



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 3

Skladování vodíku

ÚROVEŇ I

Hasič

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

Toto téma je k dispozici také na úrovních I–III.

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 představuje různé možnosti skladování vodíku – stlačený, zkapalněný a v pevných materiálech, jakož i nebezpečí a bezpečnostní otázky s nimi spojené. Konkrétně je vysvětleno katastrofální protržení nádoby a online nástroje, které lze využít.

Projekt HyResponse je všeobecně uznáván, protože zde prezentované materiály staví na původní sérii přednášek HyResponse.

Klíčová slova

Skladování vodíku, stlačený vodík, skladovací nádoba, zkapalněný vodík, materiály pro skladování vodíku, prevence proti protržení, netěsnost bez protržení

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. Možnosti skladování vodíku.....	6
4. Skladování plynného vodíku.....	8
4.1 Typy skladovacích nádob cGH ₂	8
4.2 Skladování vodíku na palubě dopravních prostředků.....	9
4.3 Zařízení pro uvolnění přetlaku.....	10
5. Důsledky katastrofického selhání vysokotlakého zásobníku vodíku (tlakové vlny, ohnivé koule, projektily).....	10
5.1 Potenciální nebezpečí a bezpečnostní otázky spojené s cGH ₂ : shrnutí.....	10
6. Zabezpečení pozvolným únikem bez protržení.....	11
6.1 Nový trend z roku 2020.....	11
7. Využití e-Laboratoře.....	12
Literatura a odkazy.....	13

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 se obvykle ukládá a přepravuje dvěma způsoby: v podobě stlačeného vodíkového plynu, nebo v podobě kryogenní kapaliny. Vodík se nejčastěji skladuje v kovových nebo kompozitních lahvích/nádržích různých velikostí a objemů. Někdy je lze spojit do svazku nebo umístit do přepravního koše. Vzhledem k malé velikosti molekul je vodík na rozdíl od jiných běžných plynů při stejném tlaku náchylný k unikání přes některé materiály, trhliny nebo špatně provedené spoje skladovacích nádrží. Ačkoli vodík obecně nekoroduje a nereaguje s materiály používanými na skladovací nádoby, za určitých teplotních a tlakových podmínek může difundovat do kovové mřížky a způsobit jev známý jako „vodíková křehkost“. V případě požáru může navíc dojít k degradaci kompozitních materiálů použitých na skladovací nádoby a k narušení její izolace. V nejhorším případě může dojít ke katastrofickému protržení nádoby, což vyvolá tlakovou vlnu následovanou ohnivou koulí a odletujícími projektily/střepinami. Z tohoto důvodu musí být zařízení pro skladování vodíku zkonstruováno a udržováno na základě přísných bezpečnostních norem, aby byla zajištěna neporušenost skladovací nádoby.

Tato přednáška obsahuje přehled možností skladování vodíku a zabývá se také hlavními bezpečnostními a technickými otázkami, které jsou s nimi spojeny. Pojednává též o tématech interakce vodíku s různými typy materiálů a permeace vodíku, která jsou mimořádně důležitá pro technologie jeho skladování. Je třeba zmínit, že téma skladování vodíku je rozsáhlé, a proto je tato přednáška zaměřena především na systémy skladování tlakového, zkapalněného a pevného vodíku, přičemž pozornost je věnována především vysokotlaké technologii skladování, protože je nejrozšířenější. Jevy, jako jsou nezapálené úniky, požáry a výbuchy, budou probírány v dalších přednáškách.

3. Možnosti skladování vodíku

Skladování vodíku je základní technologií pro celou škálu aplikací palivových článků a vodíku (FCH), od vozidel až po stacionární a přenosnou energetiku [1]. Univerzální řešení pro skladování vodíku neexistuje. Místo toho je třeba pečlivě vybrat vhodné řešení, které bude vyhovovat požadavkům konkrétního systému. Například u FC osobních vozidel jsou důležitými faktory prostor a hmotnost, zatímco u FC vysokozdvížných vozíků a v námořních aplikacích může být vyšší hmotnost žádoucí vlastností. Ve vesmírných aplikacích využívá NASA kapalný vodík již řadu let [2].

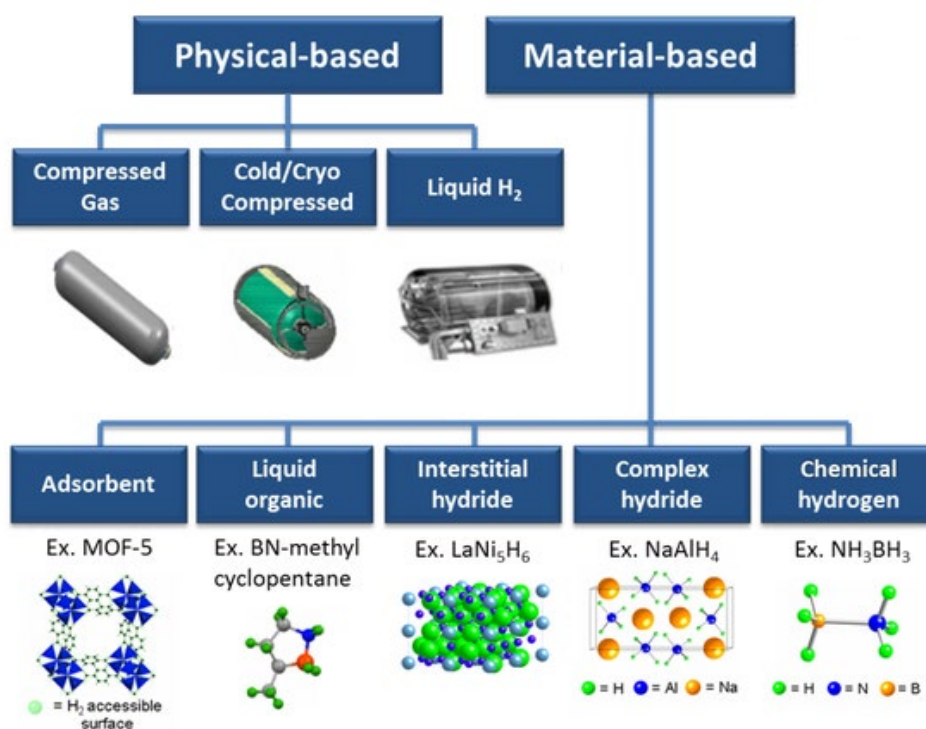
Vodík je nejlehčí plyn s nízkou normální hustotou 0,09 g/l (při teplotě 288 K a tlaku 1 bar). Jak vyplývá z [tabulky 1](#), má velmi vysokou energetickou hodnotu na jednotku hmotnosti (přibližně třikrát vyšší než benzín). Vzhledem k nízké hustotě má však vodík velmi nízkou energetickou hodnotu na jednotku objemu (asi čtyřikrát nižší než benzín). Skladování vodíku, zejména v rámci omezení velikosti a hmotnosti vozidla, proto představuje náročnou problematiku [3]. Probíhá výzkum zaměřený na vývoj bezpečné, spolehlivé, kompaktní, lehké a nákladově efektivní technologie skladování vodíku.

Volumetrická a gravimetrická kapacita (hustota) jsou dva pojmy, které se často používají při popisu přístupu ke skladování plynů. V případě vodíku jsou se výzkumy zaměřují na zvýšení obou kapacit, tj. je žádoucí zvýšit volumetrickou i gravimetrickou kapacitu ¹. Jak ukazuje [tabulka 1](#), v 1 kg vodíku je více energie než v 1 kg benzínu. Je však také zřejmé, že stejná hmotnost vodíku zaujímá větší objem. Vodík není za běžných teplot kapalný, a proto je pro jeho uskladnění v množství postačujícím pro určitý dojezd vozidla (nad 500 km) nutné buď jeho stlačení na velmi vysoký tlak (například na 700 bar pro automobilové aplikace), nebo jeho výrazné ochlazení do kapalného stavu. Tyto extrémní tlaky a teploty představují bezpečnostní rizika pro použité materiály a pro případ ztráty ochranné obálky.

¹ Gravimetrická kapacita určuje hmotnost skladovací nádrže potřebné k uskladnění daného množství H₂

Tabulka 1. Hmotnostní a objemová energetická hodnota vodíku a dalších obvyklých paliv [4]

	Vodík	Zemní plyn	Benzín
Energetická hodnota na jednotku hmotnosti	2,8krát více než benzín	~1,2krát více než benzín	43 MJ/kg
Energetická hodnota na jednotku objemu	4krát méně než benzín	1,5krát méně než benzín	120 MJ/galon



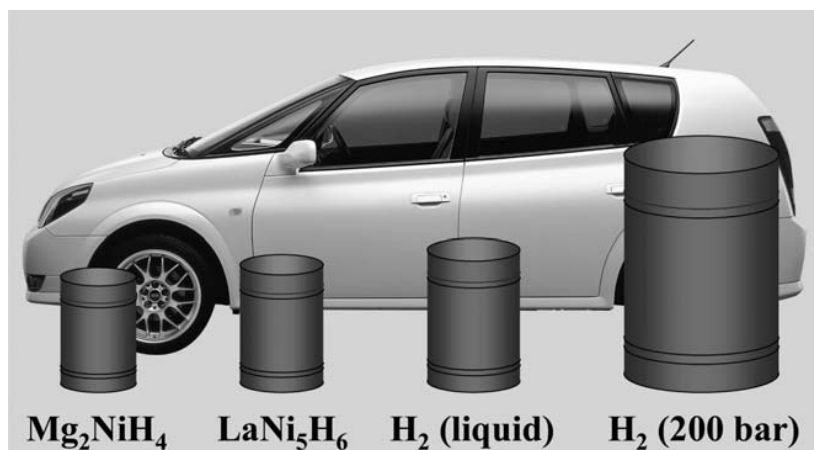
Zdroj: Ministerstvo energetiky USA (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

Obrázek 1. Přehled technologií skladování vodíku

Vodík lze skladovat *fyzicky* jako stlačený plyn, (cGH₂) nebo jako kryogenní kapalinu (LH₂). Systémy skladování plynného vodíku obvykle vyžadují nádoby na stlačený plyn, tj. nádrže (odolávající tlaku až 700 bar). Skladování vodíku v kapalném stavu vyžaduje extrémně nízké teploty, protože jeho bod varu při tlaku 1 atm činí $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. LH₂ se běžně používá pro velkoobjemové skladování a přepravu vodíku (viz přednáška „Úvod do aplikací FCH a vodíkové bezpečnosti“). Vodík se může ukládat také v *materiálech*: na povrchu pevných látek

(adsorpcí), nebo uvnitř pevných látek (absorpcí) [1]. Přehled možností skladování vodíku je uveden na obrázku 1.

Obrázek 2 z odkazů [5, 6] znázorňuje objemové hustoty dosažené nebo očekávané při různých možnostech skladování v dopravních prostředcích. Americké ministerstvo energetiky stanovilo ve svém výzkumném programu [7] cílové hodnoty pro každý z parametrů, takže výzkum může být přerušeno, pokud se ukáže, že některého z cílů nelze dosáhnout.



Zdroj: Risø Energy Report 3, 2004.

Obrázek 2. Objem 4 kg vodíku uloženého různými způsoby v poměru k velikosti dopravního prostředku.

4. Skladování plynného vodíku

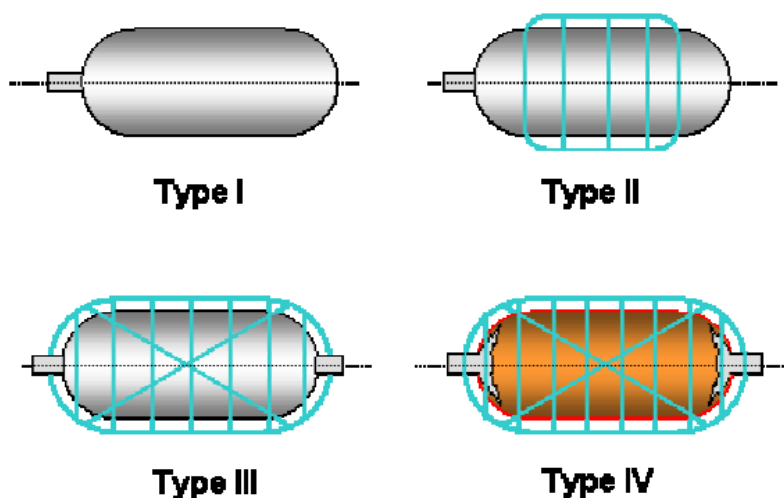
V současné době se vodík nejčastěji skladuje jako stlačený plyn v kovových a kompozitních tlakových lahvích pod různým tlakem. Jak jsme uvedli v předchozích přednáškách, mnoho FC aplikací využívá vodík při vyšším tlaku.

4.1 Typy skladovacích nádob cGH_2

Vzhledem k řadě jedinečných vlastností vodíku (viz přednášku „Vlastnosti vodíku z hlediska bezpečnosti“) by měl být vodík kompatibilní s materiály, z nichž jsou vyrobeny stěny skladovacích zásobníků. Pro přepravu a skladování vodíku byly vyvinuty a používají se čtyři typy nádob:

- Typ I: bezešvá kovová nádoba.
- Typ II: bezešvá kovová nádoba s obručovitě ovinutým obalem z vláknitopryskyřičného kompozitu.
- Typ III: kovová vložka plně obalená vláknitopryskyřičným kompozitem.
- Typ IV: polymerní vložka plně obalená vláknitopryskyřičným kompozitem.

V roce 2014 byl vyroben první prototyp zásobníku typu V. Jedná se o celokompozitovou nádobu bez vložky [8]. Schematické znázornění typů nádob používaných na cGH₂ je uvedeno na obrázku 3.



Zdroj: Barthelemy, 2009 [10].

Obrázek 3. Typy vodíkových zásobníků používaných ke skladování stlačeného plynného vodíku

Mezi příklady skladovacích nádob, které se používají ve stacionárních aplikacích, patří: svazek nebo koš s lahvemi, pevné trubkové svazky nebo trubkový návěs používaný k rozvozu vodíku do čerpacích stanic (obrázek 4).



Zdroj: Fotobanka společnosti AirLiquide

Obrázek 4. Příklady zásobníků vodíku obvyklých ve stacionárních aplikacích:
(a) pevný svazek lahví, (b) koš lahví.

4.2 Skladování vodíku na palubě dopravních prostředků

Jak již bylo zmíněno, nejvhodnějšími nádobami pro skladování vodíku ve vozidlech jsou nádoby typu III a IV. Tyto technologie se běžně používají i pro skladování jiných plynů (např. zemního plynu nebo vzduchu), ale hlavním rozdílem v případě vodíku je potřeba mnohem



vyššího tlaku: 35–70 MPa v porovnání 20 MPa v případě zemního plynu. Systémy pro skladování vodíku instalované v dopravních prostředcích by měly plnit následující funkce:

- příjem vodíku při (opětovném) čerpání paliva,
- zadržení vodíku do doby, než bude potřeba,
- uvolňování vodíku do systému FC k pohonu vozidla.

Dnešní lehká osobní vozidla s palivovými články (FCV) zpravidla skladují až 6 kg vodíku, který je potřebný k zajištění dojezdu v rozmezí 400–500 km [4]. Podobně jako u autobusů na CNG je i u autobusů na vodík tento uložen na střeše v několika nádržích. Palivový článek je obvykle umístěn v zadním motorovém prostoru autobusu. Na palubě autobusu FC může být uloženo až 50 kg vodíku.

4.3 Zařízení pro uvolnění přetlaku

Hlavním bezpečnostním prvkem systémů pro skladování vodíku (v automobilových i stacionárních aplikacích) jsou *zařízení pro uvolnění přetlaku (PRD)*, jejichž definice je následující: zařízení pro uvolnění přetlaku je bezpečnostní zařízení, které chrání před poruchou skladovací nádoby tím, že uvolní část nebo celý obsah nádrže v případě vysokých teplot, vysokých tlaků nebo jejich kombinace [9]. V případě požáru zajišťuje *tepelně aktivované zařízení pro uvolnění přetlaku (TPRD)* řízené uvolnění plynného vodíku GH_2 z vysokotlakého zásobníku, dříve než dojde k oslabení jeho stěn vlivem vysokých teplot, což vede ke *katastrofálnímu protržení zásobníku*. TPRD uvolní veškerý obsah zásobníku. Neuzavírají se a neumožňují opětovné natlakování nádoby.

5. Důsledky katastrofického selhání vysokotlakého zásobníku vodíku (tlakové vlny, ohnivé koule, projektily)

Co se stane, když se TRPD při požáru neaktivuje? Studie provedené v Southwest Research Institute v USA [10, 11] prokázaly, že dojde ke katastrofickému protržení nádrže.

5.1 Potenciální nebezpečí a bezpečnostní otázky spojené s cGH_2 : shrnutí

Mezi potenciální nebezpečí spojená se skladováním stlačeného plynného vodíku na palubě se řadí:

- Obtížná identifikace uvolňování vodíku, protože plyn je bez barvy, chuti a zápachu. Do vodíku nelze přidávat odoranty.
- Vodík může způsobit *křehnutí* kovů. To může mít za následek snížení pevnosti materiálu a následně prasknutí zásobníku, a únik vodíku.

- Dlouhodobé hromadění vodíku v uzavřených prostorech, jako jsou garáže nebo mechanické dílny, prostory pro cestující ve vozidlech. V důsledku vytěsnění vzduchu vodíkem může dojít k *udušení*.
- Vznik hořlavých směsí vodíku a kyslíku nebo vodíku a vzduchu. Nasátí hořlavé směsi do ventilačního systému budovy může vést k deflagraci nebo dokonce k detonaci.
- Vysokotlaké vodíkové proudy mohou proniknout holou kůží [12].
- Přetlak a impuls mohou způsobit poškození ušních bubíneků, prasknutí nádrže, odletování úlomků, roztržení skleněných tabulí atd.
- *Jev tlakové špičky* může vést ke zhroucení garáže během jediné sekundy (bude popsán v následujících přednáškách).
- Vodík lze snadno zapálit, protože jeho MIE je 0,017 mJ (což je 10krát méně než u jiných paliv). Uvolněný vodík může zapálit i jiskra z elektrostatického výboje.
- Když hoří čistý vodík, jeho plameny jsou na denním světle neviditelné.
- Vodík hoří rychle a nevytváří kouř.
- Vnější požár, teplo nebo tepelné záření mohou způsobit mechanické protržení nádrže v důsledku tepelného rozkladu polymerních a kompozitních materiálů. Současná hodnota požární odolnosti (veřejně dostupná) je až 12 minut, než může dojít ke katastrofickému selhání.
- V případě poruchy TPRD je možný i nejhorší scénář: protržení (tj. porucha s katastrofálními následky) vodíkového zásobníku, při kterém vznikne ohnivá koule, tlaková vlna a hořící projektily.

6. Zabezpečení pozvolným únikem bez protržení

Kompozitní nádoby pro skladování vysokotlakého vodíku v dopravních prostředcích jsou vyráběny a používají se v silniční, železniční, námořní a letecké dopravě v mnoha zemích po celém světě. Nejslabším místem kompozitních nádob je jejich reakce na oheň. Například při lokálním požáru nemusí být proces TPRD iniciován, jak ukázaly například nehody vozidel na stlačený zemní plyn v USA. Kromě toho by proces TPRD mohl být zablokován před požárem při nehodě apod. Tyto potenciální nedostatky vodíkového bezpečnostního inženýrství se mohou stát kritickými pro ochranu životů a majetku kvůli ničivým následkům protržení nádrže, tj. tlakové vlně, ohnivé kouli a projektilům.

6.1 Nový trend z roku 2020

V posledních 10 letech představovaly velké kompozitní tlakové nádrže s ochranným obalem praktické řešení pro začlenění systému skladování vodíku do stávající konstrukce vozidel vyvinuté především pro spalovací motory. S rychlým rozšířením BEV po celém světě mají

výrobci vozidel potřebu sdílet shodnou konstrukci vozidel a hledat nové možnosti konstrukce skladovacích systémů s vyhovujícími nádržemi. Začlenění obou energetických systémů do jedné karoserie by umožnila úspory z rozsahu, zjednodušila a zkrátila technické a výrobní procesy a umožnila flexibilní výrobu, která by mohla tlumit výkyvy poptávky, aniž by se snížila očekávání zákazníků ohledně prostoru, výkonu, bezpečnosti nebo nákladů. Výrobci automobilů tak na jedné straně zdůvodňují nové tvary tím, že mohou používat stejnou platformu pro vozidla BEV a FCEV (obrázek 5). Jedná se o nádrže „krabicového“ tvaru. Na druhou stranu zvyšují dojezd vozidel využitím ztraceného prostoru.



Obrázek 5. Nový trend pro integraci a tvar tlakových skladovacích systémů

7. Využití e-Laboratoře

V přednášce 1 byla představena e-Laboratoř pro vodíkovou bezpečnost. Řada nástrojů, které obsahuje, je užitečná zejména v aplikacích souvisejících se skladováním vodíku. Patří mezi ně výpočet dynamiky poklesu tlaku ve skladovací nádrži, doby do protržení nádrže a korelace požárních koulí.

Literatura a odkazy

1. DoE. Skladování vodíku (2015). K dispozici na adrese: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [přístup k datu 06.11.2020].
2. NASA. Shrnutí: vesmírné aplikace vodíkových a palivových článků. K dispozici na adrese: http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html [přístup k datu 06.11.2020].
3. Úvod do problematiky vodíku pro stavební úřady, Ministerstvo energetiky USA, Washington DC. K dispozici na adrese: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [přístup k datu 06.11.2020].
4. 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].
5. Energetická zpráva Risø 3: Vodík a jeho konkurenti (2004). Editoři: Larsen, H, Feidenhans, R a Petersen, LS. Národní laboratoř Risø. ISBN 87-550-3349-0.
6. Zuettel, A (2013). Vodík: výroba, skladování, aplikace a bezpečnost. H2FC Evropská technická škola vodíkových a palivových článků. 23.–27. září 2013, Kréta, Řecko.
7. Cíle DoE pro palubní systémy skladování vodíku v lehkých užitkových vozidlech (2009). Zveřejněno na webových stránkách DOE/EERE. K dispozici na adrese: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets_onboard_hydro_storage.pdf [přístup k datu 06.11.2020].
8. Mafeld, A. (2015). CPV: Regionální trendy na světovém trhu. JEC Asia: Fórum o kompozitních tlakových nádobách. Singapur, 22. října 2015.
9. Sunderland, P (2010a). Vozidla s vodíkovým pohonem a bezpečnostní předpisy v USA. Výukové materiály 8. konference ISCARW, Belfast, Spojené království, červen 2010.
10. Zalosh, R (2007). Tlakové vlny a ohnivé koule vznikající při protržení vodíkové palivové nádrže během požáru. Sborník příspěvků z 5. semináře o nebezpečí požáru a výbuchu, Edinburgh, Spojené království, 23.–27. dubna 2007, s. 2154–2161.
11. Weyandt, N (2006). Požár vozidla s vyvoláním katastrofálního selhání vodíkové tlakové lahve v typickém vozidle SUV, Výzkumný ústav požárů motorových vozidel. Zpráva. Prosinec 2006. K dispozici na adrese: www.mvfri.org [přístup k datu 06.11.2020].
12. Hammer, W (1989). Řízení a technologie bezpečnosti práce, 4. vydání, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, kapitola 19.