



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

## Přednáška 2

# Vlastnosti vodíku z hlediska bezpečnosti

## ÚROVEŇ IV

### Důstojník specialista

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

Toto téma je k dispozici také na úrovni I (Hasič).

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 CO<sub>2</sub>,
- 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, vyzařování plamene, zhášení

## Obsah

Souhrn.....	3
Klíčová slova.....	3
1. Cílové publikum.....	5
1.1 Popis úlohy: Specialista.....	5
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Specialista.....	5
1.3 Předchozí učení: Specialista.....	5
2. Úvod a cíle.....	5
3. Různé formy vodíku.....	7
3.1 Atomární a molekulární vodík.....	7
3.2 Ortho-vodík a para-vodík.....	8
3.3 Plynné, zkapalněné a kašovitě formy vodíku.....	8
4. Fyzikální vlastnosti vodíku.....	12
4.1 Vztlak vodíku jako bezpečnostní výhoda.....	12
4.2 Difuzivita vodíku.....	13
4.3 Další fyzikální vlastnosti.....	14
4.4 Spalování vodíku: hlavní charakteristiky.....	15
4.5 Stechiometrická koncentrace vodíku.....	15
4.6 Spalné teplo a mezní index kyslíku.....	16
4.7 Dolní a horní mez hořlavosti (LFL a UFL).....	16
4.8 Vliv různých faktorů na LFL a UFL.....	17
4.9 Zápalnost.....	21
4.10 Záření plamene.....	24
4.11 Limity výbušnosti.....	27
4.12 Zhášení vodíkových plamenů.....	28
4.13 Mikroplameny.....	28
4.14 Limity zhášení a odfuku.....	30
4.15 Netěsnost armatur.....	33
5. Srovnání vodíku s jinými palivy.....	34
Literatura a odkazy.....	37

## 1. Cílové publikum

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň Důstojník specialista a vyšší. Tato přednáška je k dispozici také na úrovni I: Hasič.

Níže je uveden popis úlohy, úrovně odborné způsobilosti a očekávané znalosti na úrovni důstojníka specialisty.

### 1.1 Popis úlohy: Specialista

Specialisté pomáhají veliteli zásahu radou, řízením a dohledem nad technickými operacemi, které zahrnují využití znalostí, dovedností nebo vybavení souvisejícího s konkrétním rizikem nebo činností při zásahu. Typické události se týkají nebezpečných materiálů, dopravních prostředků, klimatických jevů, narušení konstrukcí a logistiky záchranných prací.

### 1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Specialista

Vědecký, technický a empirický základ v dané oblasti s dovednostmi rozšířenými o zkušenosti, které umožňují aplikovat tyto informace a znalosti interpretovaným a užitečným způsobem tak, aby velitel zásahu a ostatní členové jednotek prvotního zásahu pod vedením specialisty mohli účinně a bezpečně reagovat na stav nouze.

### 1.3 Předchozí učení: Specialista

EQF 5 Komplexní, specializované, faktické a teoretické znalosti v oboru práce nebo studia a povědomí o mezích těchto znalostí. Ucelená řada kognitivních a praktických dovedností potřebných k rozvoji tvůrčích řešení abstraktních problémů. Výkon řízení a dohledu v kontextu pracovních nebo studijních činností, kde dochází k nepředvídatelným změnám; přezkum a rozvoj dovedností vlastních i ostatních spolupracovníků.

## 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  $\text{GH}_2$  (udušení) a  $\text{LH}_2$  (kryogenní popáleniny, omrzliny, podchlazení, poškození plic vdechováním chladných par),
- vysvětlit, jak nízká hustota par  $\text{GH}_2$  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 odfouknutí)
- 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]. Atom vodíku se skládá z jádra s jednou jednotkou kladného náboje (proton) a jednoho elektronu. Elektron nese záporný náboj a obvykle se popisuje tak, že se nachází v „pravděpodobné oblasti výskytu“, která obklopuje jádro jako mlhavý kulovitý obal [3]. Velikost jádra vodíku v základním stavu je  $10^{-10}$  m (1 angström). Poloměr dráhy elektronu, který určuje velikost atomu, je přibližně 100 000krát větší než poloměr jádra. Náboje protonu a elektronu každého atomu vodíku se vzájemně ruší, atom vodíku je tedy elektricky neutrální [3].

Hmotnost atomu vodíku je soustředěna v jeho jádře. Proton je totiž více než 1 800krát těžší než elektron. V jádře může být přítomen také neutron, který má takřka stejnou hmotnost jako proton a nenesení žádný náboj. V závislosti na počtu neutronů v jádře může mít vodík tři izotopy: protium  $^1_1\text{H}$  (jádro obsahuje pouze proton), deuterium  $^2_1\text{H}$  (jádro obsahuje proton a neutron) a tritium  $^3_1\text{H}$  (jádro obsahuje proton a dva neutrony) s atomovou hmotností 1, 2 a 3 (zaokrouhloeno na celé číslo). Nejrozšířenějším izotopem (více než 99,985 %) je protium; deuterium má v přírodě zastoupení přibližně v 0,015 % a tritium se v přírodě vyskytuje v malém množství, ale lze ho uměle vyrobit různými jadernými reakcemi. Tritium je nestabilní a radioaktivní (je zdrojem záření beta, tj. rychlý pohyb elektronů v důsledku přeměny neutronu na proton, poločas přeměny 12,3 roku) [3].



Za běžných podmínek je vodík plyn tvořený dvouatomovými molekulami (tj. molekulami tvořenými dvěma atomy vodíku) se vzorcem  $H_2$  (molekulová hmotnost 2,016 g/mol). Dva atomy vodíku tvoří jednu kovalentní vazbu. Vzhledem k uspořádání atomu vodíku je jediný elektron obíhající okolo jádra vysoce reaktivní. Z tohoto důvodu se atomy vodíku mohou snadno slučovat do dvojic [3]. Vodík je nejlehčí a nejrozšířenější prvek ve vesmíru, který tvoří 75 % (hmotnostně) nebo 90 % (objemově) veškeré hmoty [4]. Vodík se jako volný prvek v zemské atmosféře prakticky nevyskytuje (méně než 1 ppm objemu). Ve Slunci a v dalších hvězdách se vyskytuje ve volném stavu.

### 3.2 Ortho-vodík a para-vodík

Molekula vodíku existuje ve dvou formách, které se liší relativní rotací jaderného spinu jednotlivých atomů v molekule. Molekuly se stejným směrem (paralelním) spinem se nazývají *ortho-vodík* a molekuly s opačným (antiparalelním) spinem se označují jako *para-vodík* [5]. Chemické vlastnosti vodíku, a zejména chemické vlastnosti při spalování, se mírně liší dle jeho atomových a molekulárních forem.

Rovnovážná směs ortho-vodíku a para-vodíku při jakékoli teplotě se označuje jako rovnovážný vodík. Rovnovážná směs ortho-vodíku a para-vodíku obsahující 75 % ortho-vodíku a 25 % para-vodíku při pokojové teplotě se nazývá *normální vodík*. Za nižších teplot je pravděpodobnější vznik méně energetického para-vodíku (kapalný vodík při teplotě 20 K se skládá z 99,8 % z para-vodíku). Při přeměně ortho-vodíku na para-vodík dochází k uvolňování tepla: 703 kJ/kg při 20 K v případě ortho-para-přeměny a 527 kJ/kg v případě přeměny normálního vodíku na para-vodík [5]. Tato vlastnost vodíku je základem bezpečnějšího skladování vodíku v kryokompresní, nikoli zkapalněné formě v automobilovém průmyslu, a to díky podstatnému omezení, ne-li úplnému vyloučení jevu *odpařování* vodíku (páry vznikající v důsledku působení tepla z okolí) při každodenní běžné jízdě. Vzhledem k přeměně para-vodíku na ortho-vodík během „spotřeby“ vnějšího tepla je totiž uvolňování vodíku ze zásobníku v důsledku jevu odpařování u kryokompresního skladování prakticky vyloučeno, což má jednoznačné bezpečnostní důsledky [3].

Proces zkapalňování vodíku zahrnuje odstranění energie uvolněné při ortho-para přeměně. Teplo přeměny je 703 kJ/kg. To je 1,5násobek tepla při vypařování [6]. Zkapalňování je velmi pomalý exotermický proces, který může trvat i několik dní, pokud není urychlen použitím paramagnetického katalyzátoru.

### 3.3 Plynné, zkapalněné a kašovitě formy vodíku

Při standardní teplotě a tlaku (STP<sup>1</sup>) 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

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





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* (GH<sub>2</sub>) 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 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.

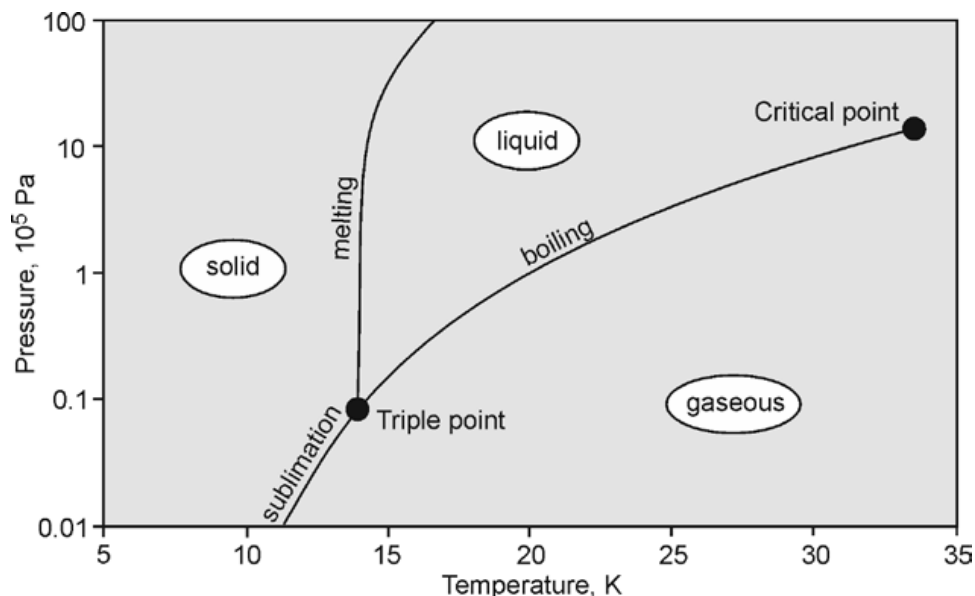
*Kapalný vodík* (LH<sub>2</sub>) je bezbarvá, nekorozivní a málo reaktivní kapalina bez zápachu. Jedná se o kryogenní kapalinu (pamatujte: kapaliny s teplotou nižší než  $-73\text{ °C}$  se označují jako kryogenní) [3]. Kapalný vodík vystříknutý na kůži nebo do očí může způsobit vážné popáleniny v důsledku omrznutí nebo podchlazení. LH<sub>2</sub> přichází rychle do bodu varu nebo přechází do plynného skupenství, je-li vystaven působení prostředí s běžnou teplotou nebo se do něj vylije. Zahřátí LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> vůči GH<sub>2</sub> činí 1 : 848. LH<sub>2</sub> se při přeměně na plyn za běžné teploty a tlaku rozpíná přibližně 850krát (NTP<sup>2</sup>), 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 LH<sub>2</sub> nevyskytuje a v případě požáru nehrozí nebezpečí výbuchu vroucí kapaliny s expandujícími parami (BLEVE) [7]. Zásobníky GH<sub>2</sub> 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].

---

<sup>2</sup> 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.  $LH_2$  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. *Trojný bod* (tj. teplota 13,8 K a tlak 7,2 kPa) je stav, kdy všechny tři fáze existují současně. Tenze par vodíkové kaše může být až 7,04 kPa [5] a během provozu je třeba přijmout bezpečnostní opatření, aby se zabránilo unikání vzduchu do systému, který by mohl vytvořit hořlavou směs [3]. Únik tepla do vodíkové kaše bez přítomnosti úbytku vyžaduje průběžné přidávání pevné frakce vodíkové kaše a odebírání  $LH_2$ , protože kaše se při svém rozkladu rozpíná. Při tavení pevné fáze vodíkové kaše může dojít k výraznému zvětšení objemu [8].

Nejvyšší teplota, při které lze vodíkové páry zkapalnit, je kritická teplota 33,145 K (*kritický bod* na fázovém grafu). Odpovídající kritický tlak je 1,3 MPa (hustota v kritickém bodě činí  $31,263 \text{ kg/m}^3$ ). Nad kritickou teplotou nelze vodík kondenzovat na kapalinu pouhým zvýšením tlaku (tj. stlačením). Nad tímto bodem lze získat pouze kryokompresní plyn, protože molekuly vodíku mají příliš mnoho energie na to, aby je mezimolekulární síly udržely pohromadě v kapalném stavu [3].

Běžný bod varu (NBP, při absolutním tlaku 101,325 kPa) vodíku činí 20,3 K. Běžný bod tání je 14,1 K (při 101,325 kPa). Vodík má ze všech chemických prvků druhý nejnižší bod varu a tání (nižší hodnoty má pouze helium: bod varu 4,2 K a bod tání 0,95 K). Všechny tyto teploty jsou extrémně nízké a nižší než bod mrazu vzduchu. Stojí za to připomenout, že při teplotě absolutní nuly 0 K ( $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), což je nejnižší teplota ve vesmíru, se veškerý molekulární pohyb zastaví [3]. Takto nízké teploty mohou způsobit zneprůchodnění ventilačních otvorů a ventilů na zásobnících  $LH_2$  ledem, který se tvoří z vlhkosti obsažené ve vzduchu. Nadměrný tlak pak může způsobit protržení zásobníku a uvolnění vodíku.



Při nepřetržitém odpařování  $\text{LH}_2$  v nádobě vzniká  $\text{GH}_2$ , který musí být odveden na bezpečné místo nebo dočasně bezpečně jímán. Při zahřátí plynného vodíku z NBP (normální bod varu) na NTP (normální teplota a tlak) se jeho objem zvětší. U skladovacích nádob s pevným objemem způsobí změna fáze  $\text{LH}_2 \rightarrow \text{GH}_2$  a související zvýšení teploty (z NBP na NTP) zvýšení tlaku z 0,1 MPa na 177 MPa [6]. To může vést k přetlakování nádoby nebo k pronikání kapalného vodíku do přečerpávacích a odvodušňovacích potrubí (tato rizika je třeba zohlednit při konstrukci skladovacích zásobníků). Skladovací nádoby proto musejí být vybaveny bezpečnostními ventily.

Hustota  $\text{LH}_2$  činí  $78 \text{ kg/m}^3$ , což je přibližně 14krát méně než hustota vody: *měrná hmotnost*  $\text{LH}_2$  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  $\text{LH}_2$  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  $\text{LH}_2$  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  $\text{LH}_2$ . 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  $\text{LH}_2$  je třeba pravidelně zahřívát 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

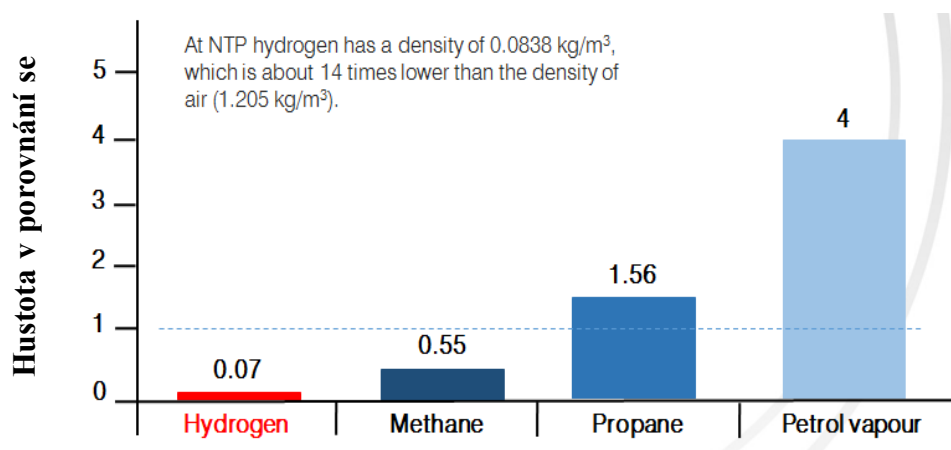
obtížné odstranit veškerý oxid uhličitý z nízko položených míst systému, kde se plyn může hromadit [3].

Přestože LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> nepředstavuje velký problém [8].

## 4. Fyzikální vlastnosti vodíku

### 4.1 Vztlak vodíku jako bezpečnostní výhoda

Hustota plynného vodíku činí 0,0838 kg/m<sup>3</sup> (za běžného atmosférického tlaku), což je více než 14krát méně než hustota vzduchu (1,205 kg/m<sup>3</sup>) 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]. Vztlak zajišťuje poměrně rychlé zředění uvolněného vodíku okolním



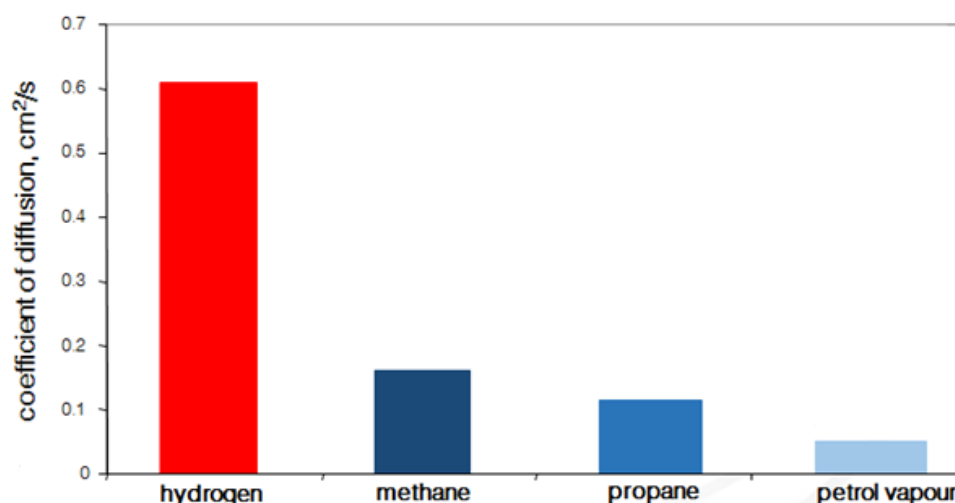
vzduchem pod spodní mez hořlavosti. V neohrazených podmínkách by se deflagrace dočkala jen malá část uvolněného vodíku. *Deflagrace* je termín označující „shoření“, což je podzvukové hoření šířící se přenosem tepla; horký hořící materiál ohřívá další vrstvu studeného materiálu a zapaluje ji. Oblak vodíku a vzduchu, který vznikne při neúmyslném úniku při poruše skladovacího zásobníku nebo potrubí, totiž v případě deflagrace uvolní pouze malou část své tepelné energie, která se pohybuje v rozmezí 0,1–10 % a ve většině případů je nižší než 1 % z celkové energie uvolněného vodíku [4, 11]. Z toho důvodu se bezpečnostní aspekty nehod s velkým množstvím vodíku na volném prostranství značně liší od těch, které se týkají jiných hořlavých plynů s často menšími nebo vůbec žádnými škodlivými následky. Vysoká vztlaková síla vodíku ovlivňuje jeho rozptyl podstatně více než jeho vysoká difuzivita [3].

Při aplikaci výzkumů vztlaku plynného vodíku na uvolňování vodíkových par při kryogenních teplotách bychom však měli být opatrní [3]. Nasycené vodíkové páry jsou těžší než vzduch a drží se u země, dokud se nezvýší teplota [8]. Kondenzace vzdušné vlhkosti obvykle přidá do oblaku směsi také vodu, což mrak zviditelní a současně ještě více zvýší molekulovou hmotnost směsi [3]. Vztlaková rychlost souvisí s rozdílem hustoty vzduchu a vodíku, proto studené a husté vodíkové plyny vznikající při úniku LH<sub>2</sub> nestoupají. Vztlaková rychlost vodíku ve vzduchu NTP dosahuje 1,2–9 m/s [12].

## 4.2 Difuzivita vodíku

Difuzivita vodíku je v porovnání s jinými palivy vyšší díky malé velikosti jeho molekuly (obrázek 3). Literární údaje o difuzním koeficientu vodíku ve vzduchu se pohybují od  $6,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [13] do  $6,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [14].

Difuzivita vodíku je vyšší než difuzivita helia a přibližně třikrát vyšší než difuzivita dusíku ve vzduchu za běžných podmínek. GH<sub>2</sub> také snadno difunduje pevnými látkami. Například efektivní koeficient difúze vodíku sádrokartonovými deskami činí  $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  při pokojové teplotě [3]. Účinné difuzní koeficienty helia a vodíku sádrokartonovými deskami měřili Yang a kol. [15]. Odhadované průměrné difuzní koeficienty činí  $D_e = 1,3\text{--}1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  v případě helia ( $3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  sádrokartonovou desku s vrstvou malby) a  $D_e = 1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  v případě vodíku při pokojové teplotě 22 °C. Autoři studie zdůrazňují, že vzhledem k tomu, že vnitřní prostory většiny garáží v USA mívají velkou plochu obloženou sádrokartonovými deskami, a také vzhledem k tomu, že vodík může sádrokartonovými deskami snadno difundovat, neměl by být tento proces difúze při posuzování nebezpečí náhodného úniku vodíku v garážích nebo skříních obložených sádrokartonovými deskami opomíjen [3].



Obrázek 3. Difuzní koeficienty vodíku a paliv na bázi uhlovodíků

### 4.3 Další fyzikální vlastnosti

Nízká viskozita vodíku a malá velikost molekuly vysvětlují poměrně vysoký průtok, pokud plyn uniká přes armatury, těsnění, porézní materiály atd. Tento negativní vliv je do jisté míry kompenzován nízkou energetickou (objemovou) hustotou vodíku ve srovnání např. s metanem nebo jinými uhlovodíkovými plyny. Viskozita (v  $\mu\text{Poise}$ )  $\text{GH}_2$ : 89,48 (NTP) a 11,28 (NBP), přičemž viskozita  $\text{LH}_2$  při NBP činí 132,0 [4].

Tepelná kapacita vodíku je navzdory jeho nízké molekulové hmotnosti podobná tepelné kapacitě ostatních dvouatomových plynů [6]. Měrné teplo  $\text{GH}_2$  při konstantním tlaku  $c_p$  (v  $\text{kJ/kg/K}$ ): 14,85 (NTP), 14,304 (STP), 12,15 (NBP). Měrné teplo  $\text{LH}_2$  při bodu varu je 9,66  $\text{kJ/kg/K}$  [4]. Měrné teplo kapalného para-vodíku při konstantním tlaku činí  $c_p=9,688$   $\text{kJ/kg/K}$ . To je více než dvojnásobek kapalné vody a pětinasobek kapalného kyslíku při NBP. Plynová konstanta vodíku je 4,1243  $\text{kJ/kg/K}$  (tj. univerzální plynová konstanta dělená molekulovou hmotností). Poměr hodnot měrného tepla ( $\gamma$ ) vodíku při NTP je 1,39 a při STP (standardní teplota a tlak) je  $\gamma$  1,405 [3].

Tepelná vodivost vodíku je výrazně vyšší než u ostatních plynů: pro  $\text{GH}_2$  činí 0,187  $\text{W/m/K}$  (NTP), 0,01694  $\text{W/m/K}$  (NBP); pro  $\text{LH}_2$ : 0,09892  $\text{W/m/K}$  (NBP). Rychlost zvuku v plynném vodíku je 1 294  $\text{m/s}$  za NTP a 355  $\text{m/s}$  za NBP [3]. Rychlost zvuku v kapalném vodíku činí 1,093  $\text{m/s}$  (bod varu). Rychlost zvuku ve stechiometrické směsi vodíku a vzduchu je 404  $\text{m/s}$  [4].

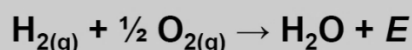
Jouleův-Thompsonův (J-T) proces neboli *škrticí proces* označuje změnu teploty skutečného plynu, který je protlačován ventilem nebo porézní zátkou, přičemž je dobře izolován, takže nedochází k tepelné výměně s okolím. Většina plynů se při expanzi z vysokého na nízký tlak přes porézní zátku, malý otvor nebo trysku obvykle ochlazuje v důsledku tzv. *škrcené expanze* [1]. Teplota vodíku se však zvyšuje, pokud je expandován při teplotě a tlaku, které přesahují teplotní a tlakové podmínky, které definují J–T inverzní křivku pro vodík [1]. Maximální

inverzní teplota vodíku je 202 K (−71 °C) při nulovém absolutním tlaku [16]. Při teplotě a tlaku vyšších než tyto hodnoty se tedy teplota vodíku při expanzi zvyšuje. Zvýšení teploty v důsledku J-T expanze obvykle není dostatečné k tomu, aby se stalo zdrojem vznícení hořlavé směsi vodíku a oxidačního činidla. Příkladem rozsahu nárůstu teploty je zvýšení teploty vodíku z původní teploty 300 K na 346 K při expanzi z absolutního tlaku 100 MPa na absolutní tlak 0,1 MPa. Zvýšení teploty o 46 K nezvýší teplotu vodíku na teplotu vznícení, pokud se již po smíchání s okolním plynem neblíží teplotě vznícení [8].

#### 4.4 Spalování vodíku: hlavní charakteristiky

Za běžné teploty je vodík málo reaktivní látka, pokud není nějakým způsobem aktivován, např. vhodným katalyzátorem. Reakce vodíku s kyslíkem za vzniku vody je při teplotě okolí mimořádně pomalá. Pokud je však reakce urychlena katalyzátorem nebo jiskrou, probíhá vysokou rychlostí a s „explozivní“ agresivitou:

**hydrogen + oxygen → water + energy**



molekulární vodík při vysokých teplotách disociuje na volné atomy. Atomární vodík je silným redukčním činidlem, a to i při okolní teplotě, např. když difunduje z vysokoteplotní zóny čela plamene do jeho nízkoteplotní zóny, kde probíhá předehřev. Teplo uvolněné při rekombinaci atomů vodíku na molekulu vodíku se využívá například k dosažení vysokých teplot při svařování atomárním vodíkem [3].

Vodík hoří v čisté atmosféře neviditelným plamenem. V porovnání s ostatními palivy má poněkud vyšší *adiabatickou teplotu* premixovaného *plamene* pro stechiometrickou směs ve vzduchu, a to 2 403 K [4]. Tato teplota může být příčinou vážného poranění na místě nehody, zejména v čistém laboratorním prostředí, kde je vodíkový plamen prakticky neviditelný. Spalování vodíku a horké proudy však způsobují změny v okolí, které lze využít k detekci plamene. Ačkoli nesvítilí vodíkový plamen ztěžuje vizuální detekci, na okolní atmosféru silně působí teplo a turbulence a zvedá se chochol horkých spalin. Tyto změny se nazývají signatura požáru [3].

#### 4.5 Stechiometrická koncentrace vodíku

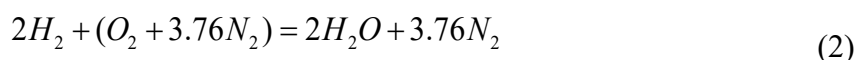
Stechiometrická směs je směs, ve které se palivo i oxidant plně spotřebují (tj. dojde k úplnému spálení) za vzniku produktu (produktů) spalování. Například dva dvouatomové plyny, vodík (H<sub>2</sub>) a kyslík (O<sub>2</sub>), se mohou spojit za vzniku vody jako jediného produktu exotermické reakce mezi nimi, jak popisuje rovnice (1):



*Stechiometrická směs vodíku a kyslíku* se tedy skládá z 66,66 % objemových vodíku a 33,33 % objemových kyslíku. *Stechiometrická koncentrace vodíku ve vzduchu* (za předpokladu, že



vzduch je tvořen 21 % kyslíku a 79 % dusíku) je 29,59 % obj. při obsahu vzduchu 70,41 % obj. podle rovnice (2):



*Chudé směsi* jsou směsi vodíku a vzduchu, ve kterých je koncentrace vodíku nižší než stechiometrická hodnota. V *bohatých směsích* je koncentrace vodíku vyšší než stechiometrická [3].

#### 4.6 Spalné teplo a mezní index kyslíku

Výhřevnost vodíku činí 241,7 kJ/mol a spalné teplo 286,1 kJ/mol [4]. Rozdíl přibližně 16 % se vysvětluje kondenzačním teplem vodní páry a tato hodnota je vyšší ve srovnání s ostatními plyny. Tato energie se uvolní buď při spalování, nebo při reakci v palivovém článku mezi vodíkem a oxidantem (vzduchem nebo kyslíkem). **Tabulka 1** obsahuje porovnání výhřevnosti a spalného tepla různých paliv<sup>3</sup>.

Tabulka 1. Výhřevnost vodíku a dalších běžných paliv

	Vodík	Methan	Propan	Benzín
Spalné teplo (25 °C, 1 atm), kJ/kg	$1,4186 \times 10^5$	$5,553 \times 10^4$	$5,036 \times 10^4$	$4,75 \times 10^4$
Výhřevnost (25 °C, 1 atm), kJ/kg	$1,1993 \times 10^5$	$5,002 \times 10^4$	$4,56 \times 10^4$	$4,45 \times 10^4$
Rozdíl mezi výhřevností a spalným teplem (25 °C, 1 atm), kJ/kg	$2,193 \times 10^4$	$5,51 \times 10^3$	$4,76 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$

Limitní kyslíkový index je minimální koncentrace kyslíku, která podporuje šíření plamene ve směsi paliva, vzduchu a dusíku. Směs vodíku, vzduchu a dusíku za podmínek NTP nešíří plamen, pokud obsahuje méně než 5 obj. % kyslíku [5].

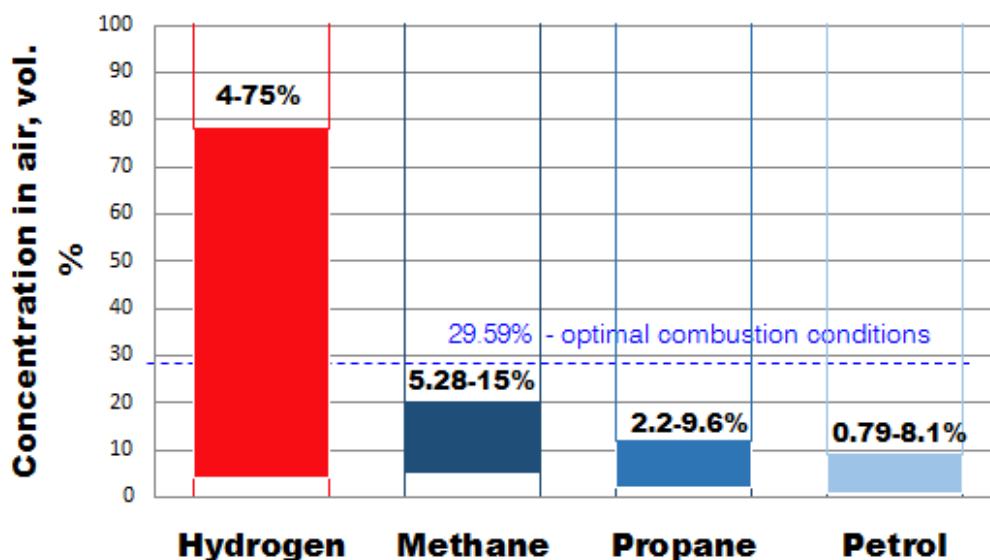
#### 4.7 Dolní a horní mez hořlavosti (LFL a UFL)

*Rozsah hořlavosti* je rozsah koncentrací mezi dolní a horní mezí hořlavosti. *Dolní mez hořlavosti* (LFL) je nejnižší koncentrace a *horní mez hořlavosti* (UFL) je nejvyšší koncentrace hořlavé látky v plynném oxidantu, která podporuje šíření plamene.

Vodík se zapálí, pokud je jeho obsah ve vzduchu nižší než UFL a vyšší než LFL a pokud je přítomen zdroj zapálení. Rozsah hořlavosti vodíku je ve srovnání s ostatními uhlovodíky na základě údajů převzatých z [3] výrazně širší, tj. 4 až 75 % obj. ve vzduchu při NTP (**obrázek 4**).

<sup>3</sup> Pro převod výhřevnosti z kJ/mol na kJ/g vydělte první hodnotu molekulovou hmotností vodíku – 2 g/mol.





Obrázek 4. Bod vzplanutí vodíku a dalších běžných paliv

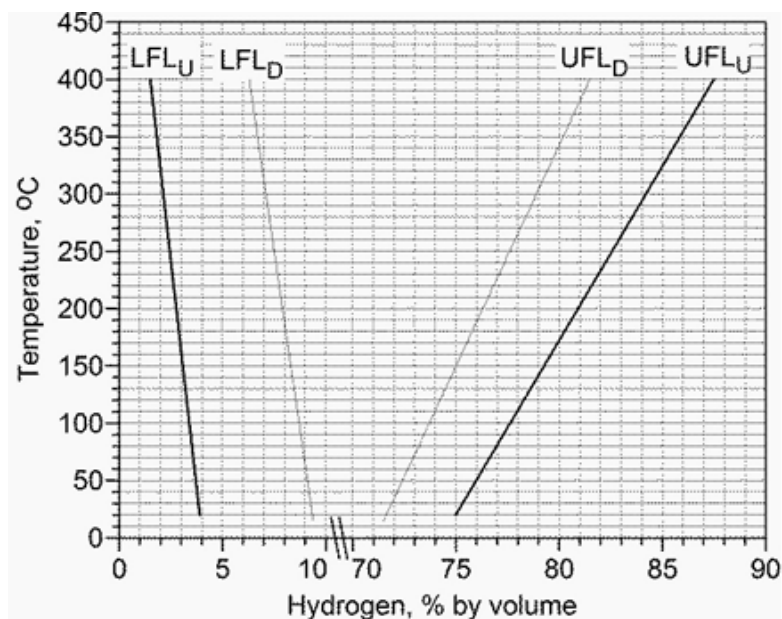
#### 4.8 Vliv různých faktorů na LFL a UFL

Rozsah hořlavosti se s rostoucí *teplotou* lineárně rozšiřuje (obrázek 5). LFL klesá cca o 2,5 obj. % (ze 4 na 1,5 obj. %) při zvýšení teploty z 20 °C na 400 °C, zatímco UFL se zvyšuje výrazněji – přibližně o 12,5 obj. % při stejné změně teploty směsi.

Limity hořlavosti vodíku navíc závisí na *směru šíření plamene*. Rozsahy mezi hořlavosti pro různé směry šíření plamene uvedené v [17] jsou uvedeny v *tabulce 2*. Například v původně klidné směsi se konzervativní hodnota LFL mění z 3,9 % obj. pro šíření směrem nahoru přes 6 % obj. pro vodorovně se šířící plameny až po 8,5 % obj. pro plameny šířící se směrem dolů [3].

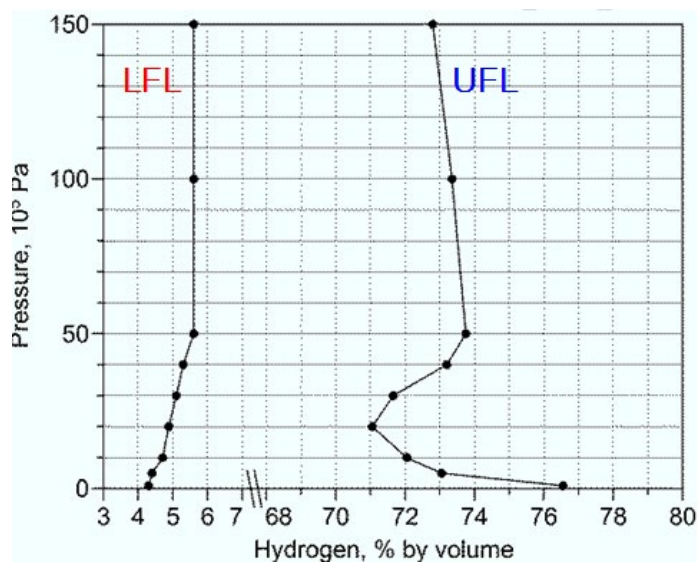
Tabulka 2. Mezní hodnoty hořlavosti vodíku a vzduchu pro šíření směrem nahoru, vodorovně a dolů (sféricky) v závislosti na objemové koncentraci vodíku

Upward propagation		Horizontal propagation		Downward propagation	
LFL	UFL	LFL	UFL	LFL	UFL
3.9-5.1%	67.9-75%	6.0-7.15%	65.7-71.4%	8.5-9.45%	68-74.5%



Obrázek 5. Vliv teploty na LFL a UFL: tlusté čáry U – šíření plamene vzhůru; tenké čáry D – šíření plamene dolů [3]

Rozsah hořlavosti závisí také na *tlaku* (obrázek 6). LFL se zvýší na 5,6 obj. %, pokud se tlak zvýší z 0,1 na 5,0 MPa, a poté zůstává konstantní až do tlaku 15 MPa. UFL se nemění rovnoměrně. S rostoucím tlakem z 0,1 na 2,0 MPa klesá ze 76,6 na 71 obj. %, s rostoucím tlakem z 2,0 na 5,0 MPa se UFL zvyšuje ze 71 na 73,8 obj. % a s rostoucím tlakem z 5,0 na 15,0 MPa opět mírně klesá ze 73,8 na 72,8 % [18].



Obrázek 6. LFL a UFL směsi vodíku a vzduchu v závislosti na tlaku [18]

Směs vodíku a oxidantu může šířit plamen pouze v mezích hořlavosti, což jsou v podstatě meze šíření premixovaného plamene z místa zdroje zapálení bez zhasacího účinku zkušební nádoby (trubice, bomby atd.). Limity hořlavosti závisí na *přístroji a normě použité k jejich stanovení*. Tabulka 3 obsahuje rozptyl mezních hodnot hořlavosti (v objemových %) stanovených

různými standardními přístroji a použitými postupy [18]. DIN 51649 je německá norma, která používá svislou skleněnou trubici (vnitřní průměr 60 mm, výška 300 mm) při atmosférickém tlaku, přičemž zdrojem zapálení je vysokonapěťová jiskra o délce trvání 0,5 s. V normě EN 1839 (T) byla jako zdroj vznícení použita svislá skleněná trubice (o průměru 80 mm a výšce 300 mm) s vysokonapěťovou jiskrou (doba trvání 0,2 s). Norma EN 1839 (B) používá uzavřenou kulovou ocelovou nádobu (bombu) o objemu 14 dm<sup>3</sup> a zdrojem zapálení je tavný drát. Norma ASTM E 681 (USA) používá skleněnou baňku o objemu 5 dm<sup>3</sup> s tlakem od 0,133 baru do atmosférického a se zdrojem zapálení vysokonapěťovou jiskrou o délce trvání 0,4 s [18].

Tabulka 3. Závislost LFL a UFL směsí vodíku a vzduchu za NTP na použitém standardu

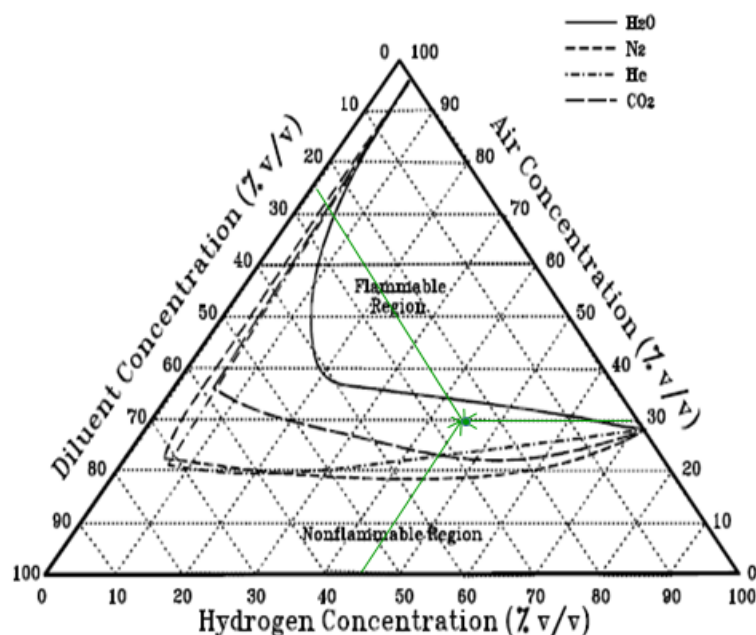
Limit	DIN 51649	EN 1839 (T)	EN 1839 (B)	ASTM E 681
LFL	3.8%	3.6%	4.2%	3.75%
UFL	75.8%	76.6%	77.0%	75.1%

Coward a Jones uvedli následující popis počátečních fází šíření plamene po zapálení směsí vodíku a vzduchu (4 % obj.). „Těsně nad jiskřištěm byl vidět vířivý prstenec plamene, který se zvedl, rozšířil se asi na 40 cm, poté se odpojil a zmizel. Šíření plamene směrem nahoru při koncentracích blízkých LFL 4 % obj. má podobu sběru malých koulí plamene, které postupují plynule k horní části nádoby [17]. Pro koncentrace vodíku v rozmezí 4,4–5,6 % obj. se podobně vířivý prstenec zvedl asi o 40 cm, pak se rozpadl na segmenty, z nichž každý se rozdělil na koule plamene, jež se pohybovaly k vrcholu [17]. Mezi těmito malými kulovými plameny se nachází nespálená směs. S rostoucím množstvím vodíku se spalovala stále větší část přítomného vodíku. Směs s 5,6 % obj. vodíku vykazovala přibližně 50% spalování. Toto pozorování vysvětluje, proč může hoření klidné směsi vodíku a vzduchu v blízkosti LFL 4 % obj. v uzavřené nádobě vytvářet v praktickém smyslu zanedbatelný přetlak. Za zmínku stojí, že klidová směs vodíku a vzduchu o koncentraci 4 až 6 % by mohla hořet prakticky bez přetlaku v řadě situací, např. při zapálení v horní části obalu, protože za takových podmínek se plamen nemůže šířit žádným směrem, a proto nelze pozorovat uvolňování tepla doprovázené nárůstem tlaku. Pamatujte prosím, že tato poznámka se týká pouze původně klidových směsí.

U systémů, jako jsou elektrolyzéry nebo palivové články, může při nehodách nebo haváriích dojít ke vzniku hořlavé směsi vodíku a kyslíku, a proto je pro zasahující pracovníky důležité znát rozsah hořlavosti. Rozsah hořlavosti směsí vodíku a kyslíku za NTP činí od 4–95 % obj. Limity hořlavosti směsí vodíku a kyslíku závisí také na tlaku, jak je uvedeno v následující tabulce 4. Mezní hodnoty byly stanoveny podle evropské normy EN 1839(B) v rozsahu tlaku 1–20 bar. Při tlaku nad 20 bar byla místo standardní nádoby o objemu 6 dm<sup>3</sup> použita menší nádoba o objemu 2,8 dm<sup>3</sup>. Jak ukazuje tabulka 4, rozsah hořlavosti směsí vodíku a kyslíku se zužuje pro tlaky v rozmezí 1–20 bar; při tlaku vyšším než 20 bar se LFL i UFL zvyšují.

Tabulka 4. Vliv tlaku na mezní hodnoty hořlavosti (při 20 a 80 °C) směsí vodíku a kyslíku

Tlak, bar	LFL při 20 °C, obj. %	UFL při 20 °C, obj. %	LFL při 80 °C, obj. %	UFL při 80 °C, obj. %
1	4,0	95,2	3,8	95,4
5	4,6	94,6	4,4	95,0
10	5,0	94,2	4,8	94,6
20	5,4	94,2	5,2	94,6
50	5,5	94,6	5,3	95,0
100	5,7	94,9	5,7	95,3
150	5,7	95,1	5,3	95,5
200	5,9	95,1	5,7	95,5



Obrázek 7. Limity hořlavosti pro směsi vodíku se vzduchem a ředidlem [5]

Rozsah hořlavosti ovlivňují také ředidla a *inhibitory*. Mezní hodnoty hořlavosti pro systémy vodík-vzduch-ředidlo jsou znázorněny jako ternární graf na obrázku 7. Tento graf je velmi užitečný pro určení nejvhodnějšího ředidla. Například směs složená ze 45 % obj. vodíku, 30 % obj. vzduchu a 25 % obj. ředidla je na tomto grafu označena zelenou tečkou. Pro zvolené složení budou ředidla, jako je helium, oxid uhličitý a dusík, stále v rozmezí hořlavosti, zatímco použití vody jako ředidla povede k vytvoření nehořlavé směsi. Jako nejúčinnější ředidlo při snižování rozsahu hořlavosti se prokázala voda, jako nejméně účinné ředidlo dusík [8].

Tabulka 5, převzatá z [8], ukazuje kvalitativní vliv helia He, oxidu uhličitého CO<sub>2</sub>, dusíku N<sub>2</sub> a argonu Ar pro různé velikosti trubic. Argon byl nejméně účinný při snižování rozsahu hořlavosti vodíku ve vzduchu.

Tabulka 5. Vliv ředidel na rozsah hořlavosti směsí vodíku a vzduchu

Průměr trubky, cm	Hodnocení ředidel při snižování rozsahu hořlavosti
Široké trubky	CO <sub>2</sub> > N <sub>2</sub> > He > Ar

2,2	CO <sub>2</sub> > He > N <sub>2</sub> > Ar
1,6	He > CO <sub>2</sub> > N <sub>2</sub> > Ar

V tabulce 6 je porovnán účinek dusíku N<sub>2</sub> a halogenovaných uhlovodíkových inhibitorů (brommethanu CH<sub>3</sub>Br a bromtrifluormethanu BrCF<sub>3</sub>) potřebných k uhašení difúzních plamenů vodíku na vzduchu. Inhibitory obsahující halogeny byly účinnější po přimíchání do proudu vzduchu; dusík byl účinnější po přidání do proudu paliva [8].

Tabulka 6. Vliv dusíkových a halogenových inhibitorů na uhašení vodíkových plamenů

Inhibitor	Concentration at flame extinction vol%
Added to air:	
Nitrogen	94.1
CH <sub>3</sub> Br	11.7
CBrF <sub>3</sub>	17.7
Added to fuel:	
Nitrogen	52.4
CH <sub>3</sub> Br	58.1
BrCF <sub>3</sub>	56.6

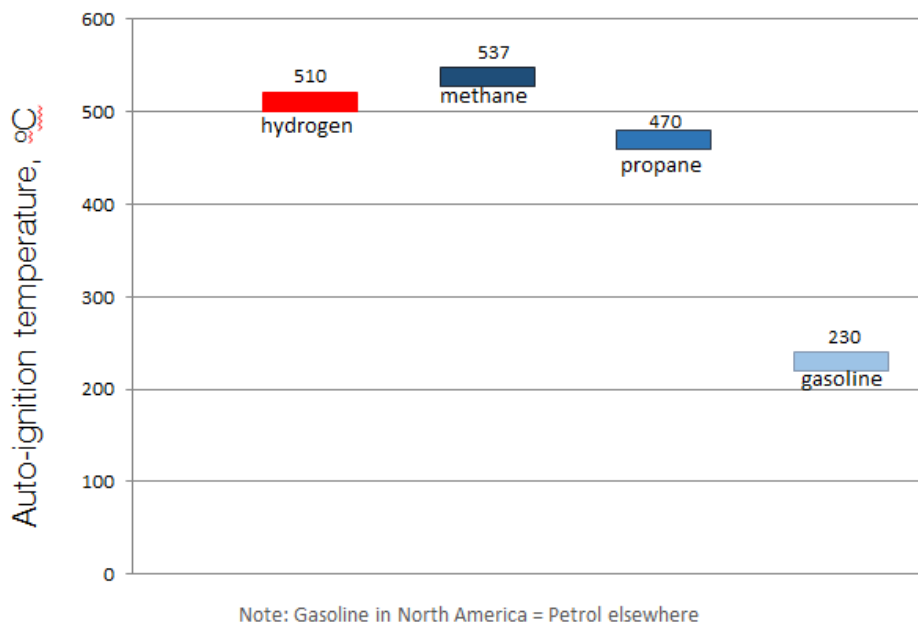
Turbulence může rovněž významně ovlivnit přetlak vznikající při šíření plamene chudou směsí v uzavřené nádobě. Šíření plamene původně klidovou směsí s koncentrací vodíku ve vzduchu pod 8 % obj. totiž nevytváří žádný přetlak. To lze vysvětlit neúplným spalováním, protože plamen se nemůže šířit směrem dolů. Pokud je však směs turbulentní, může směs i při LFL, tj. při 4 % obj. vodíku, vytvářet v uzavřené nádobě tlak až 2,5 bar.

#### 4.9 Zápalnost

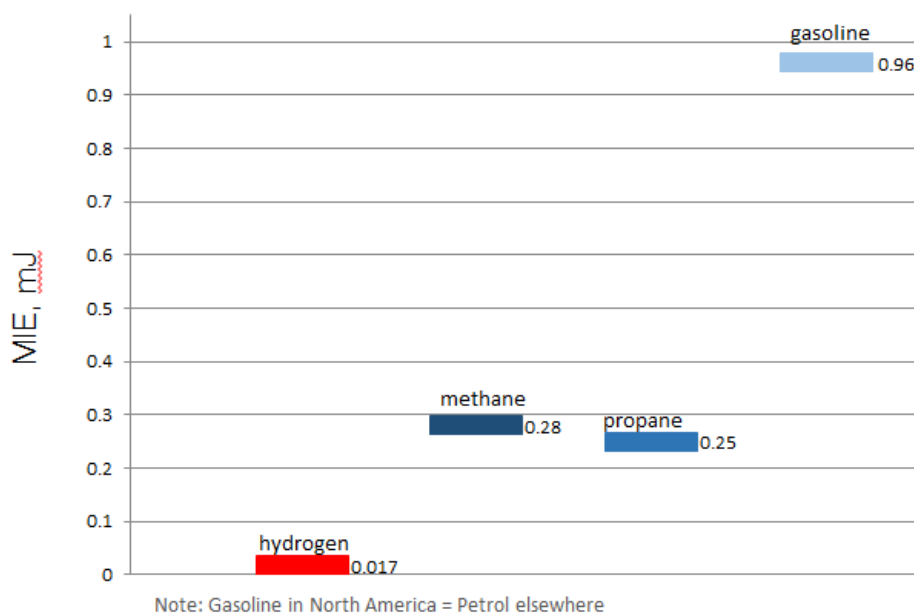
Vodík je velmi snadno zápalný [5]. Mezi potenciální zdroje zapálení patří mechanické jiskry z rychle se zavírajících ventilů, elektrostatické výboje v neuzemněných filtrech částic, jiskry z elektrických zařízení, částice katalyzátoru, topná zařízení, úder blesku v blízkosti ventilace atd. Proto je třeba 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 8, 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 8. Teploty samovznícení vodíku a dalších paliv na základě údajů zveřejněných v publikaci [3].

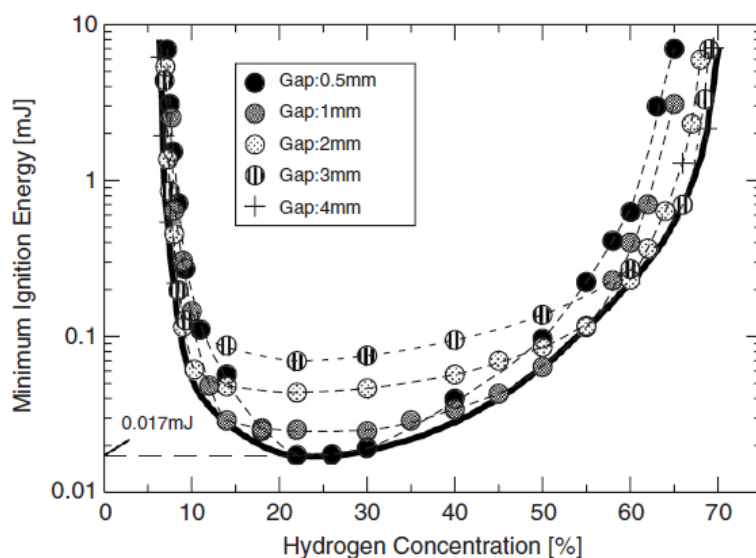


Obrázek 9. Hodnoty minimální iniciační energie vodíku a dalších paliv na základě údajů zveřejněných v publikaci [3].

*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 9.

MIE směsi vodíku a vzduchu se mění v závislosti na jejím složení a stává se nekonečnou na hranicích hořlavosti, jak je uvedeno na obrázku 10. Hodnoty MIE směsi vodíku a suchého vzduchu jsou znázorněny plnou čarou a MIE při pevných rozměrech spáry 0,5, 1, 2, 3 a 4 mm jsou na příslušných lomených čarách.



Obrázek 10. MIE jako funkce koncentrace vodíku

K zapálení směsi, která se blíží stechiometrickému složení, je zapotřebí méně energie. V rozsahu hořlavosti směsi vodíku a vzduchu se zápalná energie liší takřka o tři řády [3]. MIE nejzápalnější směsi vodíku a vzduchu činí 0,017 mJ [14]. Zápalná energie závisí kromě složení směsi i na dalších faktorech, jako jsou počáteční tlak a teplota. Vzhledem k tomu, že většina zdrojů zapálení generuje více než 10 mJ, prakticky všechna běžná paliva by se ve směsi se vzduchem vznítila, pokud by jejich koncentrace překročila dolní mez hořlavosti (LFL). Zdroje zapálení schopné vytvářet rázy, například vysokoenergetické jiskrové výboje a vysoce účinné výbušniny, mohou přímo iniciovat detonaci, typ hoření zahrnující nadzvukové exotermické čelo zrychlující prostředím, která nakonec pohání rázové čelo šířící se přímo před ním [3].

Energie uložená jako statická elektřina na předmětu se mění v závislosti na velikosti předmětu a jeho kapacitní impedanci, tj. napětí, na které je nabit, a dielektrické konstantě okolního prostředí [31]. Pro modelování účinku statického výboje je člověk představován jako kondenzátor o velikosti 100 pikofaradů, nabitý na napětí 4 000 až 35 000 V. Celková energie se pohybuje v řádu milijoulů. Větší předměty uchovávají více energie. Tato energie se obvykle vybije za méně než mikrosekundu a je dostatečná k zapálení nejen takřka stechiometrických směsí, ale i směsí blízkých mezím hořlavosti [3]. Izolační materiály, jako jsou dřevo, papír a některé tkaniny, obvykle vytvářejí vodivou vrstvu, která může zabránit hromadění statické

elektřiny tím, že absorbuje vodu ze vzduchu v prostředí, kde je relativní vlhkost vyšší než 50 % [6].

*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 7*.

Tabulka 7. Bod vzplanutí vodíku a dalších běžných paliv

	Vodík	Methan	Propan	Benzín	Motorová nafta
<b>Bod vzplanutí ve °C</b>	-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].

#### 4.10 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.

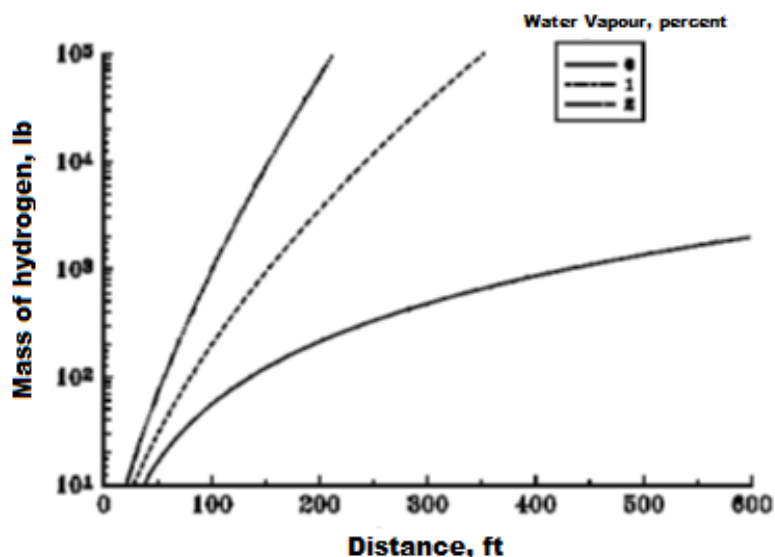
Tepelné záření závisí na obsahu vodní páry v atmosféře. Atmosférická vlhkost pohlcuje tepelnou energii vyzařovanou požárem a může snižovat její hodnoty. Tento efekt je významný u požárů vodíku. *Intenzita záření vodíkového plamene* ( $I$ ) v určité vzdálenosti ( $r$ ) silně závisí na množství vodní páry ( $w$ ) přítomné v atmosféře a je vyjádřena jako:

$$I = I_0 \cdot e^{-0.0046wr} \quad (3)$$

kde  $I_0$  je počáteční intenzita (energie/čas (plocha)),  $w$  je obsah vodní páry (% hm.) a  $r$  je vzdálenost (v metrech) [8].

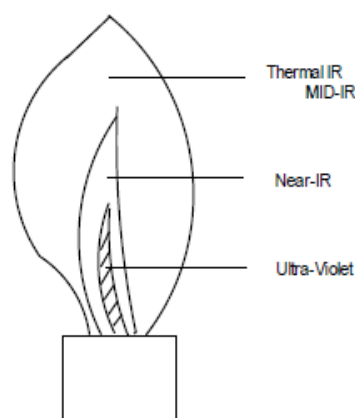


Změna vzdálenosti od vodíkového požáru pro intenzitu tepelného záření  $2 \text{ cal/cm}^2$  při době expozice 10 s je znázorněna na obrázku 11 [21]. Intenzita  $2 \text{ cal/cm}^2$  představuje cca zářivý tok potřebný ke vzniku popálenin na těle a k zapálení některých hořlavých materiálů i při krátké době expozice.  $2 \text{ cal/cm}^2 = 8,4 \text{ J/cm}^2$  ( $0,051 \text{ Btu/in}^2$ ) [8].



Obrázek 11. Vliv obsahu vlhkosti na vzdálenost hoření různých hmotností vodíku [21]

Vodíkové plameny jsou na denním světle takřka neviditelné a vyzařují především v infračervené a ultrafialové oblasti spektra. Hlavní oblasti plamene jsou vyznačeny na obrázku 12. Jakákoli viditelnost vodíkového plamene je způsobena nečistotami, jako jsou vlhkost nebo částice ve vzduchu. Přesto jsou vodíkové požáry dobře viditelné za tmy a velké vodíkové požáry jsou zjištěitelné za denního světla podle „tepelných vln“ a tepelného záření, které je cítit na pokožce [22]. Tepelná energie vyzařovaná plamenem do okolí se pohybuje v rozmezí 17–25 % [8].



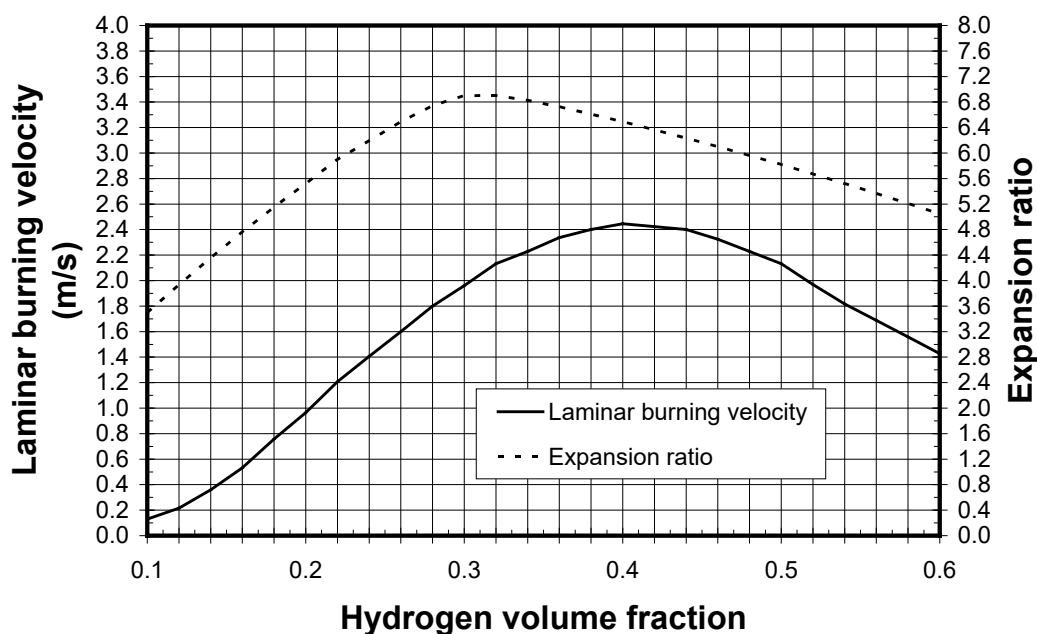
Obrázek 12. Oblasti plamene [8]

(Poznámka: Větší část plamene vyzařuje v tepelné infračervené oblasti než v ultrafialové oblasti spektra. To znamená, že požár vypadá na termokameře větší než na termokameře pracující se snímačem spektra v blízkosti infračervené oblasti)

Rychlost laminárního hoření ( $S_u$ ) je rychlost šíření plamene vzhledem k rychlosti nespáleného plynu před plamenem za uvedených podmínek složení, teploty a (kulového zakřivení plamene i deformace) stechiometrické směsi vodíku a vzduchu. Lze ji vypočítat jako experimentální rychlost šíření  $S_v$  kulového plamene, např. pozorovanou na šlírové (clonkové) fotografii<sup>4</sup>, dělenou koeficientem expanze spalin  $E_i$ :

$$S_u = S_v / E_i \quad (4)$$

Koeficient expanze ( $E_i$ ) je poměr hustoty nespálené směsi a hustoty produktů spalování za stejného tlaku.  $E_i$  se u stechiometrické směsi vodíku a vzduchu rovná 7,2 [3]. Rychlost laminárního hoření stechiometrické směsi vodíku a vzduchu je 1,91 m/s. Tato hodnota je o jeden řád vyšší ve srovnání s hodnotami většiny uhlovodíků (rychlosti se pohybují v rozmezí 0,30–0,45 m/s). Rychlost hoření stechiometrické směsi vodíku a kyslíku je za NTP vyšší než 10 m/s. Je více než pětikrát vyšší než rychlost hoření stechiometrické směsi vodíku a vzduchu [3].



Obrázek 13. Rychlost laminárního hoření a koeficient expanze spalin  $E_i$  jako funkce molárního podílu vodíku ve vzduchu [3]

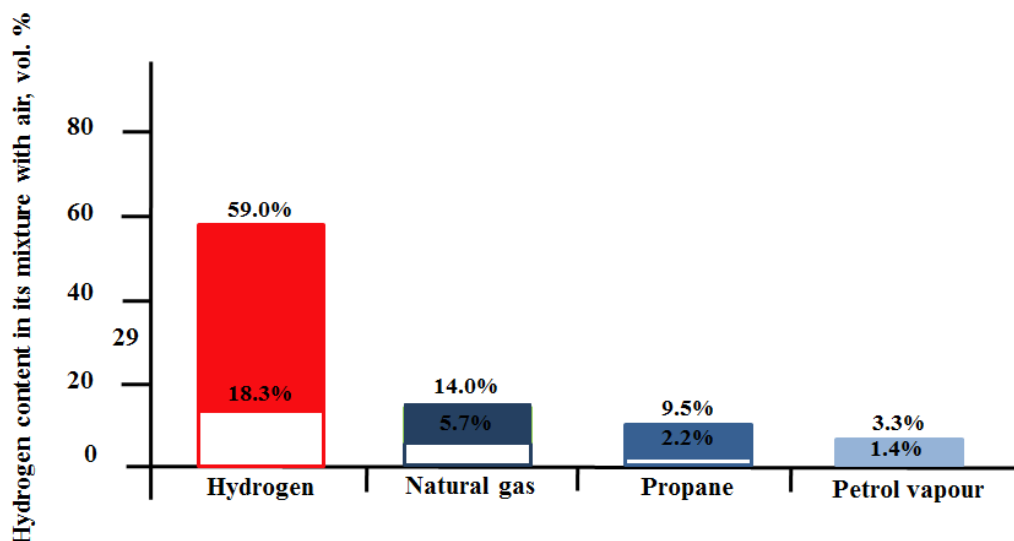
Závislost rychlosti laminárního hoření a koeficientu expanze na koncentraci vodíku ve vzduchu pro celý rozsah hořlavosti je znázorněna na obrázku 13. Maximální expanzní poměr  $E_i$  byl dosažen pro stechiometrickou směs (29,5 % obj.). Maximální rychlosti hoření  $S_u$  směsi vodíku

<sup>4</sup> Šlírová fotografie je metoda záznamu proudění kapalin s různou hustotou (viz např. Wikipedia)

a vzduchu není dosaženo při stechiometrické směsi, ale v bohaté směsi s koncentrací vodíku 40,1 % obj., kdy rychlost hoření činí 2,44 m/s [3]. Tento efekt posunu k vyšší hodnotě laminární rychlosti hoření je způsoben vysokou molekulární difuzivitou vodíku ve vzduchu. Maximální možná rychlost šíření plamene, tj. rychlost deflagračního čela vůči pevnému pozorovateli, je dána rychlostí zvuku ve spalínách, která u stechiometrické směsi vodíku se vzduchem činí 975 m/s [4]. Tyto vysoké hodnoty naznačují vysoký výbušný potenciál vodíku a obtížné omezení nebo zastavení vodíkových plamenů a výbuchů [8].

#### 4.11 Limity výbušnosti

Nejhorším možným scénářem havárie je detonace, jejíž součástí je vodík. Vodík má ve srovnání s jinými palivy širší rozsah výbušnosti (obrázek 14). Graf ukazuje horní a dolní mez výbušnosti čtyř paliv [6].



Obrázek 14. Rozsah výbušnosti dle údajů zveřejněných v publikaci [6] u vodíku a dalších běžných paliv

Rozsah výbušnosti uvedený v technické zprávě [6] leží 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].

Mezní hodnoty detonovatelnosti nejsou základními charakteristikami směsi, protože silně závisí na velikosti experimentálního zařízení použitého k měření. Podrobněji budou parametry detonace rozebrány v samostatné přednášce. LFL je pro účastníky prvního zásahu kritickým parametrem. Hlásiče hořlavých plynů se spustí, když koncentrace vodíku dosáhne 25 % LFL (tj. 1 % obj.). Toto je jediná informace, která by měla být pro hasiče důležitá v daném okamžiku důležitá [7]. Účastníci prvotního zásahu by měli vědět, že vodík ve vzduchu je hořlavý od 4



do 75 % obj. a že pokud se nahromadí v uzavřeném prostoru, může dojít k výbuchu [7]. První reakce je založena na možnosti vzniku výbuchu v celém rozsahu hořlavosti, a proto budou účastníci prvotního zásahu postupovat konzervativně a reagovat bezpečným způsobem.

#### 4.12 Zhášení vodíkových plamenů

Hašení vodíkového plamene je obtížné. Například spalování premixu vodíku se vzduchem může být zhoršeno silným rozstříkáním vody v důsledku vyvolané turbulence a schopnosti směsi hořet okolo kapek. K zhášení plamene dochází tehdy, když jsou tepelné ztráty plamene srovnatelné s teplem vzniklým v důsledku hoření, a chemické reakce se tak nemohou udržet. Publikované údaje jsou značně roztržité a používaná terminologie může problém dále komplikovat.

Pojmem *zhášecí vzdálenost* se rozumí maximální vzdálenost mezi dvěma rovnoběžnými deskami, která uhasí plamen procházející mezi nimi [3]. Vodík má ve srovnání s ostatními hořlavými plyny nejmenší zhášecí vzdálenost. Někdy se zhášecí vzdálenost uvádí jako minimální průměr potrubí, kterým může projít premixovaný plamen [3]. Pojmem *zhášecí spára* se rozumí jiskřiště mezi dvěma rovnoběžnými plochými elektrodami, ve kterém je potlačeno vznícení hořlavé směsi paliva a vzduchu. Zhášecí spára je rozměr průchodu, který má zabránit šíření otevřeného plamene hořlavou směsí paliva a vzduchu, která vyplňuje průchod [3]. S rostoucím tlakem a teplotou klesá zhášecí vzdálenost. Záleží také na složení směsi. Proto jsou zveřejněné údaje rozptýlené. Rychleji hořící plyny se obecně vyznačují menší zhášecí spárou. Směs vodíku a vzduchu s vyšší rychlostí hoření má totiž menší zhášecí spáru, a proto by měla být protiplamenná pojistka vybavena menším otvorem [3]. Zhášecí spára je funkcí zápalné energie. Nižší iniciační energie 0,001 mJ odpovídá menší spáře 0,01 cm, zatímco vysoká iniciační energie 10 mJ vyžaduje větší spáru o velikosti 1 cm [24].

Vodík má nejužší experimentální bezpečnou spáru (MESG) 0,08 mm [4], která zabraňuje šíření premixovaného plamene z pláště složeného ze dvou polokulových částí spárou mezi přírubami těchto polokoulí. Vzhledem k rozdílům v experimentálním uspořádání (vysoké deflagrační tlaky mezi polokoulími při zkouškách MESG) je MESG vždy kratší než zhášecí spára. Nejmenší uváděná vzdálenost pro zhášení vodíku činí 0,076 mm [25].

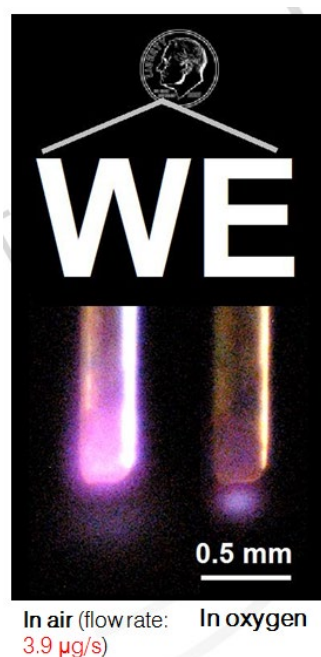
Někdy se zhášecí vzdálenost uvádí jako minimální průměr potrubí, kterým může projít premixovaný plamen. Zhášecí vzdálenost vodíku, metanu a propanu činí 0,51 mm, 2,3 mm, resp. 1,78 mm [26]. Technická zpráva ISO/TR 15916 uvádí, že zhášecí spára vodíku na vzduchu (NTP) činí 0,64 mm [6]. Pro „zhášení“ vodíkových plamenů existuje další limit. Jedná se o mezní hodnotu odfouknutí, která odpovídá dosaženému průtoku, po jehož překročení dojde k odfouknutí plamene od trysky [3].

#### 4.13 Mikroplameny

Hmotnostní průtok mikroplamenů se pohybuje v řádu  $10^{-9}$  kg/s (1  $\mu$ g/s). Jedná se o plameny s malými rychlostmi proudění podzvukového laminárního průtoku z trhlín [3]. Obávaným

scénářem je malá netěsnost vodíkového systému, která by se mohla vznítit a hořet nezjištěna po dlouhou dobu. Takový požár může: způsobit degradaci okolních materiálů, poškodit ochranný systém, znamenat zdroj zapálení nebo zapálit jakýkoli únik vodíku, který se může vyskytovat v jeho blízkosti [27]. Technická informační zpráva SAE J2579 (2009) uvádí, že lokální únik vodíku z typické kompresní armatury nemůže udržet plamen, pokud je hmotnostní průtok nižší než  $28 \mu\text{g/s}$  [28]. Nejmenší možný únik pro udržení plamene z miniaturní konfigurace hořáku činí  $5 \mu\text{g/s}$  [31].

Snímky difúzních vodíkových mikroplamenů v blízkosti mezí zhášení jsou uvedeny na obrázku 15 (vlevo na vzduchu, vpravo v kyslíku) [29]. Proudění vodíku bylo nasměřováno dolů. Pro představu o skutečné velikosti plamenů je slovo „WE“ z americké mince vyobrazeno ve stejném měřítku jako plameny. Hořákem byla subkutánní trubička z nerezové oceli o vnitřním průměru  $0,15 \text{ mm}$  a vnějším průměru  $0,30 \text{ mm}$ . Plameny a případné žhnutí hrotu hořáku nebyly viditelné ani v zatemněné laboratoři, a proto byly detekovány pomocí termočlánku. Doba závěrky fotoaparátu použitého k pořízení snímků byla  $30 \text{ s}$ . Bylo zjištěno, že vztlak je pro vodíkové mikroplameny nevýznamný [30].



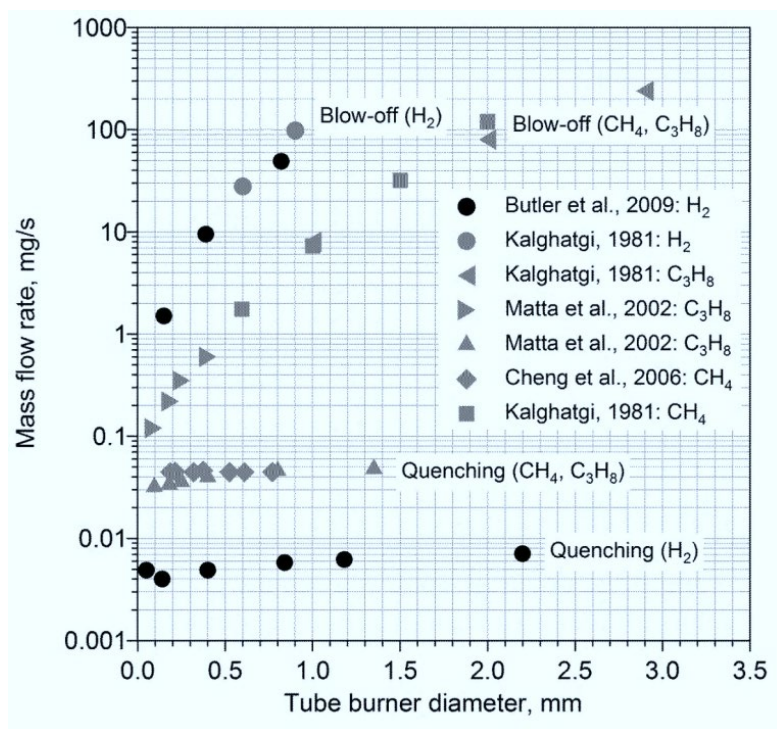
Obrázek 15. Snímky vodíkových difúzních mikroplamenů v blízkosti mezí zhášení

V blízkosti mezí zhášení měly tyto plameny průtok vodíku  $3,9 \mu\text{g/s}$  ve vzduchu a  $2,1 \mu\text{g/s}$  v kyslíku [29]. Za předpokladu úplného spálení a na základě nižší výhřevnosti vodíku  $119,9 \text{ kJ/g}$  činily související rychlosti uvolňování tepla  $0,46 \text{ W}$  (ve vzduchu) a  $0,25 \text{ W}$  (v kyslíku). Jedná se o nejslabší samovolně se udržující stálé plameny, jaké kdy byly pozorovány. Úniky vodíku podporují spalování při průtocích mnohem nižších než úniky jiných plynných paliv [3].

#### 4.14 Limity zhášení a odfuku

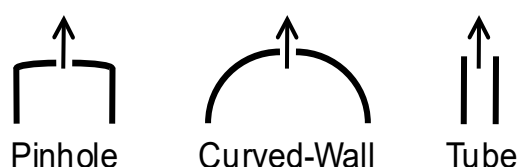
Obecně existuje omezený rozsah průtoků, pro které lze na hořáku vytvořit plamen [31]. Průtok nižší, než je tento rozsah, se nazývá průtokem *mezi zhášení*. Ke zhášení dochází, když jsou tepelné ztráty příliš vysoké na to, aby udržely hoření. Naproti tomu *mezní hodnota odfuku* označuje okamžik, kdy průtok dosáhl úrovně, za kterou dojde k odfouknutí plamene od hořáku. Limity zhášení a odfuku omezují průtok, který může podpořit spalování [3].

Kalghatgi změřil mezní hodnoty zhášení a odfuku různých plynů, včetně propanu, metanu a vodíku, na trubkových hořácích [32], Matta a kol. [33], Butler a kol. [27], Cheng a kol. [34] (výsledky měření jsou uvedeny na [obrázku 16](#)). Plamen nemůže existovat, pokud je jeho předpokládaná délka menší než naměřená odstupová vzdálenost (tj. vzdálenost mezi povrchem pevného tělesa a polohou nejvyšší teploty plamene při pevné hodnotě) [33]. Odstupovou vzdálenost lze přibližně vyjádřit jako polovinu zhášecí vzdálenosti stechiometrického premixovaného plamene. Výše uvedené experimenty ověřily tuto metodu zjišťování zhášecího průtoky vytvořením plamene nad subkutánní trubičkou z nerezové oceli a snižováním průtoky paliva až do jeho zhasnutí. Tyto studie ukázaly, že meze odfuku vodíku jsou vyšší než limity metanu a propanu. Pro danou velikost netěsnosti existuje rozmezí hmotnostních průtoků, kdy je vodík schopen udržet stabilní plamen, ale plamen metanu a propanu by byl odfouknut [3]. Jak vyplývá z [obrázku 16](#), meze odfuku se zvyšují s rostoucím vnitřním průměrem trubičky a průtoky při zhášení jsou na tomto průměru prakticky nezávislé. Limity spalování jsou u vodíku mnohem širší než u metanu a propanu. Limity pro zhášení a odfuk metanu a propanu jsou velmi podobné.



Obrázek 16. Limity zhášení a odfuku vodíku, metanu a propanu na trubkových hořácích

Butler a kol. zvažovali tři různé typy kruhových hořáků. [27]: dírkový hořák, dírkový hořák se zakřivenými stěnami a trubičkový hořák, jak je znázorněno na [obrázku 17](#).



Obrázek 17. Schéma kruhových hořáků použitých k měření limitů zhášení (šipky označují směr proudění vodíku)

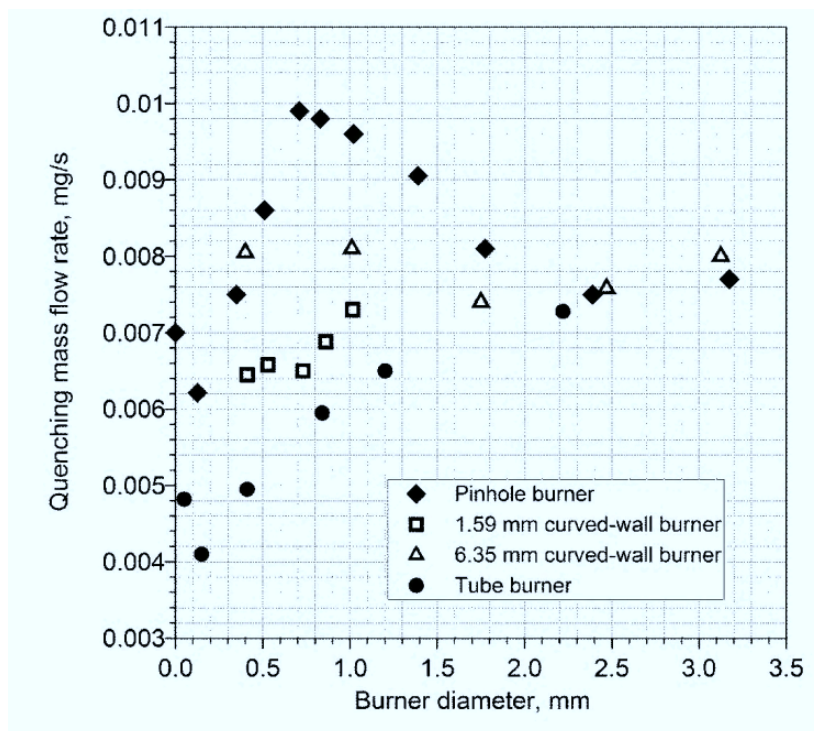
Průměr dírký se pohyboval od 0,008 do 3,18 mm. *Dírkové hořáky* byly v provedení trysek z nerezové oceli určené k proudovému rozprašování sprejů, horní část každého hořáku (kromě dvou nejmenších) je mírně zakřivená plocha s otvorem procházejícím její osou, dva nejmenší hořáky měly otvory v rovinných, nikoli zakřivených plochách. *Hořáky se zakřivenými stěnami* byly vyrobeny z trubiček z nerezové oceli o dvou vnějších průměrech, tj. 1,59 mm (otvory 0,41–1,02 mm) a 6,35 mm (otvory 0,41–3,12 mm), v nichž byl vyvrtán radiální otvor. *Trubičkové hořáky* byly vyrobeny z nerezových subkutánních trubiček o vnitřním průměru od 0,051 do 2,21 mm. Tyto hořáky se podobají mikrovstříkovačům, které mohou být v budoucnu použity v malých elektromechanických mikrogenerátorech energie [35].

Malé průtoky vyžadovaly speciální postupy měření průtoku [31]. Při zkouškách s kruhovými hořáky byl před hořáky instalován skleněný měřič mýdlových bublin. Průtoky při zhášení se měřily tak, že se nejprve vytvořil malý plamen a poté se průtok snižoval, dokud plamen nezhasl. Následně se do měřidla zavedla mýdlová bublina pro měření průtoku. Zkoušky provedené při různých teplotách hořáku, od pokojové teploty až po přibližně 200 °C, ukázaly, že průtok při zhášení je do značné míry nezávislý na teplotě hořáku za předpokladu, že nedochází ke kondenzaci [27]. Zkoušky byly prováděny také s různou vlhkostí okolního vzduchu a bylo zjištěno, že meze zhášení jsou obecně nezávislé na relativní vlhkosti vzduchu v rozmezí 46–90 % [27, 31].

Průtok vodíku na hranici odfuku byl měřen mýdlovým bublinoměrem [27]. Byl vytvořen stabilní plamen a poté se průtok zvyšoval, dokud se plamen nejprve neodpojil a poté neuhasl. Při zkouškách odfuku byly plameny zjišťovány vizuálně. Při zkouškách odfuku od větších hořáků byla vyžadována ochrana sluchu [3].

Obrázek 18 obsahuje mezní hodnoty zhášení vodíku u tří typů hořáků [27]. Jednoduchá teorie předpovídá, že zhášecí průtok je nezávislý na průměru hořáku při 0,008 mg/s. Obrázek 18 ukazuje, že analýza provedená Butlerem a kol. [27] přibližně předpovídá průměrný průtok při hašení vodíku, zejména při průměru hořáku větším než 1,5 mm. Je zřejmé, že u menších hořáků existují další mechanismy, které ovlivňují mezní hodnoty zhášení a které nejsou v jednoduchém modelu [27] zohledněny.

K rozdílům v mezních hodnotách zhášení u různých hořáků s kruhovými otvory přispívají tepelné ztráty. U hořáků s malým průměrem, jako jsou dírkové hořáky, jsou průtoky zhášecí průtoky nejvyšší, zatímco u trubičkových hořáků jsou hodnoty nejnižší. Hořáky se zakřivenými stěnami o průměru 6,35 mm se chovají podobně jako dírkové hořáky, zatímco hořáky se zakřivenými stěnami o průměru 1,59 mm se chovají spíše jako trubičkové hořáky, a proto mají hořáky se zakřivenými stěnami o průměru 6,35 mm vyšší průměrný zhášecí průtok než hořáky se zakřivenými stěnami o průměru 1,59 mm [3].

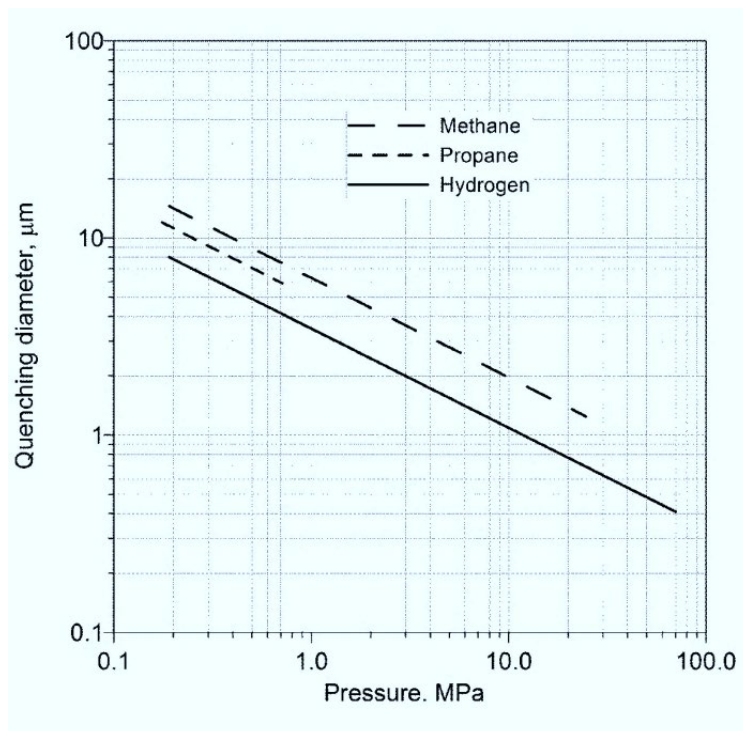


Obrázek 18. Meze zhášení v závislosti na vnitřním průměru hořáku a typu kruhového hořáku

Butler a kol [27] zkoumali vliv orientace hořáku (svislá, vodorovná, obrácená) na mezní hodnoty zhášení. Výsledky ukázaly, že rychlost zhášení u dírkových a trubičkových hořáků je téměř nezávislá na orientaci. Nejslabší byl obrácený plamen s průtokem vodíku 3,9  $\mu\text{g/s}$ . Bez jiného mechanismu než sálavých tepelných ztrát, které jsou u vodíkového plamene nízké, se jedná o nejslabší dosud pozorovaný plamen [27]. Při těchto pokusech bylo zjištěno, že hořák je teplejší při zkouškách v jiné než vertikální poloze. Pokud hořák neovlivňuje teplotu a mezní hodnota zhášení je nezávislá na orientaci, pak musí být proudové pole konstantní i při měnící se orientaci [3].

Zhášení závisí také na tlaku (obrázek 19). Každá čára na obrázku 19 začíná u minimálního tlaku proti proudu pro přiškrcený průtok a končí u maximálního tlaku předpokládaného ve vozidlech s vodíkovým pohonem. Tento graf předpovídá, že při daném skladovacím tlaku je vodík náchylný k úniku s plamenem při menších průměrech otvorů než metan nebo propan. Kromě toho se při skladovacím tlaku 69 MPa předpokládá, že plamen dokáže udržet i otvor s průměrem pouhých 0,4  $\mu\text{m}$ .



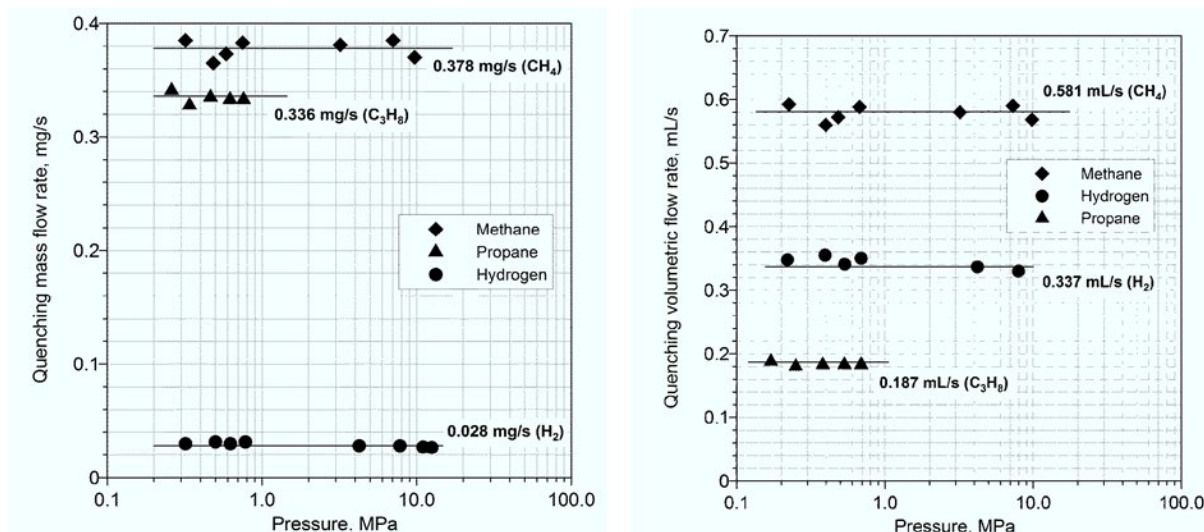


Obrázek 19. Průměr zhášení jako funkce absolutního tlaku před proudem za předpokladu izentropického přiškrceného proudění [27].

#### 4.15 Netěsnost armatur

U plynů skladovaných pod vysokým tlakem se zpravidla používají lisované spoje [31]. Tento typ spojů představuje spolehlivou metodu, která umožňuje snadné rozebrání a upevnění. Výhodou použití lisovaných spojů v porovnání se se závitovými spoji je absence teflonové pásky, která je u závitových spojů nutná k zabránění úniku. Pokaždé, když je závitová spojka rozebrána, musí být před dalším použitím vyčištěna a převinuta.

Obrázek 20 (levý graf) ukazuje naměřené průtoky vznícení vodíku, metanu a propanu u netěsného spoje ve svislé orientaci [27]. Minimální průtok nutný pro trvalé zapálení je vyneseno v závislosti na tlaku. U každého paliva jsou měření při zvýšeném tlaku spojena se zvýšením torzního momentu působícího na spoj. Horní mez tlaku propanu je nižší než u ostatních plynů, protože tlak par propanu při 21 °C činí 0,76 MPa. Butler a kol [27] přepočítali naměřené hmotnostní průtoky zapálení na obrázku 20 (vlevo) na objemové průtoky pomocí naměřené aktuální teploty a tlaku v laboratoři. Výsledné objemové průtoky jsou vyneseny do grafu na obrázku 20 (graf vpravo) v závislosti na tlaku před proudem. V rámci experimentálních nejistot jsou minimální hmotnostní a objemové průtoky paliva nezávislé na tlaku. Propan vyžaduje k zapálení nejnižší objemový průtok, zatímco metan nejvyšší. Objemové průtoky vodíku, metanu a propanu činí 0,337, 0,581, resp. 0,187 ml/s. Přestože vodík má nejnižší hmotnostní průtok potřebný k udržení mikroplamenů z armatur, propan má nejnižší objemový průtok potřebný k udržení mikroplamenů z armatur [3].



Obrázek 20. Mezní hmotnostní zhášecí průtok (vlevo [27]) a objemový zhášecí průtok (vpravo [31]) jako funkce tlaku před proudem při svislé orientaci armatur.

## 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 přívodním tlaku je výrazně vyšší než objemový průtok metanu a propanu [36]. Vodík má nejnížší 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 nejnížší 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 8. 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 9.

Tabulka 9. Srovnání indexů hořlavosti a výbušnosti vodíku a jiných paliv [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	<u>Petrol vapour</u>
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
<u>Detonability</u> 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. difuzním 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<sub>2</sub>), methylbromidu (CH<sub>3</sub>Br) a trifluormethylbromidu (CF<sub>3</sub>Br) pro různá paliva hořící na vzduchu je uvedeno v **tabulce 10** (v objemových procentech).

Tabulka 10. 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 <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> Br	N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Br	CF <sub>3</sub> Br
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 přídavného 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 zhasení vodíku nejnáročnější ze všech testovaných paliv a vyžadují větší množství inhibitoru. Methylbromid je při hašení difuzního plamene vodíku na vzduchu v porovnání s trifluormethylbromidem účinnější. Práce Creitze [38] lze považovat spíše za srovnávací studii účinnosti zhasení při použití vybraných inhibitorů u různých paliv než za kvantitativní doporučení koncentrací inhibitorů pro zhasení 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](http://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](http://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](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. Zuetzel, 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). Předvídaní 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 sympozia *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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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.