



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 2

Vlastnosti vodíku z hlediska bezpečnosti

ÚROVEŇ I

Hasič

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň **Hasič** a vyšší.

Toto téma je k dispozici také na úrovni IV (Důstojník specialista).

Tato přednáška je součástí balíčku školicích materiálů s materiály na úrovních I–IV: Hasič, velitel posádky, velitel zásahu a důstojník specialista. Viz úvod k přednášce týkající se kompetencí a očekávaných výsledků studia

Poznámka: tyto materiály jsou majetkem konsorcia HyResponder a měly by být podle toho uváděny, výstupy HyResponse byly použity coby základ





Upozornění

Navzdory pečlivosti, která byla věnována přípravě tohoto dokumentu, platí následující odmítnutí odpovědnosti: informace v tomto dokumentu jsou poskytovány, jak stojí a leží, a jejich autoři neposkytují jakoukoli záruku, že tyto informace jsou vhodné pro jakýkoli konkrétní účel. Uživatel využívá tyto informace na vlastní nebezpečí a odpovědnost.

Dokument vyjadřuje pouze názory autorů. Společný podnik pro palivové články a vodík a Evropská unie nenesou žádnou odpovědnost za případné použití informací uvedených v tomto dokumentu.

Poděkování

Projekt byl financován Společným podnikem pro palivové články a vodík 2 na základě grantové dohody č. 875089. Společný podnik získává podporu z programu Evropské unie pro výzkum a inovace Horizont 2020 a z Velké Británie, Francie, Rakouska, Belgie, Španělska, Německa, Itálie, Česka, Švýcarska a Norska.

Souhrn

Tato přednáška obsahuje popis vlastností vodíku, které jsou důležité z hlediska bezpečnosti. Výhody vodíku oproti tradičním palivům na bázi uhlovodíků jsou zcela zřejmé:

- při spalování neprodukuje žádné emise CO₂,
- vodík dokáže produkovat více energie na jednotku hmotnosti,
- lze jej vyrábět z řady obnovitelných zdrojů, jako jsou vítr, slunce, energie přílivu a odlivu a vodní energie.

Z bezpečnostního hlediska není vodík více nebo méně nebezpečný než jiná paliva, ale je jiný. Tento rozdíl spočívá v jeho specifických fyzikálních vlastnostech a charakteristice spalování. Tyto vlastnosti by měli znát nejen členové jednotek prvotního zásahu, ale i široká veřejnost, protože přímo souvisejí s nebezpečným chováním vodíku. Únik vodíku lze například lidskými smysly obtížně odhalit, protože vodík je bez barvy, chuti a zápachu. Vodík má při hoření v čisté atmosféře neviditelný plamen. Velmi snadno uniká a požár vodíku může přerůst v explozi. Nicméně hlavním bezpečnostním hlediskem vodíku je jeho nejsilnější vztlak ze všech plynů. Ten mu umožňuje unikat z místa nehody/havárie a mísit se se vzduchem na bezpečnou úroveň koncentrace.

Tato přednáška se zabývá strukturními, fyzikálními, chemickými, zápalnými, spalovacími a dalšími vlastnostmi vodíku a řadou bezpečnostních aspektů. Srovnává také hlavní parametry vodíku s parametry tradičních paliv, která se v současnosti používají.

Projekt HyResponse je všeobecně uznáván, protože zde prezentované materiály staví na původní sérii přednášek HyResponse (<http://www.hyresponse.eu>).

Klíčová slova

Vztlak, vznícení, spalování, mez hořlavosti, detonace

Obsah

Souhrn.....	3
Klíčová slova.....	3
1. Cílové publikum.....	5
1.1 Popis úlohy: Hasič.....	5
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Hasič.....	5
1.3 Předchozí učení: Hasič.....	5
2. Úvod a cíle.....	5
3. Různé formy vodíku.....	7
3.1 Atomární a molekulární vodík.....	7
3.2 Plynné, zkapalněné a kašovitě formy vodíku.....	7
4. Fyzikální vlastnosti vodíku.....	10
4.1 Vztlak vodíku jako bezpečnostní výhoda.....	10
4.2 Zápalnost.....	11
4.3 Záření plamene.....	13
4.4 Limity výbušnosti.....	13
5. Srovnání vodíku s jinými palivy.....	14
Literatura a odkazy.....	18



1. Cílové publikum

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro ÚROVEŇ 1: Hasič. K dispozici jsou také přednášky na úrovních II, III a IV: velitel posádky, velitel zásahu a důstojník specialista.

Níže je uveden popis úlohy, úrovně odborné způsobilosti a očekávané znalosti na úrovni velitele posádky.

1.1 Popis úlohy: Hasič

Hasič je zodpovědný a očekává se, že bude schopen bezpečně provádět zásahy v osobních ochranných prostředcích, včetně dýchacích přístrojů, za použití poskytnutého vybavení, jako jsou vozidla, žebříky, hadice, hasicí přístroje, komunikační a záchranné prostředky, a to za každých klimatických podmínek, v oblastech a v nouzových situacích, u nichž lze důvodně předpokládat, že vyžadují zásah.

1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Hasič

Školení v bezpečném a správném používání OOP, BA a dalšího vybavení, které se očekává, musí být podpořeno odpovídajícími znalostmi a praxí. Chování, které zajistí bezpečnost hasiče a bezpečnost ostatních kolegů, by mělo být popsáno ve standardních operačních postupech (SOP). Je vyžadována praktická schopnost dynamicky vyhodnocovat rizika pro vlastní bezpečnost a bezpečnost ostatních.

1.3 Předchozí učení: Hasič

EQF 2 Základní faktické znalosti v oboru práce nebo studia. Základní kognitivní a praktické dovednosti potřebné k využívání relevantních informací při plnění úkolů a řešení běžných problémů s využitím jednoduchých pravidel a nástrojů. Práce nebo studium pod dohledem s určitou mírou samostatnosti.

2. Úvod a cíle

Vodík jako nový nosič energie má oproti tradičním palivům na bázi uhlovodíků mnoho výhod. Je energeticky účinný, šetrný k životnímu prostředí a lze jej získávat z obnovitelných zdrojů. V budoucnu může potenciálně vyřešit mnoho otázek souvisejících s ekologií a energetickou bezpečností. Již více než sto let se vodík vyrábí a používá s vysokou mírou bezpečnosti v komerčních i průmyslových aplikacích [1]. Širší využívání technologií palivových článků a vodíku (FCH) širokou veřejností (nejen vyškolenými odborníky) však bude vyžadovat novou kulturu bezpečnosti, inovativní bezpečnostní strategie a průlomová technická řešení. Členové jednotek prvotního zásahu, technologové, konstruktéři, provozní pracovníci atd. by proto měli být obeznámeni se všemi specifickými nebezpečími souvisejícími s manipulací a používáním systémů FCH. Zajímavé je, že většina nebezpečí pramenících z využívání vodíku přímo souvisí s jeho vlastnostmi. Proto musí mít zasahující pracovníci k dispozici znalosti o obecných fyzikálních a chemických vlastnostech, jakož i o hořlavosti a vznětlivosti vodíku.



Účelem této přednášky je zprostředkovat členům zásahových jednotek zásadní znalosti o vlastnostech vodíku, které jsou důležité z hlediska bezpečnosti. Členové zásahových jednotek musejí pamatovat na skutečnost, že vodík má specifický soubor vlastností a charakteristik, jimiž se liší od fosilních paliv, jako jsou zkapalněný ropný plyn (LPG), stlačený zemní plyn (CNG) a uhlovodíková paliva. Tato přednáška se zabývá vlivem atomové a molekulární struktury vodíku na bezpečnostní aspekty jeho skladování (např. tepelné účinky ortho-para přeměny vodíku). Tato přednáška pojednává rovněž o bezpečnostních aspektech v souvislosti se třemi různými skupenstvími: plynným, kapalným a kašovitým skupenstvím. Je důležité, aby členové zásahových jednotek pamatovali na skutečnost, že plynný vodík je bezbarvý a bez chuti a zápachu, a proto je jeho případný únik nezjistitelný lidskými smysly. Použití speciálních odorantů (např. používaných u zemního plynu) není u vodíkových systémů možné, protože odoranty by mohly kontaminovat palivové články [1]. Nebezpečí spojená s procesem zkapalňování a se skladováním/distribucí/manipulací s kapalným vodíkem jsou popsána v této přednášce a podrobněji v přednášce 5 – Zkapalněný vodík.

Nejdůležitější vlastností vodíku související s bezpečností je jeho vztlak, nejsilnější ze všech plynů na Zemi. Tato přednáška se dále zabývá hustotou vodíkových par, difuzivitou, viskozitou, tepelnou vodivostí, měrným teplem, poměrem měrného tepla a dalšími parametry v porovnání s tradičními palivy. Během této přednášky se členové zásahových jednotek obeznámí s hlavními charakteristikami hořlavosti, parametry vznícení a mezemi výbušnosti směsí vodíku se vzduchem a vodíku s kyslíkem. Výše uvedené vlastnosti jsou uvedeny v kontextu s jinými známými palivy. Znalosti některých charakteristik, jako jsou viditelnost plamene, teplota samovznícení, vliv ředidel a inhibitorů na rozsah hořlavosti, teoretická teplota plamene, tepelné vyzařování plamene, doby hašení a odfouknutí, jsou velmi užitečné i pro osoby, které se budou přímo zabývat hašením požárů vodíku. Fyziologická (zdravotní) rizika vodíku, ačkoli jsou v této přednášce zmíněna, budou podrobně rozebrána v následujících přednáškách. Závěrem přednášky je vysvětleno, že obavy o bezpečnost vodíkových systémů nejsou závažnější, ale jsou jiné než u v současnosti používaných paliv [2].

Na konci této přednášky budou členové zásahové jednotky schopni:

- porozumět vlivu atomové a molekulární struktury na bezpečnostní aspekty skladování vodíku a manipulace s ním,
- interpretovat fázový diagram vodíku a určit jeho tři skupenství,
- rozpoznat fyziologická nebezpečí spojená s GH_2 (udušení) a LH_2 (kryogenní popáleniny, omrzliny, podchlazení, poškození plic vdechováním chladných par),
- vysvětlit, jak nízká hustota par GH_2 a vztlak společně působí z hlediska bezpečnosti,
- vysvětlit proces spalování vodíku a jeho hlavní vlastnosti,



- uvést stechiometrické koncentrace a rozsah hořlavosti u směsí vodíku se vzduchem a vodíku s kyslíkem,
- vysvětlit vliv různých faktorů (teplota, tlak, směr šíření plamene, ředidla, inhibitory atd.) na hořlavost vodíku,
- definovat hlavní vlastnosti vzplanutí: minimální zápalná energie, teplota samovznícení, teoretická teplota plamene, bod vzplanutí, minimální experimentální bezpečnostní spára, laminární rychlost hoření,
- porovnat meze výbušnosti vodíku s mezemi výbušnosti běžných paliv a s rozsahem hořlavosti vodíku,
- popsat parametry zhášení vodíkových mikroplamenů a plamenů (vzdálenost zhášení, zhášecí spára, meze zhášení, meze odffouknutí)
- vysvětlit vztah mezi fyzikálními a chemickými vlastnostmi, jakož i vlastnostmi vznícení a hoření ve vztahu k nebezpečí/nebezpečným jevům v souvislosti s vodíkem (úniky, požáry, výbuchy),
- vysvětlit rozdíly (a podobnosti) ve fyzikálních vlastnostech / vlastnostech spalování / parametrech vznícení mezi vodíkem a běžnými palivy.

3. Různé formy vodíku

3.1 Atomární a molekulární vodík

Atomové číslo vodíku (H) v periodické tabulce prvků je 1 a jeho atomová hmotnost je 1,008 (zaokrouhloeno na tři desetinná místa) [3].

3.2 Plynné, zkapalněné a kašovitě formy vodíku

Při standardní teplotě a tlaku (STP¹) je vodík bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Z tohoto důvodu jsou jeho úniky obtížně zjistitelné lidskými smysly. Sloučeniny, jako jsou merkaptany (zpravidla používané jako pachové látky pro detekci úniků zemního plynu), nelze bohužel do vodíkových systémů přimíchávat, protože by kontaminovaly („otrávily“) palivové články. Navíc vzhledem k menší velikosti molekul vodíku ve srovnání s molekulami známých odorantů může vodík migrovat/unikat otvory, jejichž velikost není dostatečná pro průchod odorantů. Vodík má tendenci se od zdroje úniku vzdalovat rychleji než pachové látky díky svému vztlaku/vysokému koeficientu rozptylu. Vodík je netoxická, nekorozivní a hořlavá sloučenina. Vodík však může způsobit udušení tím, že zředí obsah kyslíku ve vzduchu pod úroveň koncentrace potřebné k udržení života. Je nejlehčí ze všech známých plynů. *Plynný vodík* (GH₂) je 14krát lehčí než vzduch (hustota vodíkových par je 1, hustota par vzduchu je 14), což znamená, že při uvolnění do ovzduší rychle stoupá a šíří se. Vodík se často používá

¹ Standardní teplota a tlak (STP): 273,15 K (0 °C) a 101,325 Pa.



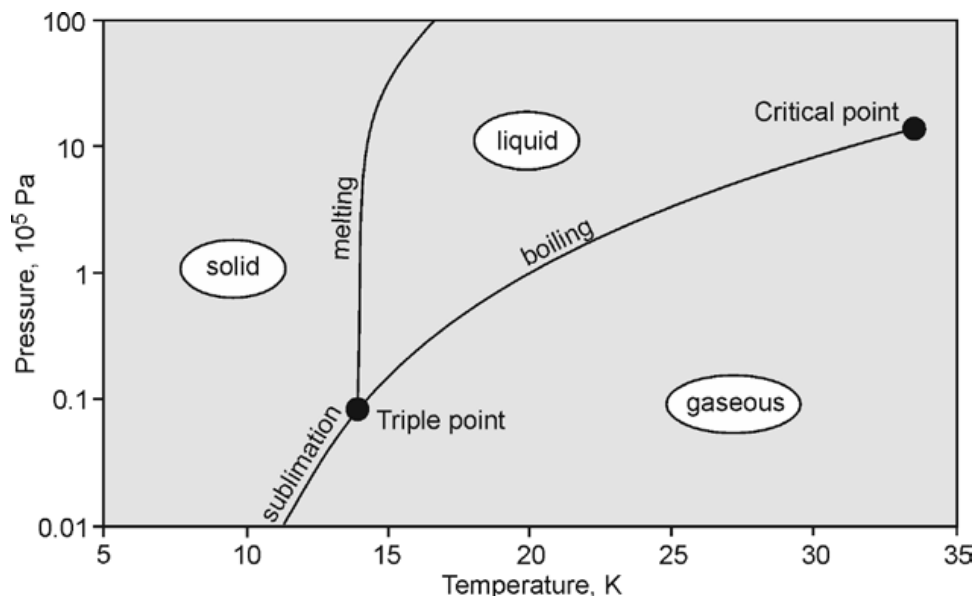
jako redukční činidlo v řadě chemických procesů. Přestože vodík za standardních podmínek nekoroduje a nereaguje, je schopen snižovat mechanickou pevnost některých materiálů prostřednictvím různých interakčních procesů, které se běžně označují jako vodíková křehkost.

Kapalný vodík (LH₂) je bezbarvá, nekorozivní a málo reaktivní kapalina bez zápachu. Jedná se o kryogenní kapalinu (pamatujte: kapaliny s teplotou nižší než -73 °C se označují jako kryogenní) [3]. Kapalný vodík vystříknutý na kůži nebo do očí může způsobit vážné popáleniny v důsledku omrznutí nebo podchlazení. LH₂ přichází rychle do bodu varu nebo přechází do plynného skupenství, je-li vystaven působení prostředí s běžnou teplotou nebo se do něj vylije. Zahřátí LH₂ na teplotu okolního vzduchu může způsobit významný nárůst tlaku v uzavřeném prostoru. Pamatujte prosím, že i vdechování studených par může vést k dýchacím potížím, včetně udušení.

Objemový poměr LH₂ vůči GH₂ činí 1 : 848. LH₂ se při přeměně na plyn za běžné teploty a tlaku rozpíná přibližně 850krát (NTP²), a proto se skladuje při relativně nízkých tlacích ve dvoustěnných, vakuově izolovaných nádobách vybavených průtržnými disky, ventilačními otvory a zařízeními pro uvolnění přetlaku (PRD). Má nejnižší hustotu ze všech zkapalněných plynů. Na rozdíl od propanu nedochází při stlačování plynného vodíku k jeho zkapalnění. V nádobách ke skladování plynného vodíku se proto fáze LH₂ nevyskytuje a v případě požáru nehrozí nebezpečí výbuchu vroucí kapaliny s expandujícími parami (BLEVE) [7]. Zásobníky GH₂ jsou rovněž vybaveny PRD, které umožňuje řízené vypouštění plynného vodíku. Podrobněji se tomuto tématu věnuje přednáška o bezpečnosti skladování vodíku.

Graf fází vodíku je uveden na [obrázku 1](#). Graf fází vodíku obsahuje tři křivky. Jedna křivka ukazuje změnu bodu varu (nebo kondenzace pro opačný fázový přechod) na základě tlaku, druhá křivka udává změnu bodu tání (nebo mrznutí) na základě tlaku a třetí křivka udává tlak a teplotu pro proces sublimace. Proces kondenzace je také známý jako *zkapalňování* [3].

² Normální teplota a tlak (NTP): 293,15 K (20 °C) a 101,325 Pa.



Obrázek 1. Graf fází vodíku [3]

Vodík může existovat v plynné, kapalně nebo kašovitě formě. LH₂ je čirá kapalina se světle modrým nádechem. *Kašovitý* vodík je směs pevného a kapalného vodíku při teplotě trojného bodu. Přechodu mezi plynnou, kapalnou a pevnou fází vodíku dominují nízké teploty.

Hustota LH₂ činí 78 kg/m³, což je přibližně 14krát méně než hustota vody: *měrná hmotnost* LH₂ činí 0,071 v porovnání s hodnotou 1 u vody. Vyšší hustota nasycených vodíkových par při nízkých teplotách může způsobit, že vodíkový mrak bude ihned po úniku proudit vodorovně nebo dokonce směrem dolů, pokud dojde k rozliti nebo úniku LH₂ nebo k úniku plynu o teplotě nižší než 193 K [8]. S těmito skutečnostmi musí účastníci prvotního zásahu na místě nehody počítat [3].

Důležitou bezpečnostní komplikací při použití LH₂ je skutečnost, že všechny plyny s výjimkou helia budou při tak nízké teplotě kondenzovat a tuhnout (pokud jí budou vystaveny). Úniky vzduchu nebo jiných plynů přímo vystavených kapalnému vodíku mohou vést k různým nebezpečným situacím [6]. Tuhé plyny mohou v důsledku tvorby ledu ucpávat potrubí, otvory a způsobit nefunkčnost ventilů. Při procesu známém jako kryočerpání může zmenšení objemu kondenzujících plynů vytvořit podtlak, který může nasát ještě více plynu, např. oxidanty, jako je vzduch. Pokud únik trvá delší dobu, může se nahromadit velké množství z kondenzovaného nebo ztuhlého materiálu, který vytlačí LH₂. V určitém okamžiku, pokud se systém zahřeje z důvodu údržby, se tyto ztuhlé materiály odpaří, což může vést k velkému nárůstu tlaku nebo tvorbě výbušných směsí. Tyto další plyny mohou rovněž přenášet teplo do kapalného vodíku a způsobovat zvýšené ztráty odpařováním nebo „neočekávané“ zvýšení tlaku [3].

Kapalný vodík se přepravuje zpravidla ve vakuově izolovaném potrubí. Pokud však studený vodík proudí v potrubí s nedostatečnou tepelnou izolací, může snadno dojít k ochlazení systému pod 90 K, takže může dojít ke kondenzaci vzduchu s obsahem kyslíku až 52 % (NBP dusíku je 77,36 K, NBP kyslíku je 90,15 K, NBP oxidu uhličitého je 216,6 K). Kapalný

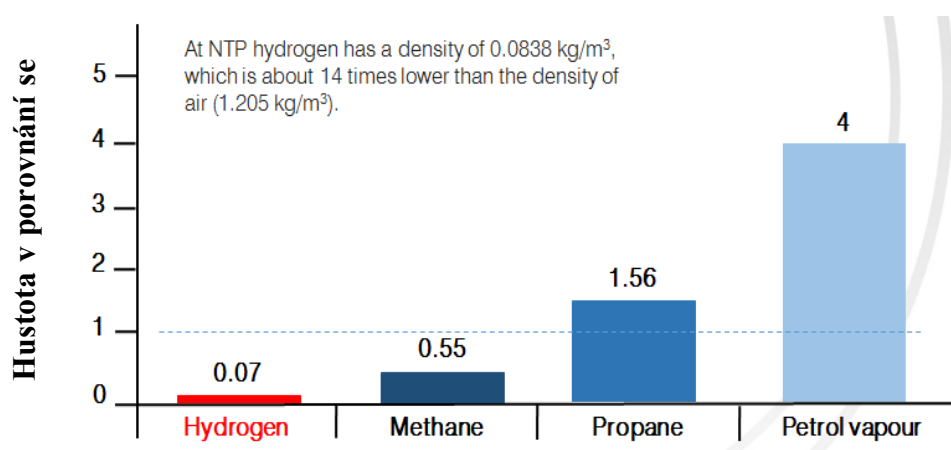
kondenzát vypadá a chová se jako voda. Tento kondenzát obohacený kyslíkem zvyšuje hořlavost materiálů a způsobuje hořlavost i u materiálů, které za běžných okolností hořlavé nejsou. Mezi takové materiály se řadí například živičné povrchy vozovek. Tato skutečnost je obzvláště důležitá při přepravě velkého množství vodíku. Pokud zařízení nelze řádně izolovat, měl by být prostor pod ním zbaven všech organických materiálů [3]. Obohacení kyslíkem může zvýšit hořlavost, a dokonce vést ke vzniku sloučenin citlivých na náraz. Pokud kryogenní vodík kontaminují částice obohacené kyslíkem, může tato směs dokonce explodovat. Nádoby s LH₂ je třeba pravidelně zahřívat a čistit, aby se obsah kyslíku v nádobě udržel pod úrovní 2 % [6]. Pokud se jako čistící plyn používá oxid uhličitý, je třeba dbát zvýšené opatrnosti. Může být obtížné odstranit veškerý oxid uhličitý z nízko položených míst systému, kde se plyn může hromadit [3].

Přestože LH₂ může vodit elektrický proud, lze jej vysvětlit jako nosič náboje, který vzniká v důsledku záření pozadí. Jeho vodivost je tedy nízká a víceméně nezávislá na napětí. Výzkum ukázal, že akumulace elektrického náboje v proudícím vysoce čistém LH₂ nepředstavuje velký problém [8].

4. Fyzikální vlastnosti vodíku

4.1 Vztlak vodíku jako bezpečnostní výhoda

Hustota plynného vodíku činí 0,0838 kg/m³ (za běžného atmosférického tlaku), což je více než 14krát méně než hustota vzduchu (1,205 kg/m³) za shodných podmínek. Měrné hmotnosti vodíku a vzduchu za běžného atmosférického tlaku činí 0,07 a 1,0 (obrázek 2). Plynný vodík je tudíž lehčí než vzduch a stoupá a rozptýluje se do otevřeného prostředí [7]. Co se týče ostatních paliv, propan a benzinové páry jsou těžší než vzduch, zatímco metan, tj. zemní plyn, je 2krát lehčí než vzduch, ale téměř 8krát těžší než plynný vodík.



Obrázek 2. Hustoty vodíku a dalších běžných paliv v porovnání se vzduchem

Nízká hustota par vodíku má tedy za následek, že tento plyn je ve srovnání s jinými sloučeninami vysoce *vztlakový*. Ve skutečnosti má vodík největší vztlak ze všech plynů



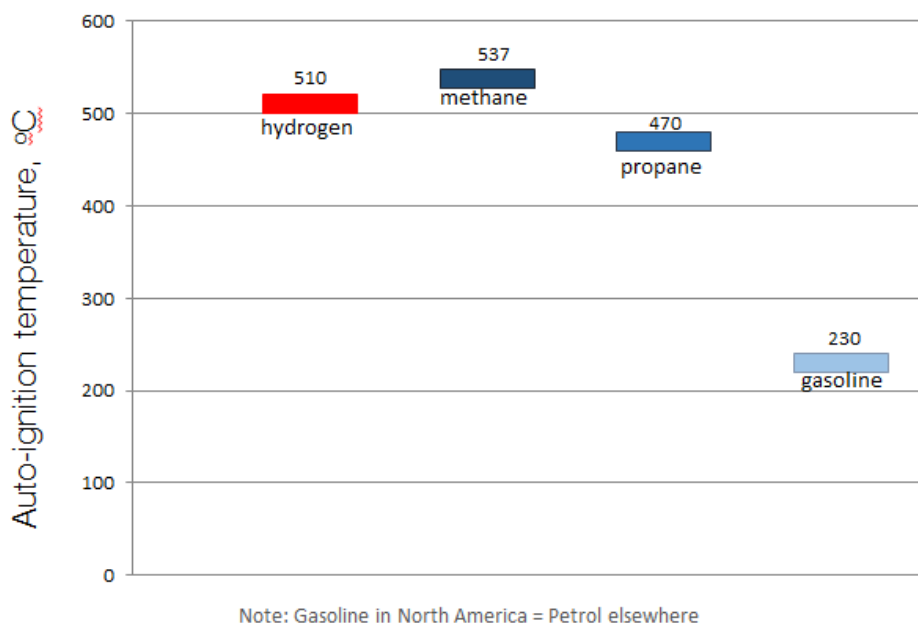
na Zemi. Jedná se o hlavní bezpečnostní výhodu vodíku, neboť v případě úniku vodíku dojde k jeho rychlému vzestupu a rozptýlení. Vztlak výrazně omezuje nežádoucí následky úniku vodíku do volné atmosféry a do částečně uzavřených prostor (bez akumulace vodíku) [3]. Těžší paliva na bázi uhlovodíků dokáží vytvářet poměrně velká hořlavá mračna, jako v případě katastrofálních výbuchů ve Flixborough v roce 1974 [9] a Buncefieldu v roce 2005 [10]. V mnoha reálných situacích mohou uhlovodíky představovat závažnější nebezpečí požáru a výbuchu než vodík.

Čistý vodík je kladně vztlakový při teplotě nad 22 K, tj. takřka v celém rozsahu teplot jeho plynného skupenství [4].

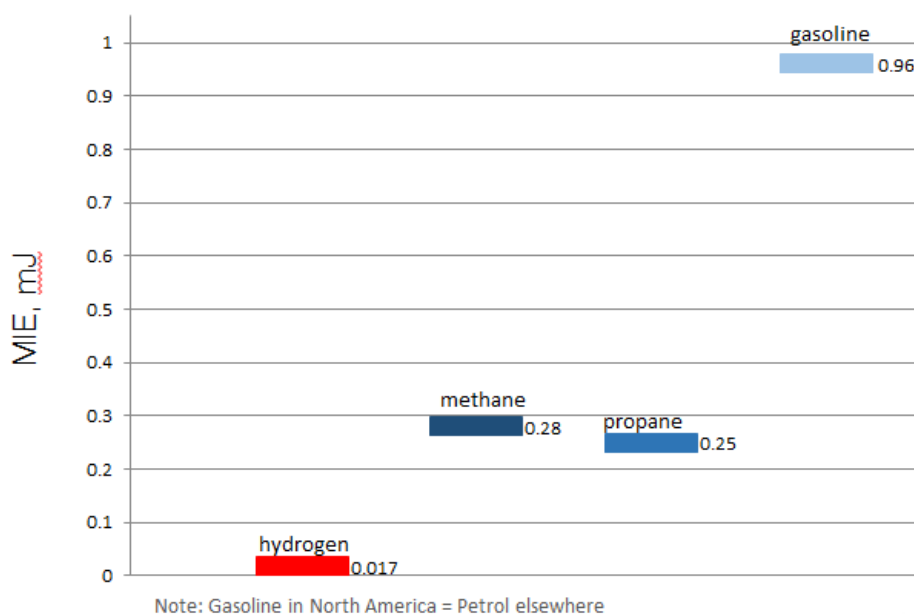
4.2 Zápalnost

Vodík je velmi snadno zápalný [5]. Mezi potenciální zdroje zapálení patří mechanické jiskry z rychle se zavírajících ventilů, elektrostatické výboje v neuzemněných filtrech částic, jiskry z elektrických zařízení, částice katalyzátoru, topná zařízení, úder blesku v blízkosti ventilace atd. Proto je třeba zdroje zapálení vhodným způsobem eliminovat nebo izolovat a veškeré operace provádět tak, jako by se nepředvídané zdroje zapálení mohly vyskytovat [3].

Teplota samovznícení je minimální teplota potřebná k zahájení spalovací reakce směsi paliva a oxidantu bez přítomnosti vnějšího zdroje zapálení. Standardní teplota samovznícení vodíku ve vzduchu je vyšší než 510 °C [14]. V porovnání s uhlovodíky s dlouhými molekulami je poměrně vysoká. Lze ji však snížit pomocí katalytických ploch. Předměty o teplotě 500–580 °C mohou za atmosférického tlaku zapálit směsi vodíku se vzduchem nebo vodíku s kyslíkem. Vznícení mohou způsobit i podstatně chladnější předměty o teplotě přibližně 320 °C při delším kontaktu za nižšího než atmosférického tlaku [5]. Teplota vznícení proudu horkého vzduchu činí 670 °C [4]. Uváděná teplota silně závisí na systému a hodnoty vybrané pro srovnání by měly být použity pouze pro podobné systémy. Jak je patrné z obrázku 3, vodík, propan a zemní plyn (tj. metan) mají takřka podobné hodnoty teplot samovznícení. Teplota samovznícení všech tří paliv je nejméně dvakrát vyšší než teplota samovznícení benzinových par [7].



Obrázek 3. Teploty samovznícení vodíku a dalších paliv na základě údajů zveřejněných v publikaci [3].



Obrázek 4. Hodnoty minimální iniciační energie vodíku a dalších paliv na základě údajů zveřejněných v publikaci [3].

Minimální iniciační energie (MIE) hořlavých plynů a par je minimální hodnota elektrické energie uložené ve výbojovém obvodu s co nejmenšími ztrátami ve vodičích, která (při výboji přes jiskřiště) právě zapálí klidovou směs v nejzápalnějším složení [3]. Slabá jiskra způsobená výbojem statické elektřiny z lidského těla může plně dostačovat k zapálení některého z paliv uvedených níže na obrázku 4.

Bodem vzplanutí se rozumí nejnižší teplota, při které palivo na své hladině vytváří dostatek par, aby se vzduchem vytvořilo hořlavou směs [3]. Teploty bodu vzplanutí vodíku a dalších běžných paliv z publikací [3, 14] jsou shrnuty v *tabulce 1*.

Tabulka 1. Bod vzplanutí vodíku a dalších běžných paliv

	Vodík	Methan	Propan	Benzín	Motorová nafta
Bod vzplanutí ve °C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

Maximální experimentální bezpečná spára hořlavých plynů a par je nejnižší hodnota bezpečné spáry měřená dle normy IEC 60079-1-1 (2002) při různém složení směsi. Bezpečná spára je vzdálenost (stanovená při délce mezery 25 mm), při které v případě daného složení směsi právě nedojde ke zpětnému výšlehu plamene [3].

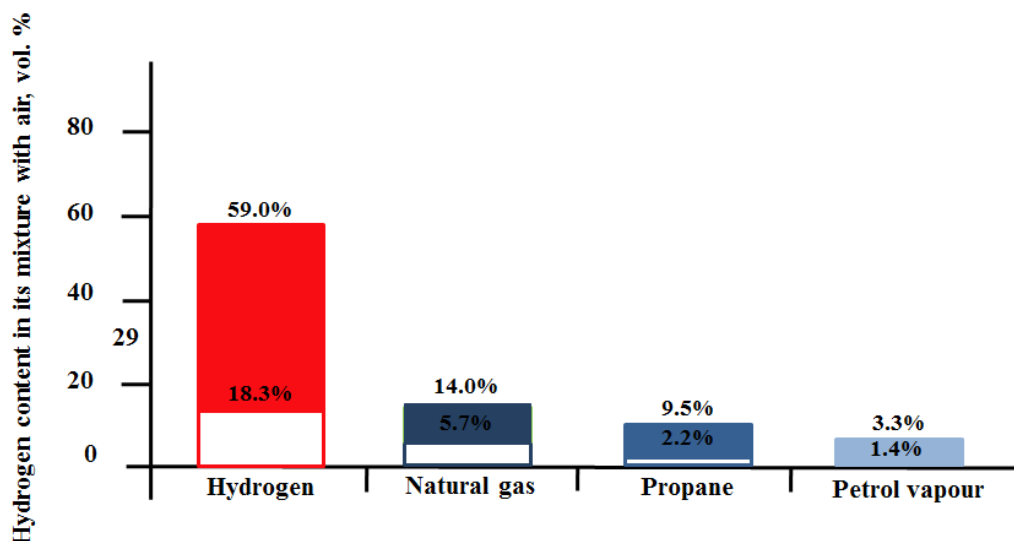
Teplota plamene pro 19,6 % obj. vodíku ve vzduchu byla naměřena 2 318 K [20]. Zřejmým nebezpečím vyplývajícím z této vlastnosti jsou těžké popáleniny osob přímo vystavených působení vodíkového plamene. Maximální teplota vodíkového plamene činí 2 400 K [8].

4.3 Záření plamene

Vodík hoří bleděmodrým plamenem, který ve dne ani nevydává viditelné světlo (sluneční záření může překrýt viditelnost vodíkového plamene) ani kouř (při hoření na vzduchu produkuje pouze vodu), pokud hořící směs není kontaminována částicemi sodíku nebo prachu. V porovnání se spalováním uhlovodíků vyzařují vodíkové plameny výrazně méně tepla. Člověk tedy toto teplo fyzicky pocítí až při přímém kontaktu s plamenem. Požár vodíku může zůstat nezjištěn a bude se šířit navzdory jakémukoli přímému monitorování osobami v oblastech, kde může vodík unikat, rozlévat se nebo se hromadit a vytvářet potenciálně hořlavé směsi. Proto jsou konvekční a radiační tepelné toky důležitými parametry a musí být posuzovány z hlediska ochrany života, majetku a životního prostředí.

4.4 Limity výbušnosti

Nejhorším možným scénářem havárie je detonace, jejíž součástí je vodík. Vodík má ve srovnání s jinými palivy širší rozsah výbušnosti (*obrázek 5*). Graf ukazuje horní a dolní mez výbušnosti čtyř paliv [6].



Obrázek 5. Rozsah výbušnosti dle údajů zveřejněných v publikaci [6] u vodíku a dalších běžných paliv

Rozsah výbušnosti uvedený v technické zprávě [6] lež v oblasti 18–59 % obj. vodíku ve vzduchu. Toto rozmezí je užší než rozmezí hořlavosti 4–75 % obj. a leží v tomto rozmezí. Pro směsi vodíku a vzduchu v trubici o průměru 43 cm se uvádí rozsah výbušnosti 13–70 % obj. [23]. V ruském zkušebním zařízení RUT byla zjištěna spodní hranice výbušnosti 12,5 % obj. [3]. Alcock a kol. doporučují používat nejširší rozsah výbušnosti vodíku ve vzduchu 11–59 % obj. [13].

5. Srovnání vodíku s jinými palivy

Vodík není více ani méně nebezpečný než jiná, konvenční paliva. Vodík je však palivo neobvyklé. Charakterizují jej jedinečné vlastnosti, kterými se liší od ostatních známých paliv. Z podkladů, o kterých bylo pojednáno v předchozích částech této přednášky, vyplývá, že úniky vodíku podporují spalování při průtocích mnohem nižších než úniky jiných paliv [27]. Plameny vodíku vyzařují ze všech paliv nejméně světla a jeho limity hmotnostního průtoku a meze od fouknutí jsou vyšší než u metanu a propanu. Vodíkové plameny způsobují mnohem rychlejší korozi než plameny metanu u hliníku, korozivzdorné oceli a vláken karbidu křemíku [31]. Bylo zjištěno, že objemový průtok vodíku stejnou drahou při stejném přivodním tlaku je výrazně vyšší než objemový průtok metanu a propanu [36]. Vodík má nejnižší hodnoty molekulové hmotnosti, hustoty a viskozity. Tepelná vodivost vodíku je výrazně vyšší než u jiných plynů. Jeho difuzní koeficient ve vzduchu je nejvyšší ze všech plynů. Vztlak výrazně omezuje nežádoucí následky úniku vodíku do volné atmosféry a do částečně uzavřených prostor (bez akumulace vodíku). Tato skutečnost představuje významnou bezpečnostní



výhodu. Vodík z místa nehody uniká a mísí se s okolním vzduchem na bezpečnou úroveň koncentrace, tj. pod LFL (4 % obj. ve vzduchu).

Vodík má nejvyšší výhřevnost na jednotku hmotnosti a nejnižší na jednotku objemu. Pro zajištění konkurenceschopného dojezdu musí být vodík skladován jako plyn pod tlakem nebo zkapalněný. To má zřejmé bezpečnostní důsledky. Souhrn jeho hlavních fyzikálních parametrů je uveden v [tabulce 8](#).

LFL vodíku je ve srovnání s většinou uhlovodíků vysoká. Takřka stechiometrická koncentrace vodíku ve vzduchu (29,5 % obj.) je mnohem vyšší než v případě uhlovodíků (zpravidla pouze několik procent). Při LFL je požadavek na energii vznícení vodíku podobný požadavku na energii vznícení metanu a slabé zdroje vznícení, jako jsou jiskry z elektrických zařízení, elektrostatické jiskry nebo jiskry od vzájemného nárazu předmětů, obvykle obsahují více energie, než je potřeba k zapálení těchto hořlavých směsí [37].

Tabulka 2. Vlastnosti vodíku ve srovnání s jinými palivy [7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol
Colour	No	No	Yes
Toxicity	None	Some	High
Odour	Odourless	<u>Mercaptan</u>	Yes
Buoyancy relative to air	14 times lighter	2 times lighter	3.75 times heavier
Energy by weight	2.8 times more than petrol	~1.2 times more than petrol	43 MJ/kg
Energy by volume	4 times less than petrol	1.5 times less than petrol	120 MJ/Gallon

Srovnání klíčových ukazatelů hořlavosti a výbušnosti vodíku a ostatních paliv je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3. Srovnání indexů hořlavosti a výbušnosti vodíku a jiných paliv [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol vapour
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
Detonability in air (LDL – UDL), vol. %	18.3 - 59	5.7 - 14	1.4 - 3.3
Stoichiometric mixture in air, vol. %	29.59	9	2
Flame temperature (°C)	2130	1961	1977

Tato laminární rychlost hoření stechiometrické směsi vodíku a vzduchu, která činí přibližně 2 m/s, je mnohem vyšší než u většiny uhlovodíků, jejichž rychlost hoření se pohybuje v rozmezí 0,30–0,45 m/s. Vodík je ve srovnání s většinou ostatních hořlavých plynů náchylnější k přechodu z deflagrace k detonaci (tzv. proces „DDT“) [3].

V porovnání s ostatními palivy je vodík nejvíce náchylný k samovznícení při náhlém uvolnění do ovzduší tzv. difúzním mechanismem, kdy se vzduch o vysoké teplotě ohřátý nárazem smísí se studeným vodíkem na styčné ploše těchto dvou plynů a při dosažení kritických podmínek může dojít k chemickým reakcím. Náhlé uvolnění vodíku do potrubí naplněného vzduchem po prasknutí pojistného disku může způsobit samovznícení vodíku již při tlaku okolo 2 MPa [37]. Na druhou stranu činí standardní teplota samovznícení vodíku ve vzduchu vyšší než 520 °C, což je vyšší teplota než u uhlovodíků. Je zajímavé, že teplota vznícení proudu horkého vzduchu je u vodíku nižší než u všech uhlovodíků a dále klesá s rostoucím průměrem proudu [37].

Oktanový výkon (uhlovodíků) se používá jako standard pro měření odolnosti proti klepání ve spalovacích pístových motorech a je mu přiřazeno relativní oktanové číslo 100. Paliva s oktanovým číslem vyšším než 100 se vyznačují vyšší odolností proti samovznícení. Vodík má velmi vysoké oktanové číslo stanovené výzkumnou metodou (OVČM), a proto je odolný proti klepání (spalování za podmínek chudé směsi), tj. 130+ (spalování chudé směsi) ve srovnání s jinými palivy: metan (125), propan (105), benzín (87), motorová nafta (30). Oktanové číslo nemá pro použití vodíku v palivových člancích žádný význam [1]. Zhášecí vzdálenost (tj. minimální průměr potrubí, kterým se může šířit premixovaný plamen) pro vodík, metan a propan činí 0,51 mm, 2,3 mm, respektive 1,78 mm [26]. Vodík má tedy nejmenší zhášecí vzdálenost [3].

Požáry vodíku se obvykle hasí až po uzavření přívodu vodíku, protože hrozí nebezpečí opětovného vzplanutí a „exploze“. Creitz [38] zveřejnil výsledky týkající se hašení difúzních plamenů na hořáku umístěném v pyrexovém plášti pro šest různých paliv. Rozdíl v hasicí

účinnosti inhibitoru zavedeného na obou stranách reakční zóny difúzních plamenů byl měřen v závislosti na koncentraci kyslíku ve směsi kyslíku s dusíkem přiváděné k plamenům. Srovnání hasicích charakteristik dusíku (N_2), methylbromidu (CH_3Br) a trifluormethylbromidu (CF_3Br) pro různá paliva hořící na vzduchu je uvedeno v [tabulce 4](#) (v objemových procentech).

Tabulka 4. Srovnání hasicích charakteristik dusíku, methylbromidu a trifluormethylbromidu [38]

Palivo	Procento inhibitoru ve vzduchu nebo palivu při vyhasnutí						Účinnost ve vztahu k dusíku			
	Po přimíchání do vzduchu			Po přimíchání do paliva			Přimícháno do vzduchu		Přimícháno do paliva	
	N_2	CH_3Br	CF_3Br	N_2	CH_3Br	CF_3Br	CH_3Br	CF_3Br	CH_3Br	CF_3Br
Vodík	94,1	11,7	17,7	52,4	58,1	52,6	8,0	5,3	0,9	1,0
Methan	83,1	2,5	1,5	51,0	28,1	22,9	33,2	55,4	1,8	2,2
Ethan	85,6	4,0	3,0	57,3	36,6	35,1	21,4	28,5	1,6	1,6
Propan	83,7	3,1	2,7	58,3	34,0	37,6	27,0	31,0	1,7	1,6
Butan	83,7	2,8	2,4	56,8	40,0	37,9	29,9	34,9	1,4	1,5
Oxid uhelnatý	90,0	7,2	0,8	42,8	19,9	-	12,5	112	2,2	-

Bylo zjištěno, že pokud byl inhibitor přidán do paliva, objemové procento potřebné k uhašení bylo mnohem větší než při přidání na kyslíkovou stranu reakční zóny, s jedinou výjimkou plamenů CO inhibovaných trifluormethylbromidem. Tento Creitzův výsledek [38] lze vysvětlit zákonem unášivé síly, který říká, že hmotnostní průtok unášený do oblaku okolního oblaku plynu roste se vzdáleností od zdroje paliva a s momentem hybnosti oblaku. Z požární vědy je dobře známo, že množství vzduchu, které se dostane do ohně ve výšce plamene, je přibližně o dva řády větší než množství uvolněného paliva [3]. Při koncentraci kyslíku řádově 25 % objemových byl methylbromid po přidání na kyslíkovou stranu reakční zóny zcela neúčinný a při koncentraci kyslíku nad přibližně 32 % objemových byl neúčinný po přidání do paliva, protože při této koncentraci kyslíku hoří bez přidavného paliva.

Zhasínání difuzního plamene může být ovlivněno řadou faktorů, mezi něž se řadí rychlost přívodu paliva do hořáku a rychlost sekundárního vzduchu kolem plamene [38]. Bylo zjištěno, že tento jev je důležitý při poměrně nízkých nebo velmi vysokých průtocích. Když byla rychlost dodávky paliva pro danou velikost hořáku příliš nízká, plamen nehořel, a naopak, když byla rychlost příliš vysoká, docházelo k odpojování plamene a plamen měl tendenci odplouvat a zhasínat. Poslední Creitzův postřeh [38] by mohl být způsoben stínícím účinkem pyrexového pláště, který omezuje unášení okysličovadla do plamene. Tato zvláštní zkušební podmínka omezuje význam závěrů těchto experimentů [3].



V testu, který provedl Creitz [38], jsou podmínky pro zhášení vodíku nejnáročnější ze všech testovaných paliv a vyžadují větší množství inhibitoru. Methylbromid je při hašení difúzního plamene vodíku na vzduchu v porovnání s trifluormethylbromidem účinnější. Práce Creitze [38] lze považovat spíše za srovnávací studii účinnosti zhášení při použití vybraných inhibitorů u různých paliv než za kvantitativní doporučení koncentrací inhibitorů pro zhášení skutečných plamenů, zejména nepremixovaných turbulentních plamenů, které jsou charakteristické pro vodíkové technologie [3].

Literatura a odkazy

1. Rigas, F a Amyotte, P (2013). Vodíková bezpečnost. Boca Raton: CRC press. Taylor and Francis Group.
2. Rigas, F and Amyotte, P (2013). Myths and facts about hydrogen hazards (Mýty a fakta o nebezpečnosti vodíku). Chemical Engineering Transactions. Svazek 31.
3. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering (Základy bezpečnostního vodíkového inženýrství), části I a II. K dispozici na adrese: www.bookboon.com, e-kniha k bezplatnému stažení.
4. BRHS, Dvouletá zpráva o bezpečnosti vodíku (2009). Evropská síť excelence „Bezpečnost vodíku jako nosiče energie“ (NoE HySafe). K dispozici na adrese: www.hysafe.org [přístup k datu 06.11.2020].
5. NASA (1997). Bezpečnostní norma pro vodík a vodíkové systémy. Pokyny pro konstrukci vodíkových systémů, výběr materiálů, provoz, skladování a přepravu. Technická zpráva NSS 1740.16, Úřad pro bezpečnost a zajištění misí, Washington. K dispozici na adrese: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> zrušen dne 25. července 2005 [přístup k datu 06.11.2020].
6. ISO/TR 15916 (2004). Základní hlediska bezpečnosti vodíkových systémů. Mezinárodní organizace pro normalizaci. Technická komise ISO 197, Vodíkové technologie. Mezinárodní organizace pro normalizaci, Ženeva.
7. Ministerstvo energetiky USA (2008). Bezpečnostní školení na téma práce s vodíkem pro jednotky prvotního zásahu. K dispozici na adrese: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [přístup k datu 06.11.2020].
8. Norma AIAA G-095-2004 (2004). Průvodce bezpečností vodíku a vodíkových systémů. Americký institut pro letectví a astronautiku, Reston, VA, USA.
9. Řídicí orgán pro bezpečnost a ochranu zdraví (1975). Neštěstí ve Flixborough: zpráva vyšetřujícího soudu, HMSO, ISBN 0113610750, 1975.

10. Vyšetřování havárie v Buncefieldu (2010). Komise pro vyšetření závažné havárie v Buncefieldu. K dispozici na adrese: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [přístup k datu 06.11.2020].
11. Lind, CD (1975). Co je příčinou výbuchů v otevřeném oblaku par? *Prevence škod*, 9. s. 101–105.
12. McCarty, RD, Hord, J a Roder, HM (1981). Vybrané vlastnosti vodíku. Monograf NBS 168, Národní úřad pro normy, Boulder, CO, únor 1981.
13. Alcock, JL, Shirvill, LC a Cracknell, RF (2001). Srovnání stávajících údajů o bezpečnosti vodíku a srovnatelných paliv. Výstupní zpráva evropského projektu 5. RP EIHP2, květen 2001. K dispozici na adrese: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_C omparativeFuels_S..pdf [přístup k datu 06.11.2020].
14. Baratov, AN, Korolčenko, AY a Kravčuk, GN (Eds.) (1990). Nebezpečí požáru a výbuchů látek a materiálů. Moskva: Khimia. 496 s., ISBN 5-7245-0603-3 část 1, ISBN 5-7245-0408-1, 2. část (v ruském jazyce).
15. Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M a Kuldeep, P (2011). Měření účinných difúzních koeficientů helia a vodíku v sádře. Sborník ze čtvrté mezinárodní konference o bezpečnosti vodíku, příspěvek ID 144, 12.–14. září 2011, San Francisco, USA.
16. Walker, G (1983). Kryochladiče, 1. část: Základy. New York: Plenum Press.
17. Coward, HF a Jones, GW (1952). Limity hořlavosti plynů a par, *Věstník* 503, Báňský úřad USA, s. 155.
18. Schroeder, V a Holtappels, K (2005). Výbuchové charakteristiky směsí vodíku se vzduchem a vodíku s kyslíkem za zvýšeného tlaku. 1. mezinárodní konference o bezpečnosti vodíku, Pisa, Itálie.
19. Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Minimální zápalná energie směsi vodíku se vzduchem: Vliv vlhkosti a doby trvání jiskření. Časopis *Journal of Electrostatics*, 65. s. 87–93.
20. Zuettel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Vodík jako nosič energie budoucnosti, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Německo, kap. 4 s. 90–93.
21. Zabetakis, MG a Burgess, DS (1961). Výzkum nebezpečí spojených s výrobou kapalného vodíku a manipulací s ním. Zpráva Báňského úřadu USA z vyšetřování č. RI 5707, Ministerstvo vnitra USA.
22. Hord, J (1978). Je vodík bezpečné palivo? Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, s. 157.

23. Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R a Lee, JHS (1986). Měření velikosti detonační buňky ve směsi vodíku, vzduchu a páry. Pokrok v astronautice a aeronautice. Svazek 106, s. 205–219.
24. Van Dolah, RW, a kol. (1963). Přehled nebezpečí požáru a výbuchu hořlavých látek v letounech. BM-IC-8137, Báňský úřad USA, Pittsburgh, PA.
25. Wionsky, SG (1972). Předvídání klasifikace hořlavých materiálů. *Chemické inženýrství*, 79 (26). s. 81–86.
26. Kanury, AM (1975). Úvod do spalovacích jevů: (pro požární, spalovací, znečišťující a energetické aplikace). New York; Londýn: Gordon a Breach.
27. Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB a Axelbaum, RL (2009). Limity pro úniky vodíku, které mohou podporovat stabilní plameny. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, s. 5174–5182.
28. SAE J2579 (2009). Technická informační zpráva o palivových systémech pro vozidla s palivovými články a jiná vozidla na vodík, SAE International, Detroit, Michigan, USA, leden 2009.
29. Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH a Axelbaum, RL (2010). Extrémně slabé vodíkové plameny, *Hoření a plamen*. Svazek 157, s. 2209–2210.
30. Cheng, TS, Chao, Y-C, Wu, C-Y, Li, Y-H, Nakamura, Y, Lee, K-Y a kol. (2005). Experimentální a numerické zkoumání difúzních plamenů vodíku v mikroměřítku. Sborník příspěvků ze symposia *Proceedings of Combustion Institute*, 30, s. 2489–2497.
31. Sunderland, PB (2010). Hydrogen microflame hazards, Proceedings of the 8th International Short Course and Advanced Research Workshop in the series “Progress in Hydrogen Safety”, První aplikace vodíku a palivových článků na trhu, 11.–15. října 2010, University of Ulster, Belfast.
32. Kalghatgi, GT (1981). Stabilita difúzních plamenů v proudu plynu při vyfouknutí. Část I: v klidném vzduchu. Časopis Věda a technologie spalování *Combustion Science and Technology*, 26(5), s. 233–239.
33. Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B a Zinn, BT (2002). Charakteristiky difúzních plamenů v mikroměřítku. Sborník příspěvků ze symposia *Proceedings of the Combustion Institute*, svazek 29, s. 933–938.
34. Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY a Chao, YC (2006). Charakteristiky difúzních plamenů metanu v mikrotryskách. Odborný časopis Teorie a modelování spalování *Combustion Theory and Modelling*, 10, s. 861–881.
35. Lee, ID, Smith, OI a Karagozian, AR (2003) Míra úniku vodíku a helia z mikrobráběných otvorů. Vědecký časopis *AIAA Journal*, sv. 41, s. 457–463.



36. Swain, MR a Swain, MN (1992). Srovnání úniku paliv H_2 , CH_4 a C_3H_8 v obytných budovách. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 17, s. 807–815.
37. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY a Homer, CJ (2007). Samovolné vznícení tlakových úniků vodíku a zemního plynu do ovzduší. Odborný časopis Věda a technologie spalování. Svazek 179, s. 663–694.
38. Creitz, EC (1961). Inhibice difúzních plamenů methylbromidem a trifluormethylbromidem aplikovanými na straně paliva a kyslíku v reakční zóně. Časopis o výzkumu aplikované fyziky a chemie Journal of Research for Applied Physics and Chemistry. Svazek 65A, s. 389–396.