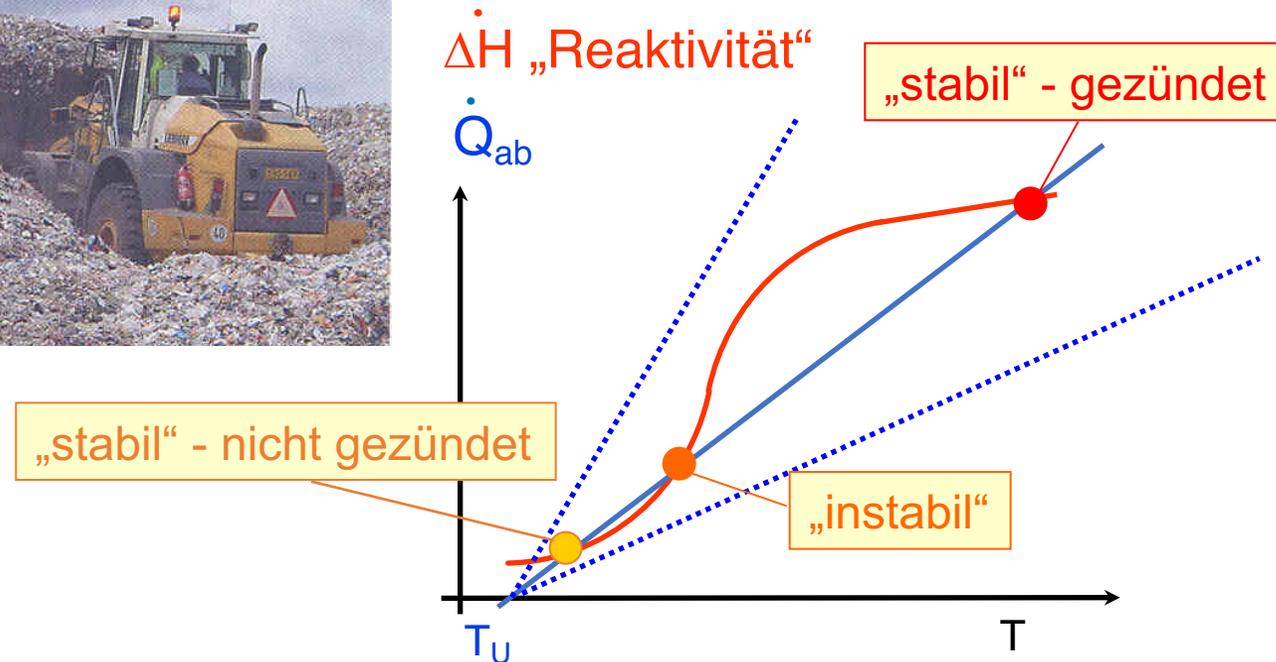
1. Jeder brennbare Stoff kann sich selbst entzünden
2. Bildung von „Hot-Spot“ = Bereich erhöhter Temperatur
3. Hot-Spots können zu **Glutnestern** und in weiterer Folge zu einem **Brand** führen



Thermodynamisches Gleichgewicht



Wärmebilanz:



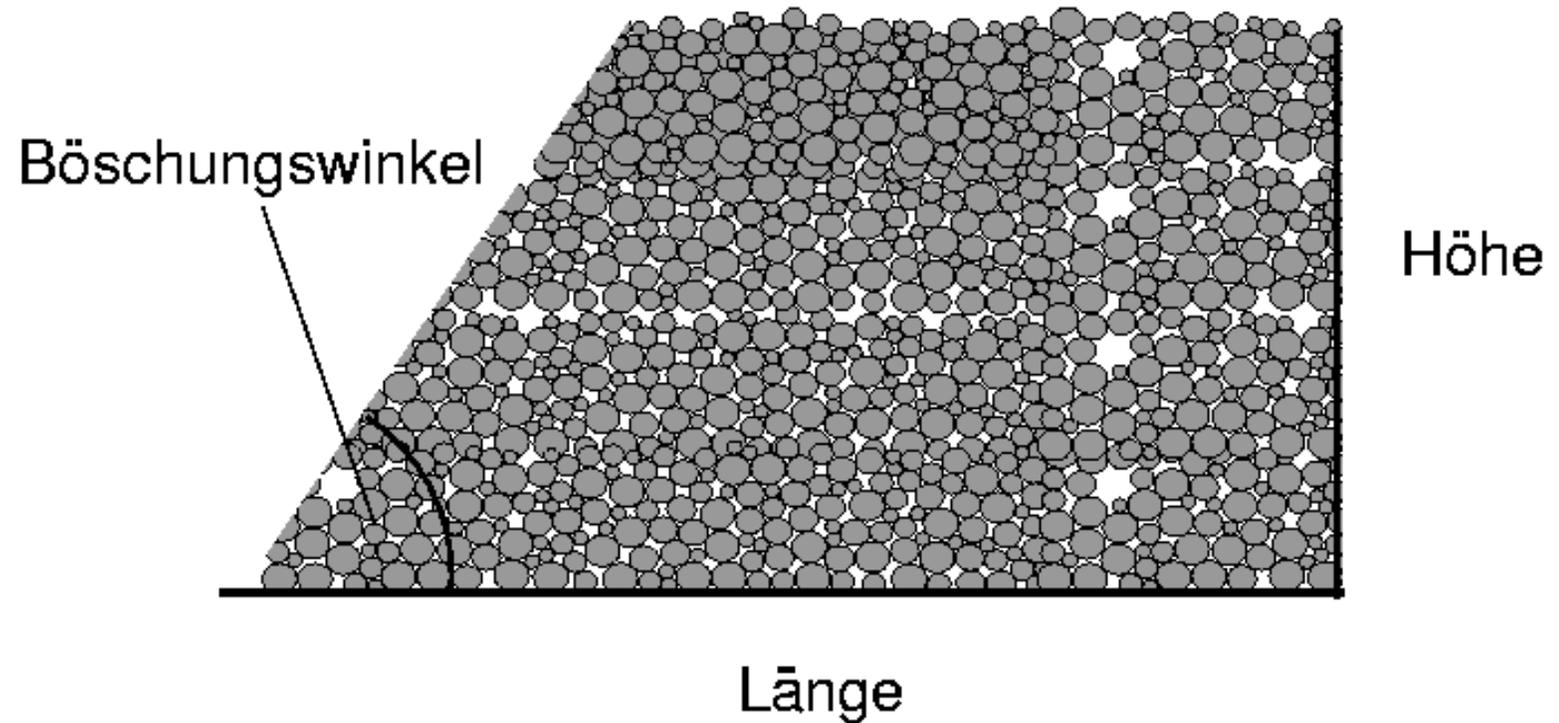
Wärmeproduktion $\Delta \dot{H}$: Reaktionswärmen, Adsorptionswärmen, etc.

Wärmeabfuhr \dot{Q}_{ab} : Konvektion, Leitung, (Strahlung)

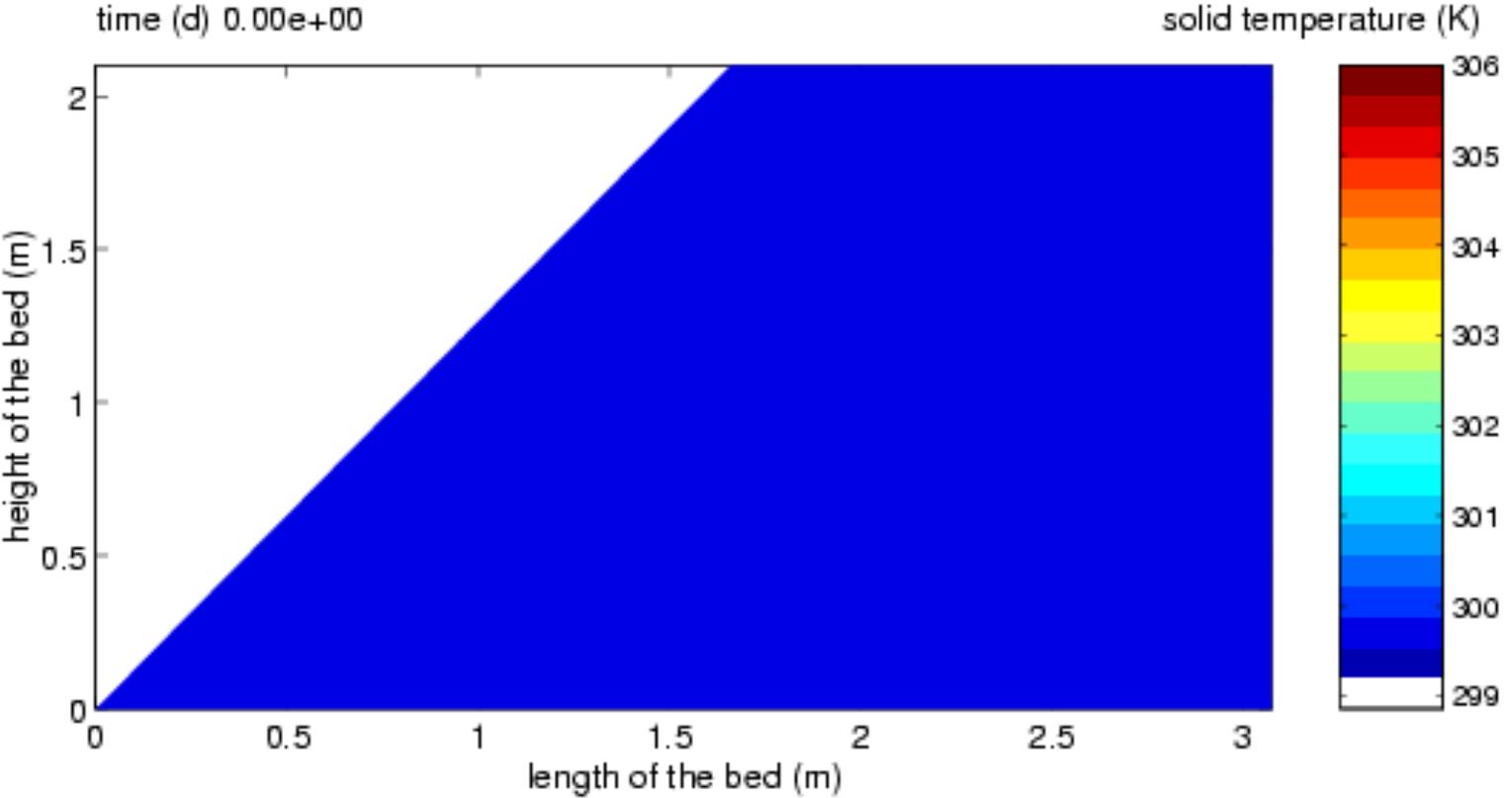
Selbsterwärmung - Einflussgrößen

- **Stoffspezifische Größen**
 - Zusammensetzung
 - Reaktionskinetik (Mikrobiologie, chemische Oxidation)
 - Korngrößenverteilung
 - Lückengrad
 - Wärmeleitfähigkeit
- **Apparatespezifische Randbedingungen**
 - Geometrie
 - Abmessungen
 - Umgebung
- **Betriebsparameter**
 - Temperatur
 - Strömungsgeschwindigkeit des Gases

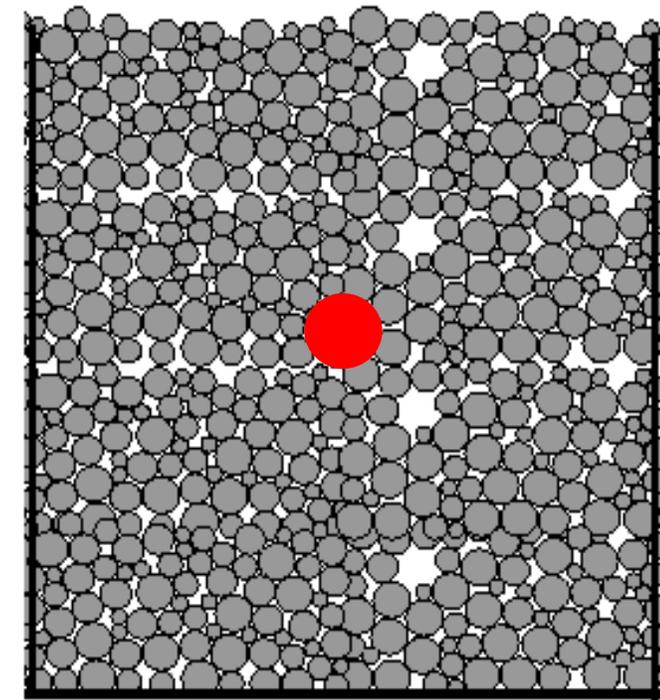
Beispiel Selbsterwärmung: Lagerung auf Halde



Ausbreitung des Hotspots/Glutnestes in einer Halde



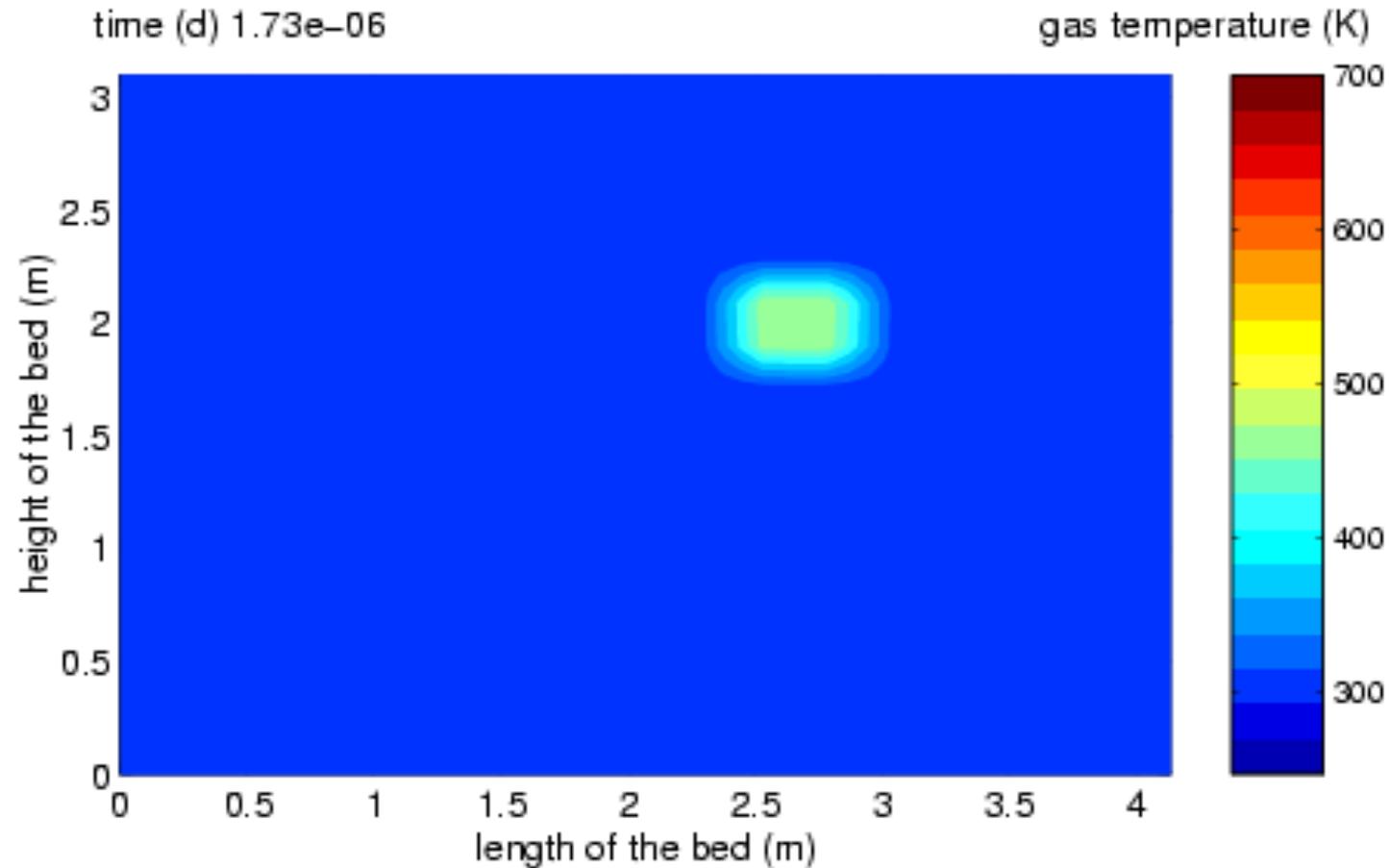
Beispiel Selbsterwärmung: Lagerung im Bunker



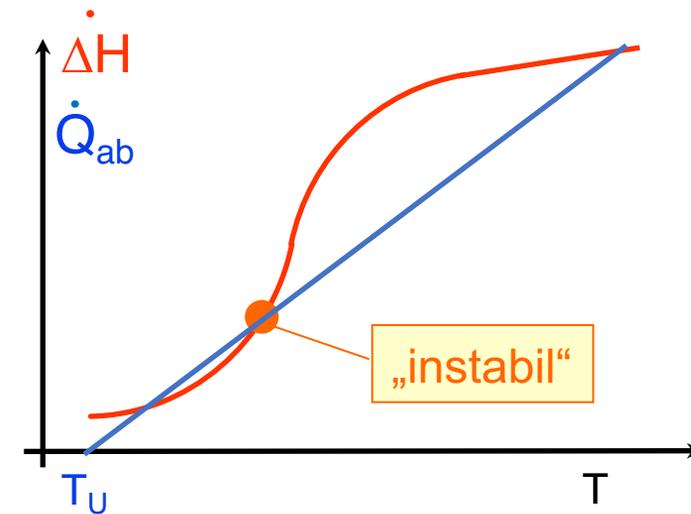
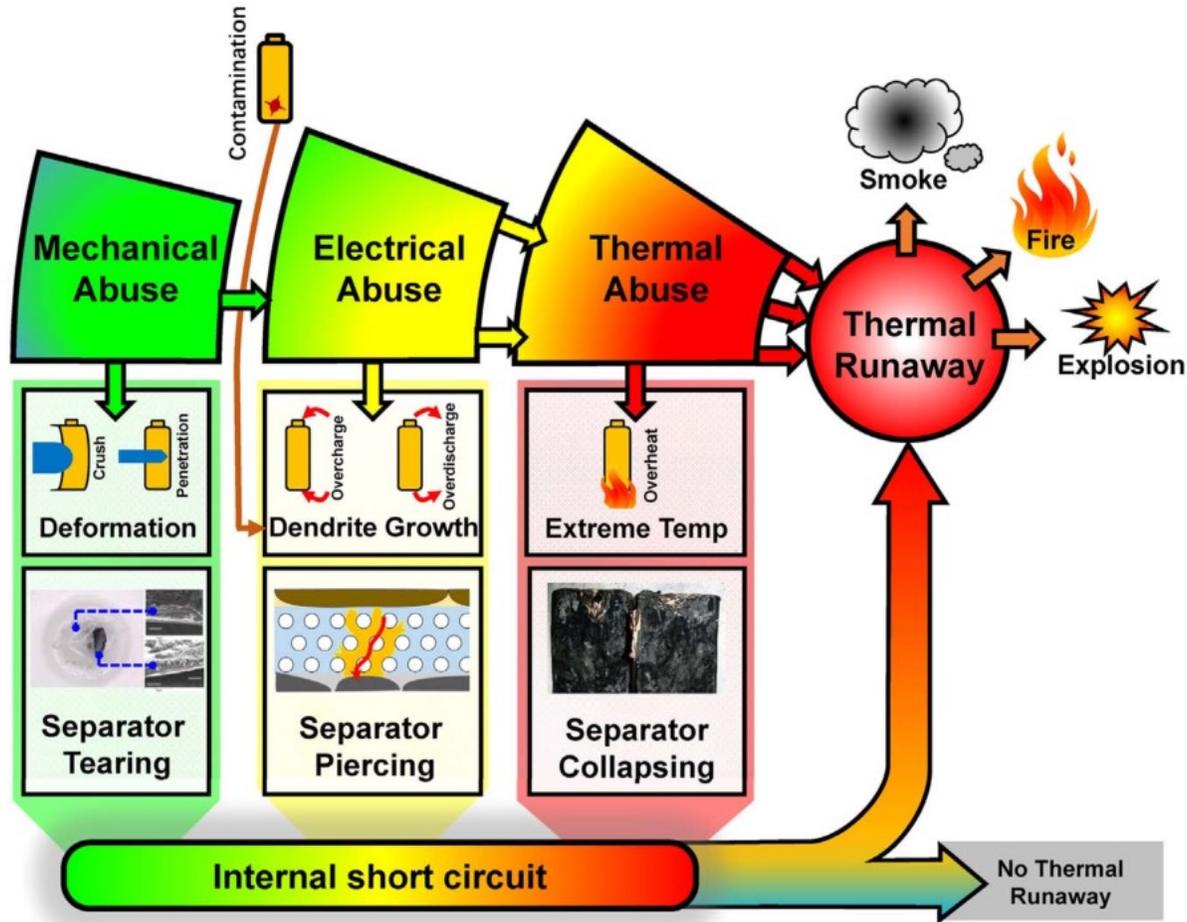
Höhe

Breite

Ausbreitung eines Glutnestes in einem Bunker

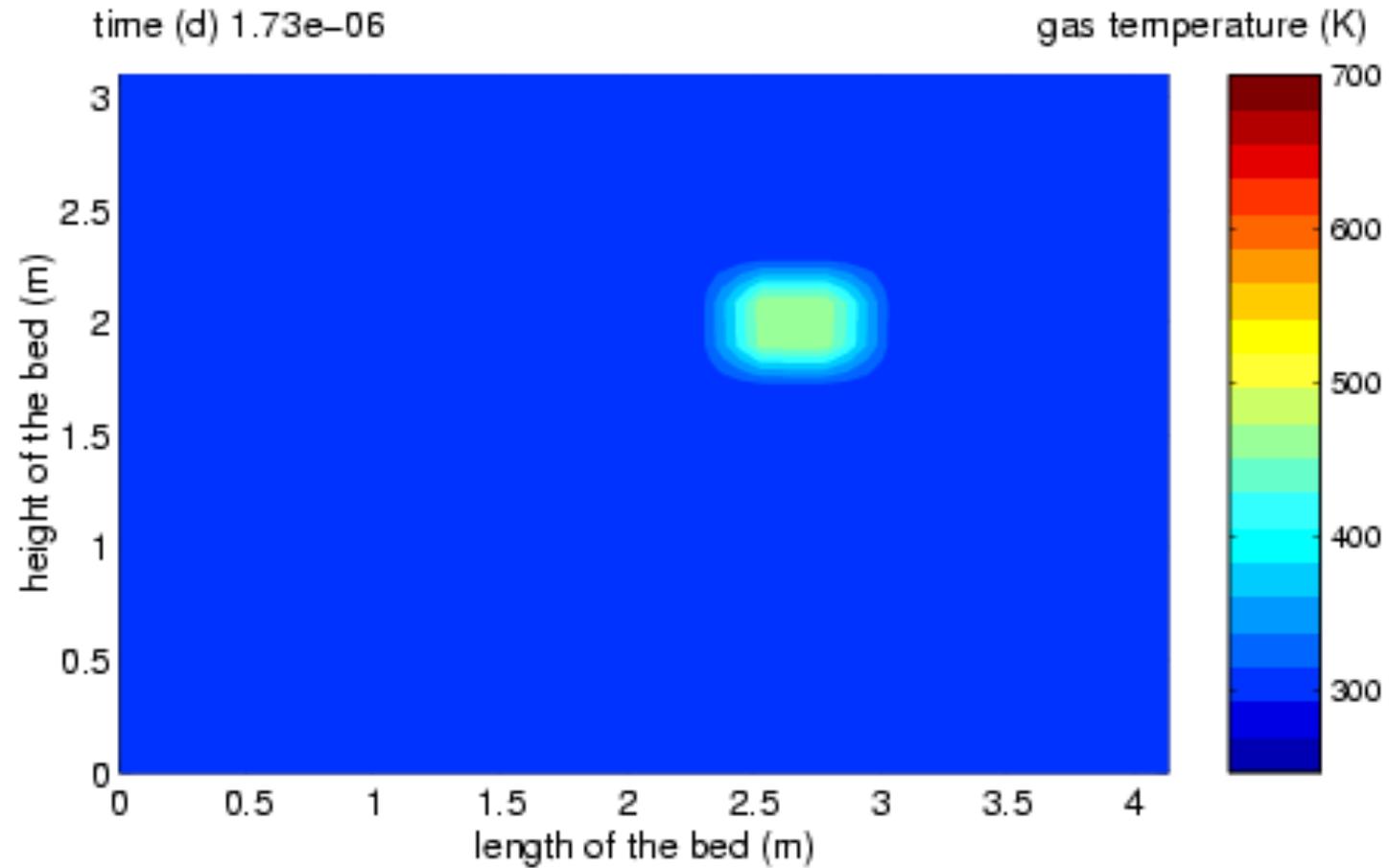


Lithium-Ionen Batterien

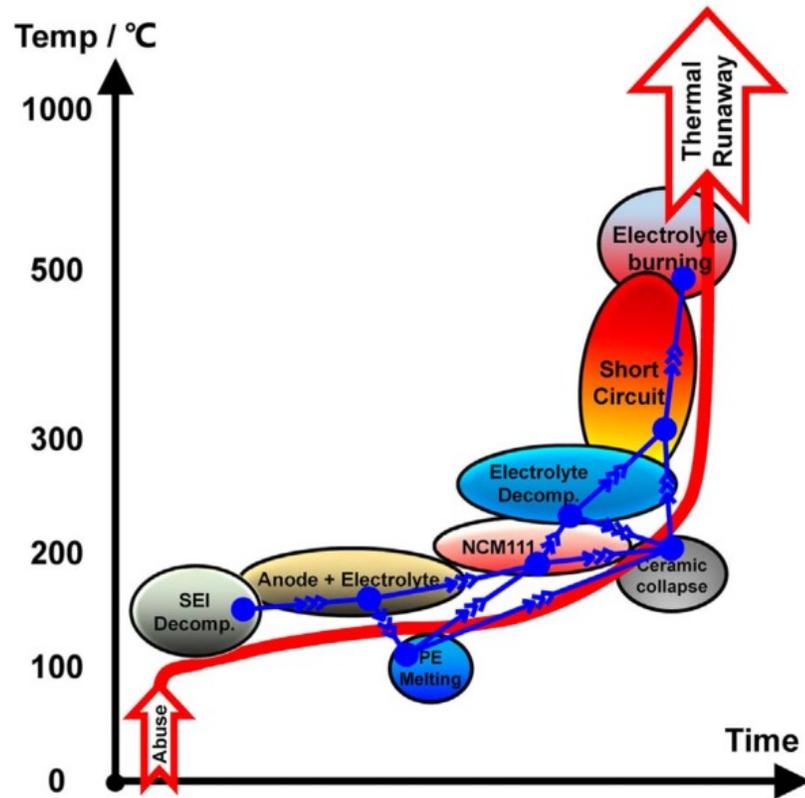


Feng X., et al., Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, Energy Storage Materials 10, 2018

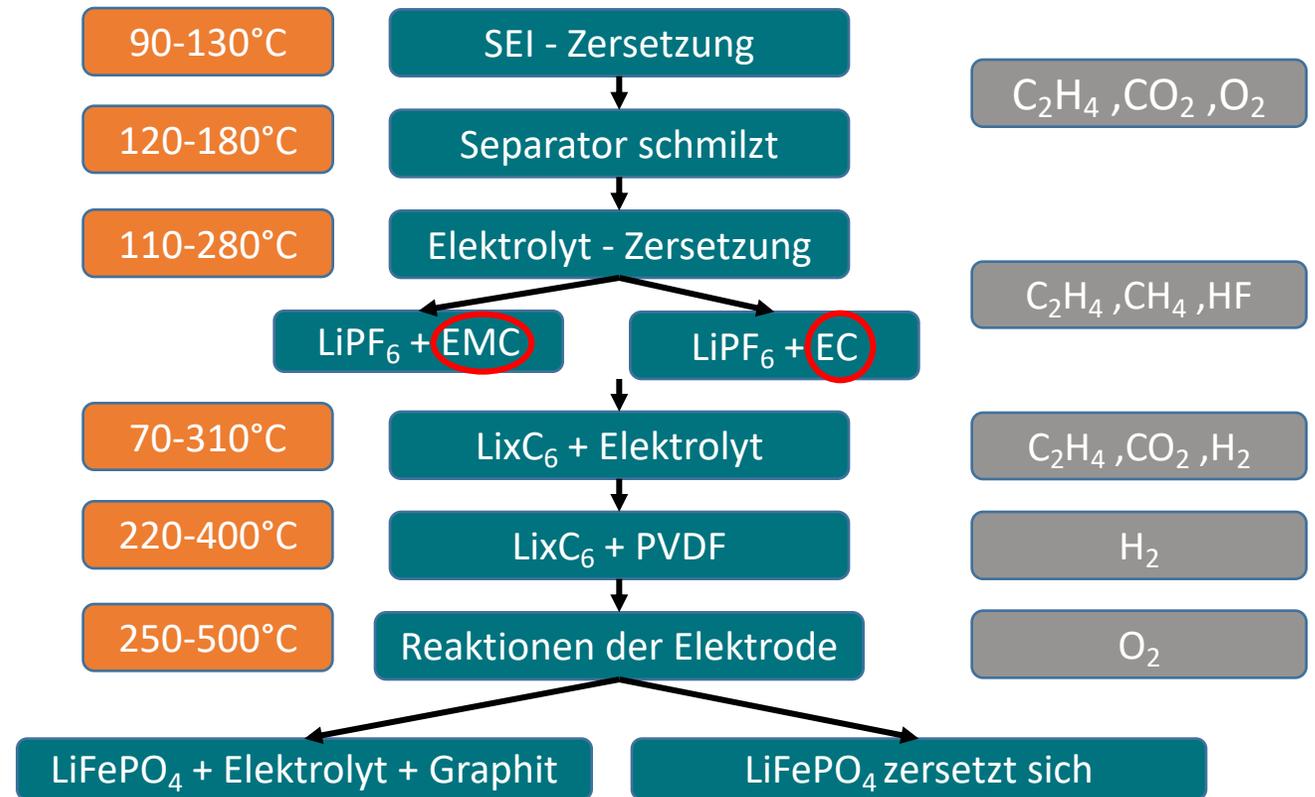
Ausbreitung eines Glutnestes ...



Lithium-Ionen Batterien



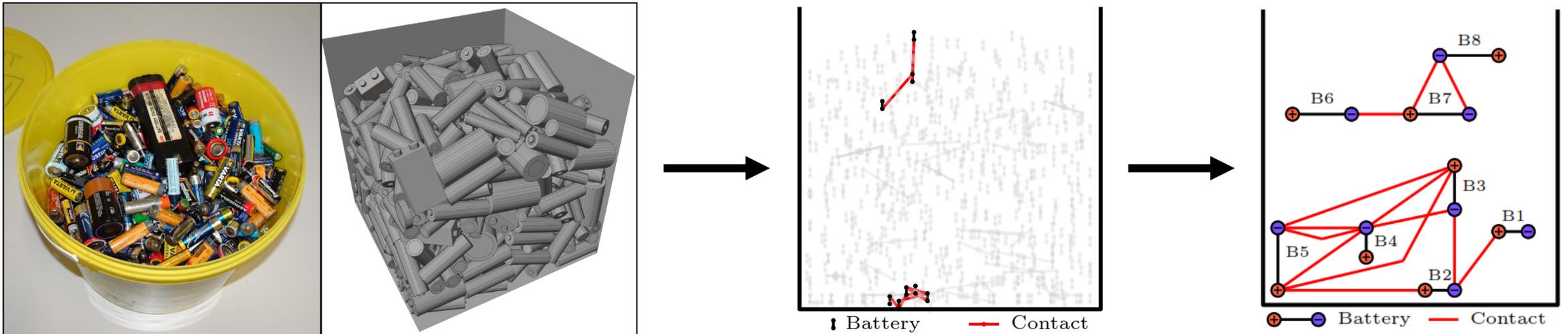
Feng X., et al., Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, Energy Storage Materials 10, 2018



Wang S., et al., Study of the Temperature and Flame Characteristics of Two Capacity LiFePO_4 Batteries in Thermal Runaway, Journal of The Electrochemical Society 165, 2018

Betrachtung elektrischer Kurzschlüsse

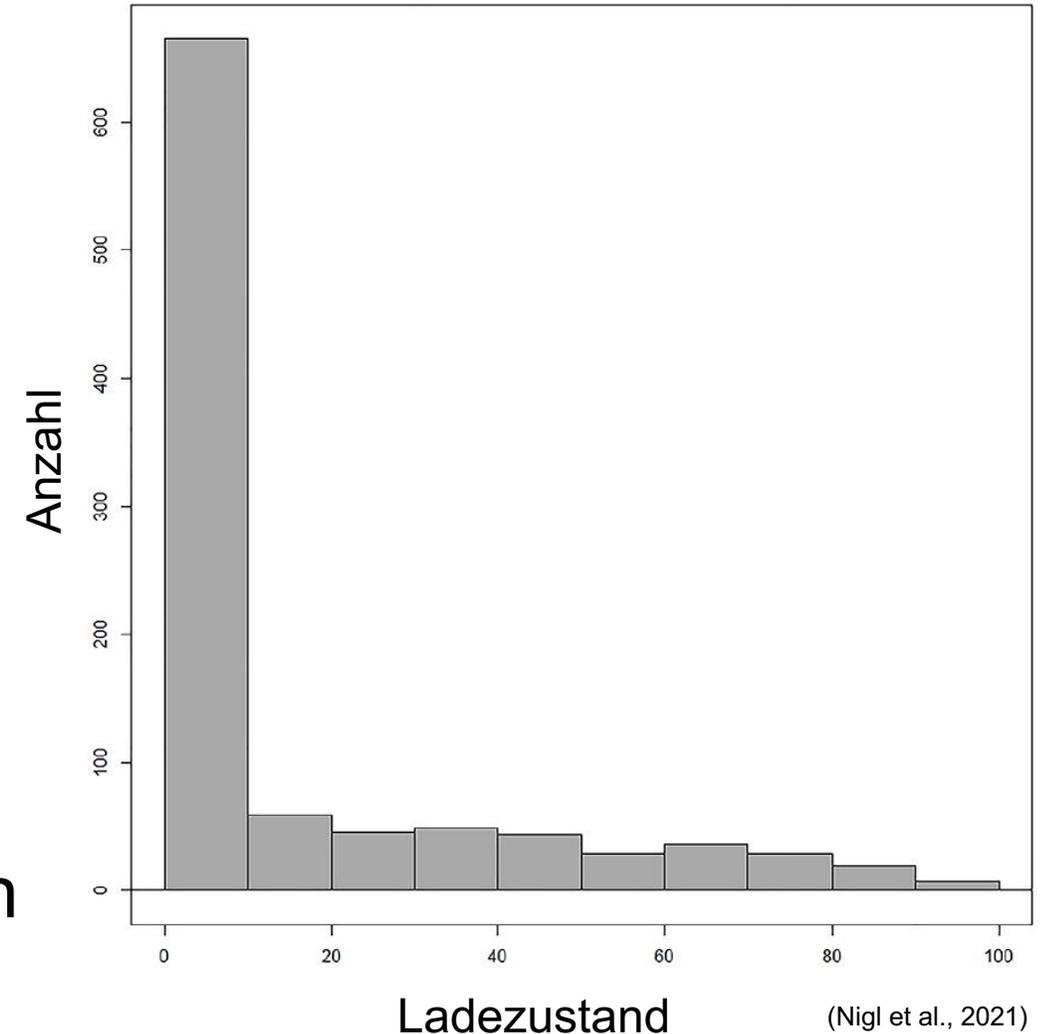
- Starrkörpersimulation von Batterieschüttungen
- Auswertung und Charakterisierung der Kontaktflächen



Grassauer T., Risk assessment on fire hazards in the collection of waste portable batteries in Austria, Masterarbeit, Leoben, 2022

Ladezustand

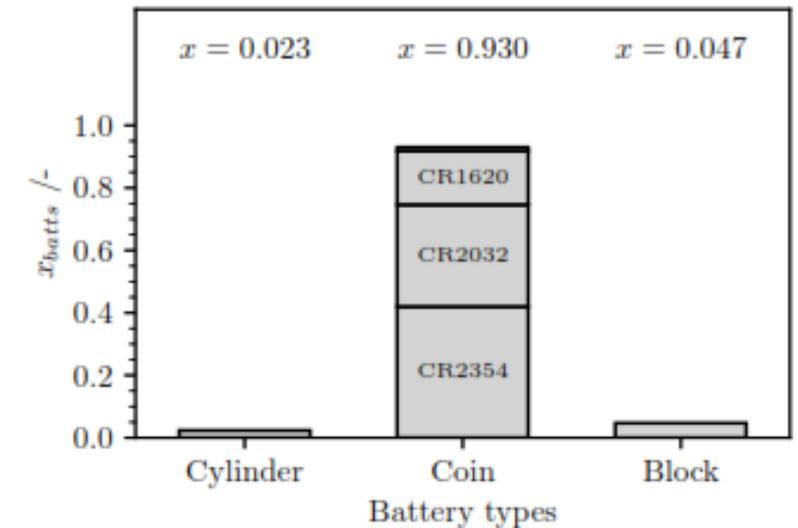
- Bestimmt maßgeblich die Heftigkeit der Reaktion und damit die Wahrscheinlichkeit des Eintrittes eines thermischen Durchgehens
- Größter Anteil an entsorgten Batterien liegt zwischen 0 und 10 %
- Einfluss darauf, welche Gase entstehen



Betrachtung elektrischer Kurzschlüsse

Simulationsergebnisse

- In einer gemischten Gerätebatterien-Schüttung sind durchschnittlich 0,4% der Batterien kurzgeschlossen
- Mengenmäßig stellen mit 93% aller kurzgeschlossener Batterien, die Knopfzellen die größte Gefahr dar
- Die Aussagen sind unabhängig von der Schüttungsgröße (0,5 – 64 Liter Gebinde)



Grassauer T., Risk assessment on fire hazards in the collection of waste portable batteries in Austria, Masterarbeit, Leoben, 2022

Eisenschwamm / Direct Reduced Iron (DRI)

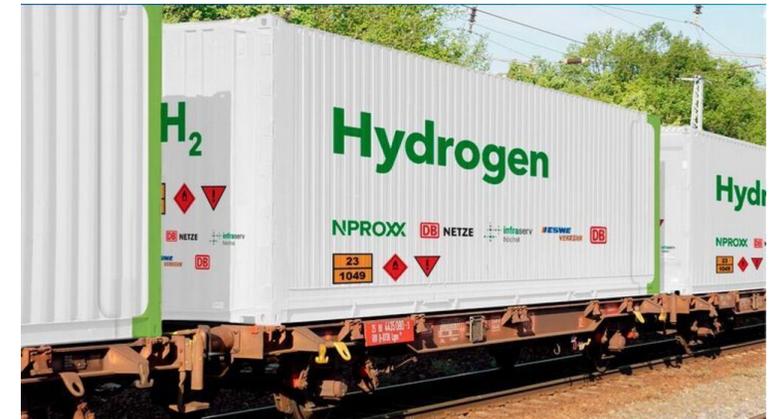
- Direktreduktion von Eisenerz durch Kohle, CO oder H₂ (z.B. MIDREX – Verfahren)
- CO₂-neutrale Eisenerz-Reduktion durch den Einsatz von „grünem“ Wasserstoff als Reduktionsmittel



<https://www.aboutmechanics.com/what-is-direct-reduced-iron.htm>

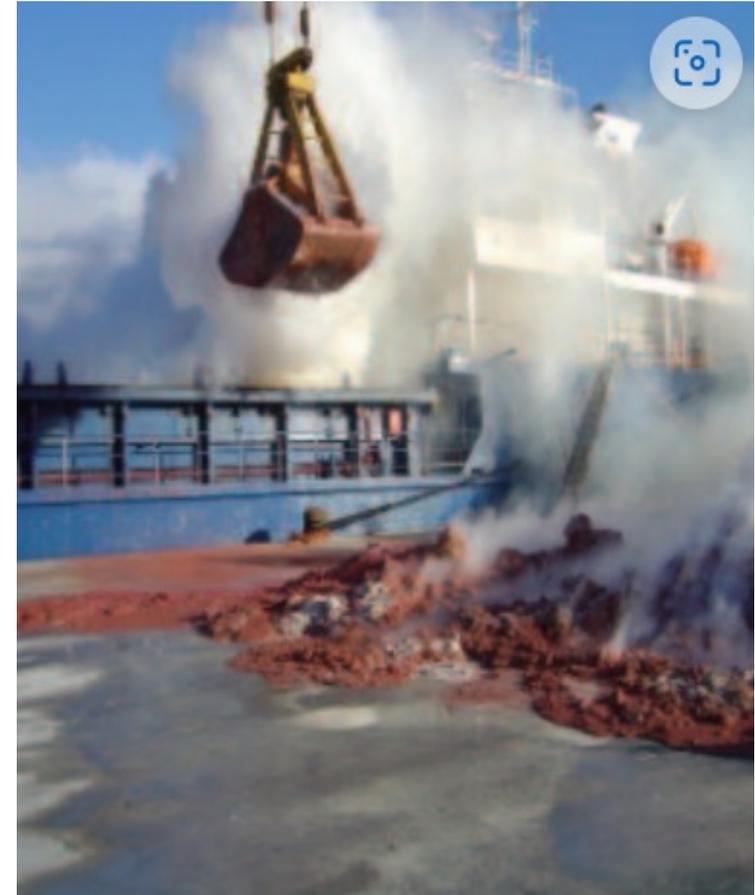
Reduktionsmittel Wasserstoff

- „Grüne“ Wasserstoffherstellung über Elektrolyse benötigt viel „grünen“ Strom
- Großes Potential für Länder mit viel Windenergie bzw. Sonnenenergie
- Was ist sinnvoller? Der Transport von Wasserstoff oder DRI?
- Bedenken bei H₂:
 - Lagerung/Transport gasförmig: niedrige Energiedichte
 - Lagerung/Transport flüssig: hohe Kosten
 - Ist Wasserstoff gefährlich?



<https://www.mm-logistik.vogel.de/schienentransport-von-wasserstoff-soll-standard-werden-a-954766/>

Sicherheitstechnische Aspekte hinsichtlich DRI



[Brand und Explosion von Schiffsfracht - die verborgenen Ursachen - mfame.guru](https://mfame.guru)

Kleine Zeitung 30.9.2022: „200 Meter langer Zug mit Kohle fing Feuer“



Fotos: FF Spielfeld

https://www.kleinezeitung.at/steiermark/suedsuedwest/6196459/Am-Bahnhof-Spielfeld_200-Meter-langer-Zug-mit-Kohle-fing-Feuer

Sicherheitstechnische Aspekte hinsichtlich DRI

- Hohe Porosität / große Oberfläche
- Schüttungen: geringe Wärmeleitung
- Reagiert exotherm mit Sauerstoff und Wasser
- Salzwasser verstärkt die Reaktion (vgl. Korrosion)
- Reaktionen mit Wasser sind Wasserstoff bildend (Explosionsgefahr)

Table-3: Heat Effects during Reoxidation of DRI

Reactions	Heat of formation at 25°C and 1.0 atm		Amount of heat produced per kg DRI	
	kcal/mole	kJ/mol	kcal/kg	kJ/kg
Exothermic reactions:				
$0.95 \text{ Fe} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{Fe}_{0.95}\text{O}$	-63.2	-264.43	-1188	-4970.59
$3 \text{ Fe} + 2 \text{ O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-266.9	-1116.71	-1589	-6648.38
$2 \text{ Fe} + \frac{3}{2} \text{ O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	-196.3	-821.32	-1753	-7334.55
$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} + \frac{3}{4} \text{ O}_2 = \text{FeO(OH)}$	-133.6	-558.98	-2386	-9983.02
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{Fe(OH)}_2$	-135.8	-568.19	-2425	-10146.20
$\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{ H}_2\text{O} + \frac{3}{4} \text{ O}_2 = \text{Fe(OH)}_3$	-197.2	-825.08	-3521	-14731.86
Endothermic reactions:				
$3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2$	+6.6	27.61	39.3	164.43
$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$	+0.8	3.35	14.3	59.83

Sah R., Dutta S.K., Worldwide Direct Reduced Iron Scenario and Hazards associated with their Storage and Shipments, Iron Ore & Pelletization, 2014

Voraussetzungen für Explosionen

Gleichzeitiges Vorhandensein von:

- Brennstoff
- Oxidationsmittel
- Wirksame Zündquelle

Zusätzlich notwendig:

- Hoher Dispersionsgrad
- Bestimmtes Mengenverhältnis (UEG, OEG)



Voraussetzungen für Explosionen

Gleichzeitiges Vorhandensein von:

- Brennstoff
- Oxidationsmittel
- Wirksame Zündquelle

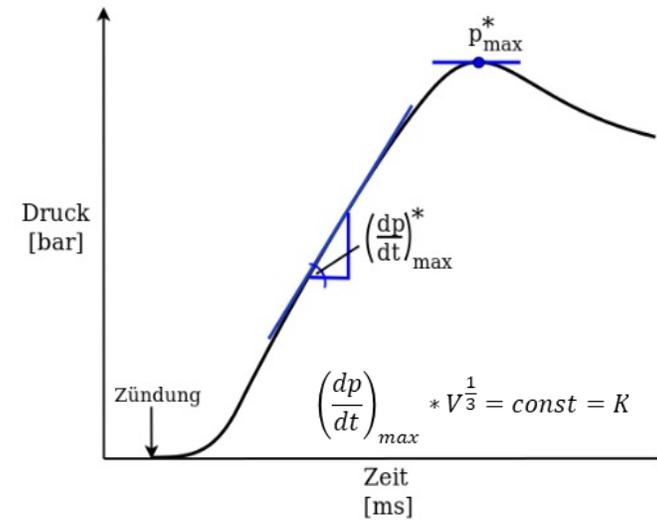
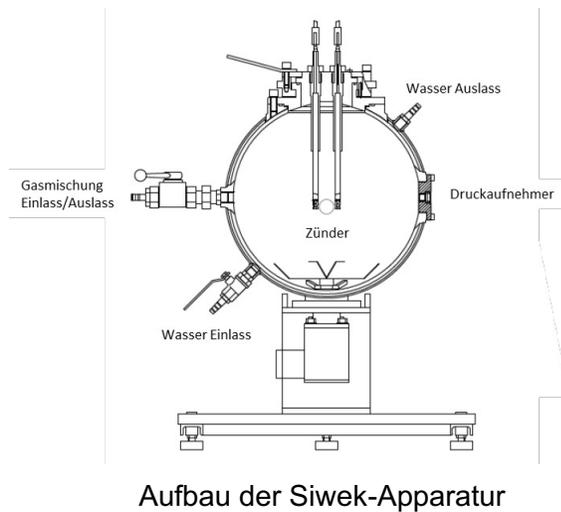
Zusätzlich notwendig:

- Hoher Dispersionsgrad
- Bestimmtes Mengenverhältnis (UEG, OEG)



Kennzahlen bzgl. Explosionsverhalten

- Untersuchte sicherheitstechnische Kennzahlen
 - Untere Explosionsgrenze (UEG)
 - Obere Explosionsgrenze (OEG)
 - Maximaler Explosionsdruck (p_{\max})
 - Maximaler zeitlicher Druckanstieg (K_G -Wert)



H. Raupenstrauch *et al.*, Montanuniversität, Leoben, 2019

Verhalten Wasserstoff vs. Methan (Erdgas)

Kenngröße	Wasserstoff	Methan
Untere Explosionsgrenze	4,0 Vol.-% (Mol-%)	4,4 Vol.-% (Mol-%)
Obere Explosionsgrenze	77,0 Vol.-% (Mol-%)	17,0 Vol.-% (Mol-%)
Sauerstoffgrenzkonzentration	4,3 Vol.-% (Mol-%)	9,9 Vol.-% (Mol-%)
Maximaler Explosionsdruck	8,3 bar	8,1 bar
K_{st}	800 bar m/s ²	52 bar m/s ²
Normspaltweite	0,29 mm	1,14 mm
Mindestzündenergie	0,017 mJ	0,23 mJ
Zündtemperatur	560 °C	595 °C

Schröder V., et al., Sicherheitstechnische Eigenschaften von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen, 2016, BAM

Alles wird gut ...

Es gibt sicherheitstechnische Herausforderungen ...
... aber diese sind lösbar!

No risk is the highest risk at all ...