



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 3

Skladování vodíku

ÚROVEŇ IV

Důstojník specialista

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň **Důstojník specialista** 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 se zabývá různými možnostmi skladování vodíku – stlačený, zkapalněný a v pevných materiálech, jakož i nebezpečím a bezpečnostními otázkami s nimi spojenými. Velká pozornost byla věnována nejběžnějšímu způsobu skladování vodíku ve vysokotlakých zásobnících. Byly zváženy různé typy zásobníků vodíku a jejich hlavní součásti. Podrobně pojednává o tématech důležitých pro členy zásahových jednotek, jako jsou důsledky katastrofického protržení nádob a požární odolnost zásobníků vodíku. Tato přednáška se zabývá také tématem nejmodernější technologie „úniku bez protržení“.

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: Specialista.....	5
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Specialista.....	5
1.3 Předchozí učení: Specialista.....	5
2. Úvod a cíle.....	5
3. Možnosti skladování vodíku.....	6
4. Skladování plynného vodíku.....	8
4.1 Typy skladovacích nádob cGH ₂	9
4.2 Skladování vodíku na palubě dopravních prostředků.....	12
4.3 Zařízení pro uvolnění přetlaku.....	15
4.4 Testování nádrží cGH ₂	18
5. Skladování zkapalněného vodíku.....	24
6. Skladování vodíku v pevném skupenství.....	26
7. Důsledky katastrofického selhání vysokotlakého zásobníku vodíku (tlakové vlny, ohnivé koule, projektily).....	27
7.1 Stupeň požární odolnosti vodíkových nádrží.....	28
7.2 Bezpečnostní strategie pro inherentně bezpečnější vysokotlaké skladování vodíku.....	29
7.3 Potenciální nebezpečí a bezpečnostní otázky spojené s cGH ₂ : shrnutí.....	30
8. Zabezpečení pozvolným únikem bez protržení.....	31
9. Nové technologie skladování.....	33
9.1 Náklady na skladování.....	34
9.2 Objem úložiště, objem dle plochy a modularita.....	34
9.3 Nový trend z roku 2020.....	35
10. Využití e-Laboratoře.....	37
10.1 Dynamika poklesu tlaku vodíku ve skladovací nádrži.....	37
10.1.1 Adiabatický model.....	38
10.1.2 Izotermický model.....	38
10.2 Korelace velikosti ohnivé koule.....	40
Literatura a odkazy.....	41

1. Cílové publikum

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň Důstojník specialista a vyšší. Přednášky jsou k dispozici také na úrovních I– III: Hasič, Velitel posádky a Důstojník specialista.

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 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.

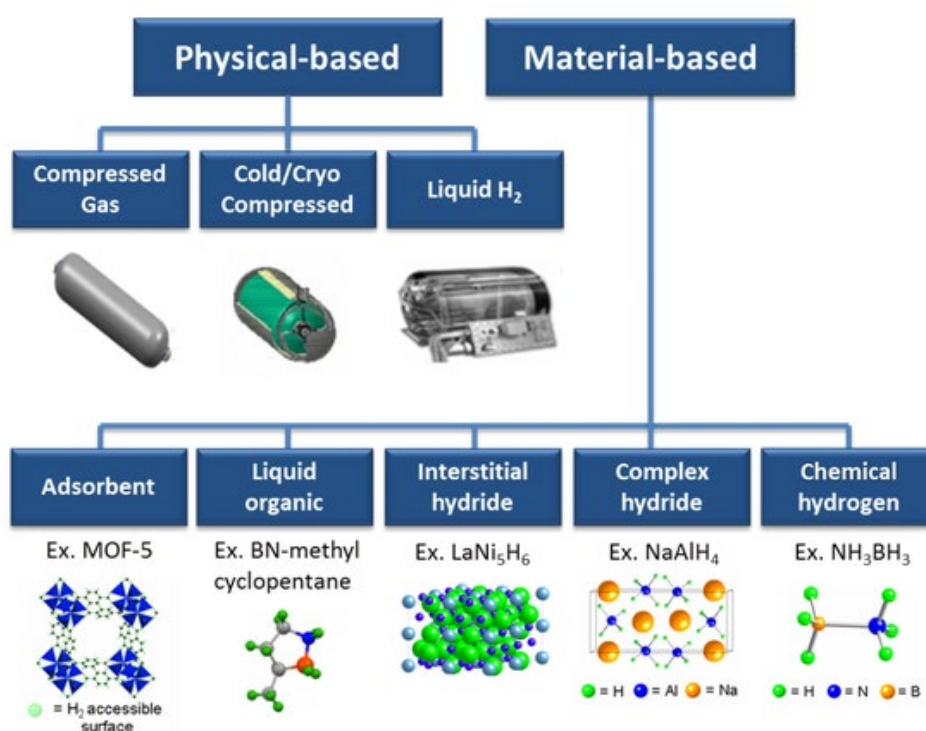
Volumetrická a gravimetrická kapacita (hustota) jsou dva pojmy, které se často používají při popisu přístupu ke skladování plynů. V případě vodíku se výzkumy zaměřují na zvýšení obou kapacit, tj. je žádoucí zvýšit volumetrickou i gravimetrickou kapacitu¹. Jak ukazuje [tabulka 1](#), v 1 kg vodíku je 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.

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

	Vodík	Zemní plyn	Benzín
--	-------	------------	--------

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

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

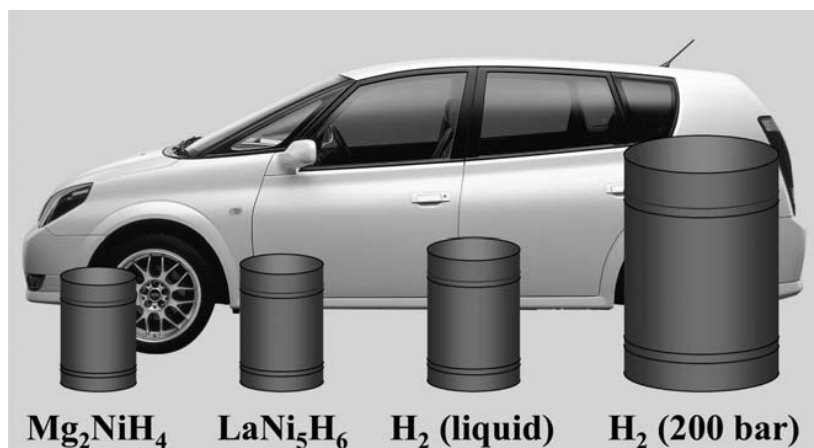


Zdroj: Ministerstvo energetiky USA (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

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 přednášku „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. Kromě toho proces stlačování vodíku zvyšuje jeho objemovou hustotu. Vodík pro průmyslové nebo laboratorní použití se obvykle stlačuje na tlak 15–20 MPa (150–200 bar). V dopravních prostředcích s vodíkovým pohonem se vodík pod tlakem 35–70 MPa skladuje v palubních nádržích. Na vodíkových čerpacích stanicích je plynný vodík postupně stlačován (až na 100 MPa) a skladován v zásobnících. Jako příklad lze uvést tři různé úrovně tlaku na čerpací stanici se skladováním plynů: skladování pod nízkým tlakem (v „doutníkových“ nádržích, $p = 4,5$ MPa), skladování pod středním tlakem (ve svazku lahví, $p = 20$ – 50 MPa) a skladování pod vysokým tlakem (v kompozitních lahvích, $p = 70$ – 100 MPa). Hlavní obavy týkající se cGH_2 jsou následující:

- velké množství energie potřebné ke kompresi,
- namáhání materiálů zásobníků způsobené opakovaným střídáním nízkých a vysokých tlaků,
- bezpečnostní problémy související s používáním tak vysokých tlaků v nádobách,
- vysoké hmotnosti a dodatečné náklady na konstrukci takových nádob.

Je třeba zvážit i další otázky, jako jsou propouštění vodíku a křehkost. Nádoby používané pro skladování cGH_2 proto musí být vyrobeny z odolných materiálů a musí odolat vysokým

tlakům, aniž by došlo ke ztrátě jejich jímací schopnosti. Konstrukce a výroba, přeprava a používání nádob vhodných pro skladování vodíku pod tlakem jsou regulovány vládními orgány. Konstrukce zásobníků vodíku (a také materiály, ze kterých jsou vyrobeny) by měla splňovat požadavky norem RCS vypracovaných organizacemi ISO, CGA, ASME a dalšími (podrobnější informace o příslušných normách RCS jsou k dispozici v přednášce „Zákony, předpisy a normy pro členy zásahových jednotek“).

Následující definice je velmi užitečná:

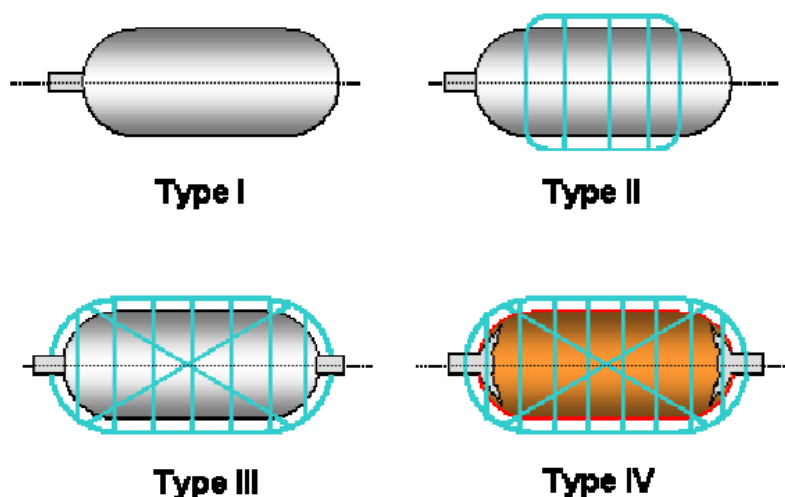
Jmenovitý pracovní tlak (NWP) je manometrický tlak, který je charakteristický pro obvyklý provoz systému. U nádrží s cGH₂ se NWP rozumí ustálený tlak stlačeného plynu ve zcela naplněné nádobě při jednotné teplotě 15 °C [8]. Vodík se v dopravních prostředcích s vodíkovým pohonem skladuje zpravidla při NWP 35 MPa nebo 70 MPa, přičemž maximální plnicí tlak činí 125 % NWP (43,8 MPa, resp. 87,5 MPa). Vodík se nejčastěji dává pod tlakem až 125 % NWP. Za běžného procesu (opětovného) doplňování paliva může tlak uvnitř zásobníku stoupnout až o 25 % nad hodnotu NWP, protože adiabatická komprese plynu způsobuje ohřev uvnitř zásobníků. Jakmile se nádoba po naplnění ochladí, tlak klesne. Podle výše uvedené definice se ustálený tlak systému rovná NWP, když je v zásobníku teplota 15 °C.

4.1 Typy skladovacích nádob cGH₂

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 [9]. 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

Tlak, při kterém bude vodík skladován, ovlivňuje především tloušťku stěn zásobníku, velikost/hmotnost zásobníků, výběr materiálů a náklady. Ke konstrukci a výrobě vodíkových zásobníků se obvykle používají tři typy materiálů: kovy (hliník nebo ocel), polymery (vysokohustotní polyethylen nebo polyamid) a uhlíková vlákna impregnovaná termosetovými nebo termoplastickými pryskyřicemi. Kovy by neměly propouštět vodík ani podléhat vodíkové křehkosti, zejména pokud mají během své životnosti procházet mnoha tlakovými/teplotními cykly. Vodíkové nádrže jsou navrženy na minimální tlak při protržení, přičemž minimální tloušťka stěny je dána pevností kovu v tahu [9] nebo pouze pevností kompozitu v případě nádrží typu IV, kde vložka není nosná. Přestože se konstrukce vodíkových nádrží v posledních letech zkvalitnila, zejména díky použití lehkých materiálů, jako jsou polymery a hliník, problémy s velkým objemem a velkou hmotností stále přetrvávají. Například hmotnost vodíku uloženého v kovové láhvi představuje pouze asi 1 % její celkové hmotnosti [11].

Nádoby typu I jsou bezešvé nádoby vyrobené z oceli nebo hliníku. Jsou velmi těžké a mají silné stěny. Nádrže typu I jsou určeny pro tlak nejvýše 25 MPa. Nádrže typu I se používají ve vozidlech na stlačený zemní plyn (CNG) a lze je považovat za relativně levnou možnost skladování pro některé stacionární aplikace. Nádrže typu II jsou bezešvé kovové nádoby s obručovitě ovinutým obalem z vláknitopryskyřičného materiálu. Jsou také velmi těžké a vydrží tlak až 45–80 MPa. Tyto nádrže lze použít jako vysokotlaké zásobníky na vodíkových čerpacích stanicích. Jejich cena je konkurenceschopná díky relativně nízkému počtu použitých vláken (obrázek 3). Nádrže I a typu II nejsou vhodné k použití v automobilovém průmyslu z důvodu velké hmotnosti a rozměrů.

Nádrže typu III a IV jsou obvykle lehčí a mají tenčí stěny než nádrže typu I a II. Nádrže typu III s NWP 35 MPa mají bezešvé nebo svařované hliníkové vložky, plně obalené kompozitem z vláknité pryskyřice. Použité materiály jsou méně ovlivněny vodíkovou křehkostí. Nádrže

typu IV s NWP 70 MPa jsou vyrobeny z nekovových (tj. plastových) vložek, na které navazuje vnější nosná vrstva z kompozitních vláken a pryskyřice. K dispozici je také kovové šroubení k instalaci uzavíracích ventilů a tepelně aktivovaného zařízení pro uvolnění přetlaku (TPRD). Vláknem obepínající polymerní vložku zajišťuje potřebnou pevnost pro zadržení vodíku pod tlakem, zatímco vložka působí především jako bariéra proti jeho pronikání [11]. Minimální poměry tlaku při protržení u kompozitních obalů s různými vlákny, tj. minimální skutečný tlak při roztržení nádrže dělený jejím nominálním pracovním tlakem (NWP), by neměly být menší než hodnoty uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2 Minimální tlakové poměry při protržení různých typů vodíkových nádob

Construction		Container type			
		Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
All metal		2,25			
Over-wrap	Glass		2,4	3,4	3,5
	Aramid		2,25	2,9	3,0
	Carbon		2,25	2,25	2,25
	Hybrid		(1)		

Explanatory note:

(1) For container designs using hybrid reinforcement, i.e. two or more different structural fibre types, consideration shall be given to the load share between the different fibres based on the different elastic moduli of the fibres. The calculated stress ratios for each individual structural fibre type shall conform to the specified values. Verification of the stress ratios may also be performed using strain gauges. The minimum burst pressure ratio shall be chosen such that the calculated stress in the structural fibres at the minimum burst pressure ratio times nominal working pressure divided by the calculated stress in the structural fibre at nominal working pressure meets the stress ratio requirements for the fibres used.

V průběhu revize GTR č. 13 fáze 2 [32] bylo rozhodnuto snížit minimální tlak při protržení z 225 % na 200 % jmenovitého pracovního tlaku (NWP). Za zmínku stojí, že autor proti tomuto snížení argumentoval ve výboru [33]. Minimální tlak při protržení na úrovni 2násobku NWP odpovídá pouze 160 % maximálního provozního tlaku očekávaného za provozu.

Tyto lahve jsou sice lehčí než lahve s celokovovou vložkou, ale jsou dražší. Nevýhodou nádrží typu IV je možnost prostupu vodíku přes polymerní vložku. V současné době se tyto typy nádrží přednostně používají v automobilovém průmyslu (vysokozdvížené vozíky, osobní vozidla, autobusy atd.).

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:

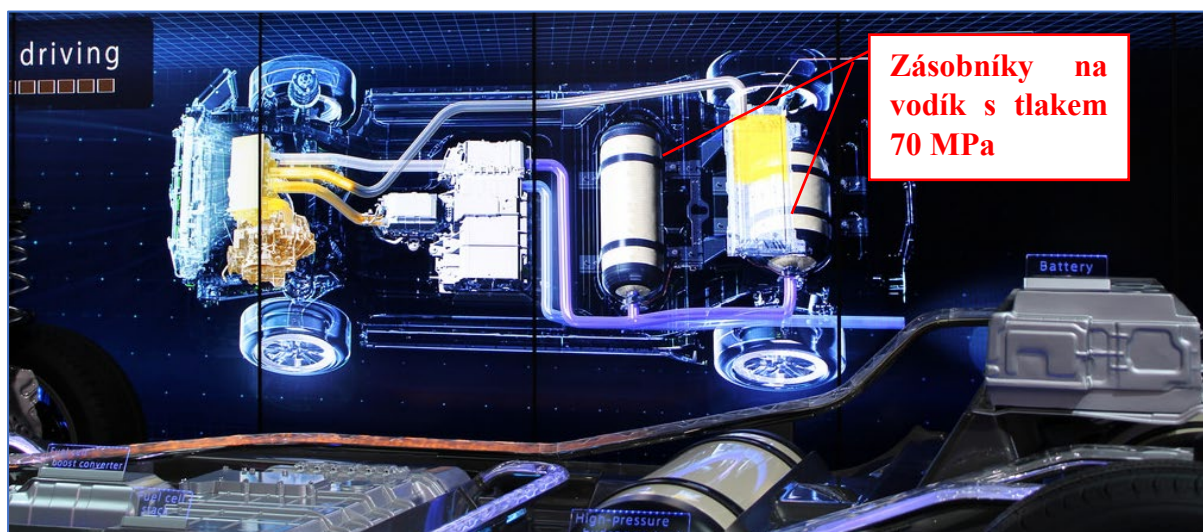
(a) pevný svazek lahví, (b) koš lahví.

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.

V současné době používají FC vozidla nádrže, které uchovávají cGH₂. Palubní skladování LH₂ není v současné době ve vozidlech komerčně příliš rozšířené [4]. Zavádění LH₂ do automobilových aplikací se vyvíjí jako špičková technologie. Palubní vodíkový systém obvykle obsahuje: jednu nebo několik zásobních nádrží cGH₂, tankovací nádobu a vodíkové palivové potrubí. Nádrže bývají zpravidla umístěny v zadní části vozidla. Každá nádrž je vybavena vlastním zařízením TPRD. V případě požáru se ze zařízení TPRD uvolňuje vodík buď jednotlivě, nebo mohou být zařízení TPRD směřována do jediného ventilačního místa. Směr uvolňování vodíku ze zařízení TPRD je svisle dolů nebo pod mírným úhlem, pokud je automobil v normální poloze se čtyřmi koly na zemi [4, 8]. Vodíkové palivové potrubí obsahuje vodík s mnohem nižším tlakem (od okolního tlaku do přibližně 0,7 MPa) než v nádržích. Vedení jsou vyrobena z nerezové oceli, která je s vodíkem kompatibilní. Příklad vozidla FC Toyota Mirai a jeho zásobníků na vodík (70 MPa) je na obrázku 5. Další podrobnosti o tomto voze najdete na adrese: <http://www.toyota.com/mirai/fcv.html>



(a)



(b)

Zdroj: Obrázky Google, zdarma.

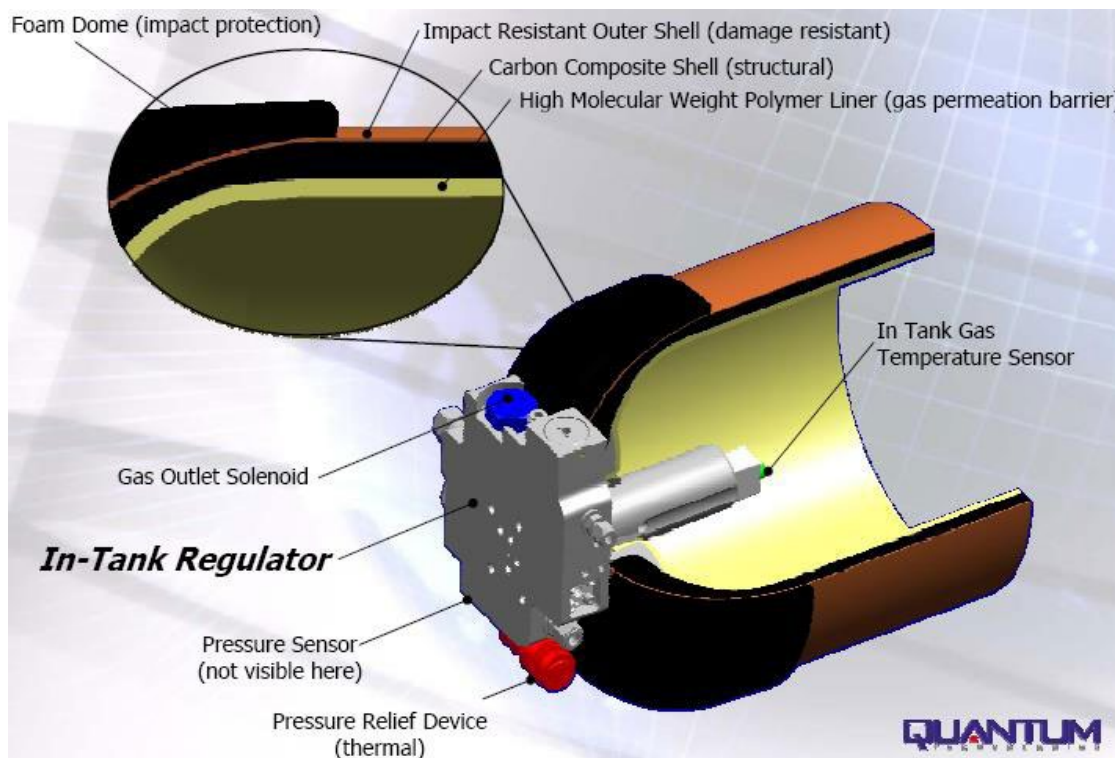
Obrázek 5. (a) Hlavní součásti vozidla Toyota Mirai FC a (b) jeho zásobník vodíku.

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 s vodíkovým pohonem může být uloženo až 50 kg vodíku. Zásobníky na vodík vyrábějí nejen výrobci automobilů jako Toyota nebo Honda, ale také společnosti jako Lincoln Composites, Plastic Omnium, Dynatek Industries, Quantum Technologies a další.

Průřez nádrží typu IV vyráběných společností Quantum Technologies je znázorněn na obrázku 6. Nádrž je vybavena:

- nárazuvzdornou pěnovou kopulí, která je lehká, pohlcuje energii a je cenově konkurenceschopná;
- nárazuvzdorným vnějším pláštěm, který je neprůstřelný a poskytuje nádrži odolnost proti proříznutí/oděru,

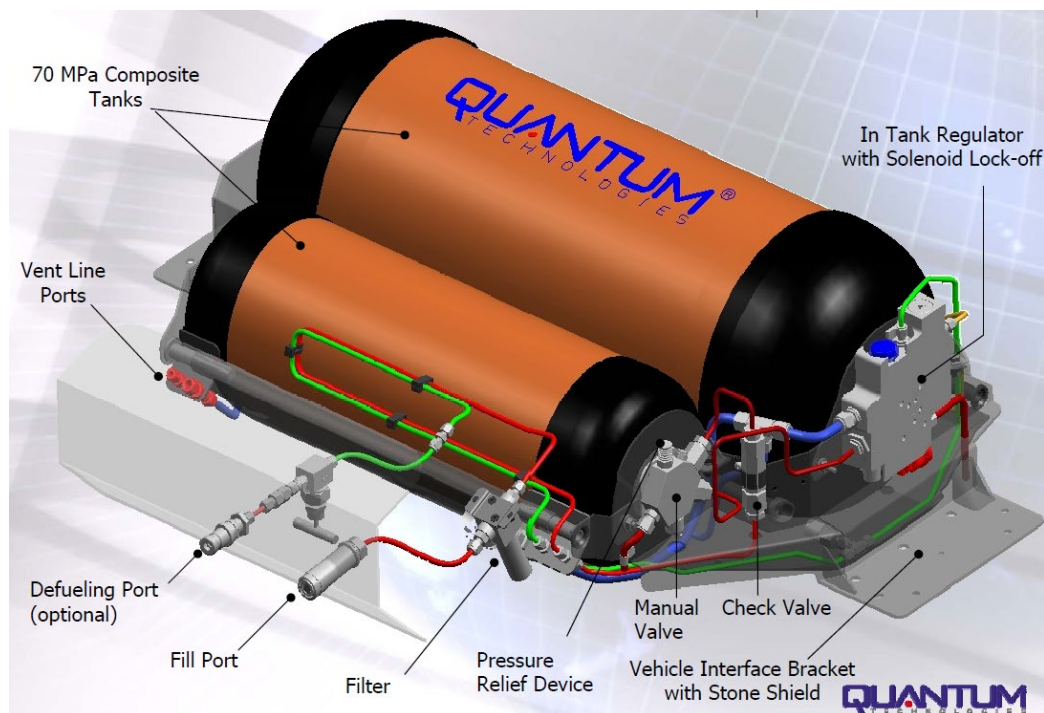
- skořepinou z plastu vyztuženého uhlíkovými vlákny (CFRP), která je lehká, odolná proti korozi, únavě, průhybům a relaxaci,
- polymerní vložkou, která je lehká, odolná proti korozi a slouží jako bariéra proti průniku.



Zdroj: Warner, 2005 [12]

Obrázek 6. Průřez stěnou vodíkové nádrže Quantum s integrovanými systémy pro skladování paliva

Celkový pohled na kompozitní nádrže Quantum Technologies 70 MPa s klíčovými bezpečnostními a komunikačními prvky je znázorněn na obrázku 7. Tyto nádrže jsou velmi robustní a mnohem pevnější než nádrže na benzín, které mohou být vyrobeny z plastu.



Zdroj: Warner, 2005 [12]

Obrázek 7. Nádrž na stlačený plynný vodík typu IV od společnosti Quantum Technologies

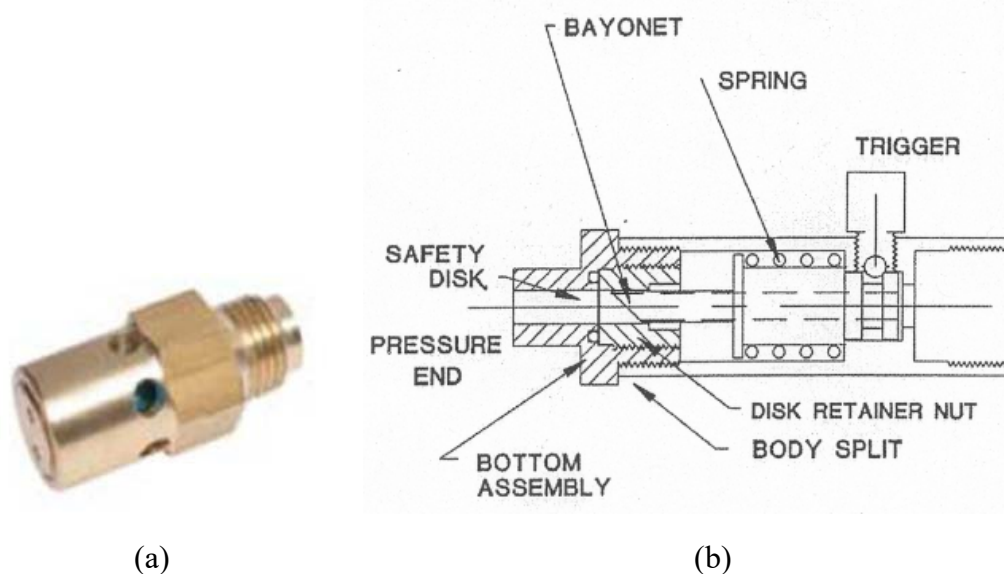
Hlavním problémem nádrží typu IV je prostup vodíku polymerní vložkou. Podle nařízení EU by rychlost prostupu vodíku (při teplotě 20 °C) u FC vozidel neměla překročit 6 Nml/hod/L, aby se zabránilo vzniku hořlavého složení v nejhorsím věrohodném scénáři soukromé garáže s rychlostí větrání 0,03 výměny vzduchu za hodinu (ACH) [13]. O pronikání vodíku podrobněji projednávají další části této přednášky. Pronikání vodíku polymerní vložkou může vést k jeho hromadění v prostoru mezi vložkou a CFRP a vzniku „puchýře“. To může způsobit částečné nebo úplné zhroucení vložky, pokud tlak nahromaděného vodíku převyší vnitřní tlak ve vložce (např. při odtakování nádrže). Proto je pro řešení tohoto problému velmi potřebný vývoj specializovaných polymerních materiálů.

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 [14]. 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.

Očekává se, že zásobníky a nádoby, které byly vystaveny požáru, budou vyřazeny z provozu a znehodnoceny [8]. Zařízení PRD jsou zkonstruována v souladu s předpisy a normami. Zařízení PRD by měla být vyráběna, montována, provozována, udržována, kontrolována a opravována v souladu s právními předpisy a pravidly místních jurisdikcí [15]. Podle nařízení Evropské komise (EU) č. 406/2010 musí být palubní zásobník vodíku vybaven zařízeními PRD/TPRD [13].

Zařízení PRD jsou navržena tak, aby se otevřela, když tlak nebo teplota dosáhnou určité meze. Zařízení TPRD se otevřou, pokud je teplota vyšší než 108–110 °C. Vodíkové nádrže by měly být chráněny neuzavíratelnými TPRD (povšimněte si, že vozidla na CNG jsou obvykle vybavena uzavíratelnými PRD). Na trhu je k dispozici mnoho typů zařízení PRD. Mezi nejběžnější patří tavná kovová zátka, skleněná baňka nebo bajonet (obrázek 8). Tavná kovová zátka uvnitř PRD se při teplotách vyšších než 110 °C roztaví, otevře a vypustí celý obsah nádrže. Skleněná baňka v zařízení PRD (obrázek 8a) je dutá a obsahuje kapalinu. Po zahřátí se baňka rozbije; uvolní se tak talířový ventil, který se posune doleva. Tím se otevře těsnicí O-kroužek a plyn se vypustí radiálními otvory. Bajonetové zařízení PRD (obrázek 8b) se po dosažení spouštěcí teploty (cca 124 °C) roztaví a umožní pohyb kuličkového ložiska a uvolnění pružiny, která bajonetem prorazí bezpečnostní disk. Obsah zásobníků se uvolňuje přes dutý bajonet.



Obrázek 8. Skleněná baňka (a) a bajonetový (b) typ PRD.

Bez zařízení PRD může dojít k přehřátí zásobníku, což může vést k jeho katastrofickému selhání, uvolnění hořlavého plynu a velkého množství mechanické energie uložené v důsledku komprese. „I bez chemické energie způsobené hořlavostí plynu může mechanické uvolnění tlaku způsobit, že se nádrž rozlomí, prorazí ochranný kryt karoserie vozidla a odletí do velké vzdálenosti. Při použití zařízení PRD může řízené uvolňování po krátkou dobu (než se sníží tlak v nádrži) vést k intenzivnímu plameni, ale celkové riziko se pravděpodobně sníží“ [16].

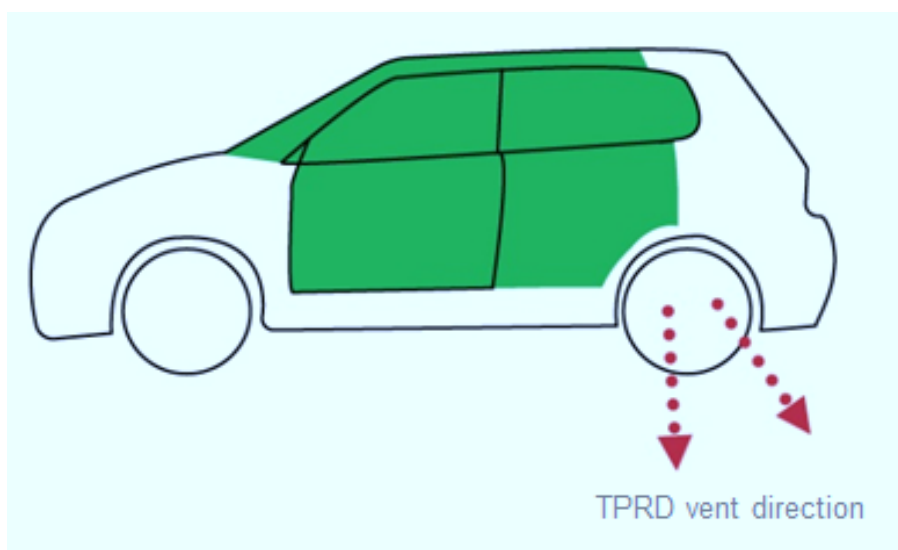
Bohužel, i když jsou zařízení PRD namontována, mohou v různých režimech selhat: buď předčasnou aktivací, nesprávným odvodu, nebo tím, že se neaktivují vůbec – což je nejnebezpečnější scénář. Důvody selhání zařízení PRD bývají různé. Zařízení PRD se mohou zablokovat nečistotami, kameny nebo ledem, a proto v případě potřeby nezasáhnou. Mohou být zkorodovaná nebo jinak poškozená, takže uvolňují tlak, i když by neměla. Videozáznamy, které Southwest Research Institute pořídil během testů, kdy se zařízení PRD neotevřela u zásobníků CNG a u zásobníků vodíku, naleznete zde: <http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html>

Podle Globálních technických předpisů (GTR) pro vozidla na vodíkové palivo (2013) nesmí být zařízení PRD „opětovně uzavíratelné a musí být tepelně aktivované. Musí být montované přímo do otvoru zásobníku nebo alespoň jednoho zásobníku v sestavě zásobníků nebo do otvoru ventilu zabudovaného do zásobníku tak, aby vypouštěl vodík do atmosférického vývodu, který vede ven z vozidla. Zařízení PRD nesmí být odpojitelné od jím chráněného obalu z důvodu běžného provozu nebo poruchy jiné součásti“ [8].

Podle požadavků GTR [8] nesmí být vypouštění plynného vodíku z PRD směřováno:

- na nekryté elektrické svorky, nekryté elektrické spínače nebo jiné zdroje zapálení,
- do prostorů pro cestující nebo zavazadlových prostorů, nebo směrem k těmto prostorům,
- do veškerých krytů kol vozidla nebo směrem na tyto kryty,
- k jakékoli součásti třídy 0,
- dopředu od vozidla, nebo vodorovně od zádi nebo boků vozidla [8].

Směr uvolňování vodíku ze zařízení TPRD je vyznačen na obrázku 9 [4].



Obrázek 9. Možné směry uvolňování vodíku v případě aktivace zařízení TPRD ve vozidle s vodíkovým pohonem

4.4 Testování nádrží cGH₂

Všechny typy nádob pro skladování cGH₂ by měly být navrženy, vyrobeny, testovány a udržovány v souladu s příslušnými předpisy a normami. Testování materiálů a způsobů skladování se provádí na národní a mezinárodní úrovni (GTR). Příklady některých typů testů skladování vodíku [4, 8]:

- *Ohňový test.* Nádrž by se měla odvětrat přes opětovně neuzavíratelné zařízení TPRD a současně se zkouší, zda nádrž neselže, je-li vystavena působení ohně po dobu 20 minut. Podmínky tohoto testu budou podrobně rozebrány v této přednášce.
- *Hydrostatická zkouška protržení.* Tlak, při kterém se nádrž protrhne, je obvykle vyšší než 2,25násobek pracovního tlaku.
- *Cyklická zkouška okolním tlakem.* Vodíkové nádrže nesmí selhat před dosažením 11 250 plnicích cyklů (což představuje 15letou životnost nádrže při použití v těžkých nákladních vozidlech).
- *Penetrační test.* Nádrž se nesmí protrhnout, jestliže její stěnou zcela pronikne průbojná střela nebo nárazový projektil o průměru 7,62 mm nebo větším.
- *Zkouška těsnosti před porušením.* Účelem této zkoušky je zjištění bodu, při kterém dojde k selhání nádrže netěsností nebo se překročí počet plnicích cyklů (11 250).

Cílem všech zkoušek je zajistit, aby se nádrže v krizové situaci vypustily a neprotrhly [4].

Podívejme se podrobněji na *ohňový test*, protože ten má pro zasahující jednotky velký význam. Vybrané RCS relevantní pro ohňový test jsou uvedeny v tabulce 3.

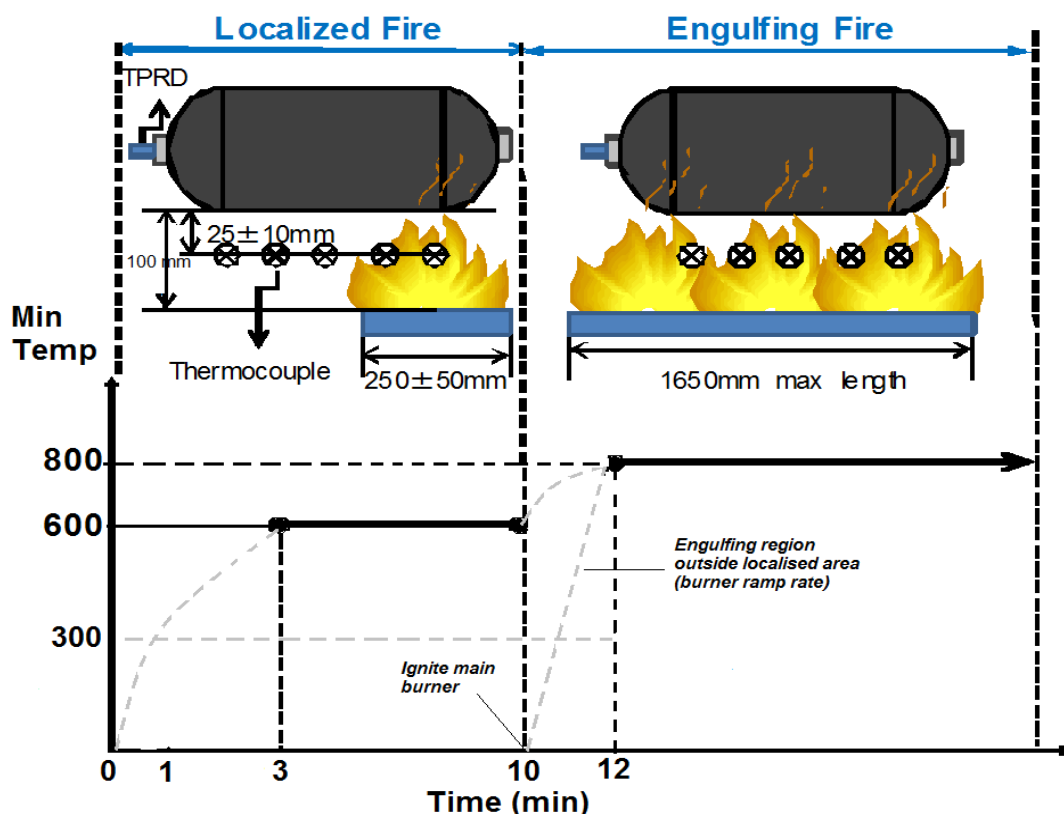
Tabulka 3. Vybrané RCS použitelné pro ohňový test vysokotlakých zásobníků vodíku [36].

RCS	Název	Země	Rok
SAE J2578	Obecná bezpečnost vozidel s palivovými články	USA	2002 Znovu zveřejněno 2009
SAE J2579	Palivové systémy ve vozidlech na palivové články a jiných vozidlech s vodíkovým pohonem	USA	2008 Znovu zveřejněno 2009
JARI S001	Technická norma pro zásobníky palivových zařízení pro vozidla na stlačený vodík	Japonsko	2004
ISO 15869	Plynný vodík a vodíkové směsi – palivové nádrže pro pozemní vozidla (technická specifikace)	Mezinárodní	2009

Nařízení EU 406/2010	Prováděcí nařízení ES 79/2009 o schvalování typu vozidel na vodíkový pohon	EU	2010
GTR 2013	Globální technický předpis (GTR) o vozidlech na vodík a palivové články. (ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41).	Mezinárodní	2013

Nejnovější verze předpisu GTR [8] vyžaduje, aby byl zásobník vodíku vybaven zařízením TPRD, zpětným ventilem, uzavíracím ventilem a dalšími bezpečnostními prvky, včetně odvodušňovacího potrubí a krytu (krytů) odvodušňovacího potrubí a potřebného stínění připevněného přímo k zásobníku (např. tepelné fólie a kryty/bariéry nad zařízením TPRD). Vodíkový zásobník se natlakuje na NWP a je vystaven plamenům, a to po dobu 10 minut při lokalizovaném požáru (tj. když je plamenům vystavena pouze část zásobníku) a poté přechází do fáze zachvacujícího požáru. Vysokotlaký zásobník se musí řízeně odvodušňnit přes zařízení TPRD (na tlak nižší než 1 MPa), aniž by došlo k jeho protržení. Vznikne-li potřeba vyprázdnit obsah vodíkové nádrže, vypustí zařízení PRD plyn z vozidla směrem k zemi a pravděpodobně na krátkou dobu vytvoří prudký vodíkový plamen. Systémy nádrží obvykle uvolňují vodík (tzv. proces „poklesu tlaku“) během několika minut [4, 8].

Postupy při ohňovém testu (v lokalizované oblasti i zachvacujícím požárem) jsou znázorněny na obrázku 10. Další podrobnosti o zkušebních podmínkách a protokolech jsou uvedeny v tabulkách 3–6.



Obrázek 10. Průběh ohňového testu v čase [41].

V tabulce 5 je podrobně popsáno, jak by měla být vodíková nádrž umístěna pro fázi zachvacujícího požáru při ohňovém testu v závislosti na její velikosti a počtu zařízení TPRD.

- Zásobník může být rovněž vystaven zachvacujícímu požáru (bez lokalizované fáze), pokud k němu nejsou připojeny žádné stínící prvky. Seznam činností a nastavených teplot pro oblasti testu lokalizovaným/zachvacujícím ohněm je uveden v tabulce 6. Souhrn podmínek pro zkoušku zachvacujícím ohněm je uveden v tabulce 7. Uspořádání zkoušky ohněm musí být zaznamenáno dostatečně podrobně, aby byly teplotní podmínky zkoušeného předmětu reprodukovatelné. Teploty termočlánků (TC) a tlak v nádobě se zaznamenávají v průběhu zkoušky v intervalech každých 10 s / 30 s nebo kratších. Jakékoli nedodržení stanovených minimálních nebo maximálních teplot vede k neplatnosti výsledků zkoušky. Rovněž jakékoli selhání nebo nesrovnalost zdroje ohně by měly výsledky zkoušky znehodnotit. Výsledky zkoušky obsahují tyto údaje:
- dobu, která uplynula od zapálení požáru do zahájení odvětrávání přes zařízení TPRD,
- maximální tlak a dobu vypouštění do dosažení tlaku nižšího než 1 MPa / 0,7 MPa,
- GTR bohužel nenařizuje ohňový test u nádrží bez zařízení TPRD. Ten by přitom mohl poskytnout cenné informace pro *hodnocení požární odolnosti* nádrží.

Tabulka 4. Souhrn podmínek pro zkoušku, která byla zahájena jako lokalizovaný požár, GTR [8]

Zkušební metoda	Metoda 1, obecná instalační zkouška (bez ochranných zařízení, pouze tepelné stínění) Metoda 2 pro specifickou instalaci ve vozidle (obsahuje i ochranná zařízení a další součásti vozidla)
Tlak v nádobě	100 % jmenovitého pracovního tlaku (NWP)
Médium v nádobě	Stlačený vodík / stlačený vzduch lze použít, pokud je to v některých regionech/zemích dovoleno
Vzdálenost nádoby od zdroje ohně	100 mm
Zdroj ohně	Hořáky na LPG nastavené tak, aby vytvářely jednotnou minimální teplotu
Délka zdroje požáru	1,65 m
Počet a umístění termočlánků (TC)	Minimálně 5 TC pokrývajících délku nádrže do max. 1,65 m. Nejméně 2 TC se nacházejí v lokalizované oblasti a nejméně 3 TC jsou rovnoměrně rozmístěny ve vzdálenosti ne větší než 0,5 m od sebe ve zbývajících oblastech
Umístění TC	25 ± 10 mm od vnějšího povrchu nádrže podél její podélné osy
Další TC	V místě snímače zařízení TPRD nebo na libovolném jiném místě
Ochranné štíty proti proudění vzduchu	Pro zajištění rovnoměrného ohřevu
Délka a šířka lokalizovaného požáru	250 ± 50 mm a šířka zahrnuje celý průměr nádrže
Oblast lokalizovaného požáru	Oblast nejvzdálenější od zařízení TPRD – všeobecná instalace (metoda 1)
	Měla by být určena nejzranitelnější oblast pro instalaci do konkrétního vozidla (metoda 2). Tato oblast, nejvzdálenější od zařízení TPRD, umístěná přímo nad zdrojem požáru
T_{min} termočlánků v lokalizované oblasti	600 °C – od 3 do 10 minut expozice ohni.
Začátek zachvacujícího požáru	Hlavní hořák se zapálí po 10 minutách zkoušky a zdroj ohně se prodlouží na 1,65 m. Po 12 minutách expozice by se teplota měla zvýšit nejméně na 800 °C

T_{min} termočlánků v oblasti zachvacujícího požáru	800 °C – od doby 12 minut do uvolnění vodíku prostřednictvím zařízení TPRD
Délka trvání zkoušky	Zkouška trvá do okamžiku, kdy se ze systému vypustí médium prostřednictvím zařízení TPRD a tlak poklesne na méně než 1 MPa. Vypouštění musí probíhat kontinuálně (bez přerušení) a skladovací systém se nesmí protrhnout. Nesmí dojít k doplňkovému odpouštění formou úniku (do kterého se nezapočítává odpouštění teplotou ovládaným přetlakovým zařízením), který vytváří plamen delší než 0,5 m nad obvod působícího plamene.

Tabulka 5. Poloha nádrže nad ohněm [8]

Délka nádrže	Počet zařízení TPRD	Poloha nádrže
≤1,65 m	1	Vodorovně, uprostřed nad zdrojem ohně
>1,65 m	1 zařízení PRD na jednom konci nádrže	Vodorovně, nad zdrojem ohně, který začíná na opačném konci nádrže
>1,65 m	>1 zařízení PRD po celé délce nádrže	Horizontální, uprostřed nad zdrojem požáru, jehož střed se nachází uprostřed mezi těmi zařízeními PRD, která jsou od sebe vzdálena nejvíce horizontálně vzdálena

Tabulka 6. Protokoly pro ohňový test, jak je uvedeno v GTR [8]

	Oblast lokalizovaného požáru	Časové období, min	Požární oblast (mimo oblast lokalizovaného požáru)
Činnost T _{min} T _{max}	Zažehnutí hořáků Neuvedeno <900 °C	0–1 - -	Hořáky mimo činnost Neuvedeno Neuvedeno
Činnost T _{min} T _{max}	Zvýšení teploty a stabilizace plamene pro zahájení expozice lokalizovanému požáru >300 °C <900 °C	1–3 - -	Hořáky mimo činnost Neuvedeno Neuvedeno
Činnost T _{min} T _{max}	Pokračování lokalizovaného požáru 1minutový klouzavý průměr 600 °C 1minutový klouzavý průměr <900 °C	3–10	Hořáky mimo činnost Neuvedeno Neuvedeno

Činnost T_{min} T_{max}	Zvýšení teploty 1minutový klouzavý průměr >600 °C 1minutový klouzavý průměr <1 100 °C	10–11	Zažehnutí hlavního hořáku po dosažení 10 minut Neuvedeno Neuvedeno
Činnost T_{min} T_{max}	Zvýšení teploty a stabilizace plamene pro začátek expozice pohlcujícím požáru 1minutový klouzavý průměr >600 °C 1minutový klouzavý průměr <1 100 °C	11–12	Zvýšení teploty a stabilizace plamene pro začátek expozice pohlcujícím požáru > 300 °C <1 100 °C
Činnost T_{min} T_{max}	Vystavení pohlcujícím požáru pokračuje 1minutový klouzavý průměr 800 °C 1minutový klouzavý průměr <1100 °C	12 – konec zkoušky	Vystavení pohlcujícím požáru pokračuje 1minutový klouzavý průměr >800 °C 1minutový klouzavý průměr <1100 °C

Tabulka 7. Shrnutí podmínek pro zkoušku pohlcujícím požárem [8]

Médium v nádobě	Stlačený vodík na 100 % NWP
Délka zdroje požáru	1,65 m
Počet termočlánků (TC)	Minimálně 3 TC zavěšené v plameni cca 25 mm pod dnem nádoby
Vzdálenost od zdroje požáru	100 mm
Kovové stínění	Aby se zabránilo přímému dopadu plamene na ventily nádob, armatury nebo zařízení PRD. Kovové stínění by nemělo být v přímém kontaktu s armaturami
Uspořádání termočlánků	Termočlánky mohou být připevněny k ocelovým krychlím o straně v délce do 25 mm.
T_{min} u termočlánků	Do 5 minut po zapálení by průměrná teplota plamene neměla být nižší než 590 °C (určeno průměrem dvou TC zaznamenávajících nejvyšší teploty v intervalu 60 sekund)
Měření	Teploty termočlánků a tlaku nádrže se při zkoušce zaznamenávají každých 30 sekund

Délka trvání zkoušky	Dokud se nádoba zcela nevyprázdní (tlak klesne pod 0,7 MPa)
-----------------------------	---

5. Skladování zkapalněného vodíku

Zásobníky na LH₂ pojmu více vodíku než zásobníky na GH₂: objemová kapacita LH₂ činí 0,070 kg/l oproti 0,030 kg/l u zásobníků na GH₂ při tlaku 70 MPa. Ke zkapalnění je však zapotřebí značné množství energie (přibližně 30 % energie obsažené ve vodíku). Vodík může být zkapalněný pro zjednodušení přepravy nebo skladování. Všichni významní dodavatelé průmyslových plynů používají kryogenní cisterny. LH₂ se používá na vodíkových čerpacích stanicích a v leteckých aplikacích.

Jak již možná víte z předchozí přednášky, normální bod varu vodíku je extrémně nízký: 20,3 K (−253 °C). Objemový expanzní poměr LH₂ vůči GH₂ činí 848. LH₂ skladovaný při nízkých (kryogenních) teplotách a tlaku přibližně 0,6 MPa. Aby se zabránilo uvolňování odpařeného plynu, je třeba zajistit vhodnou a dostatečnou úroveň izolace nádrží. Náklady na materiály vhodné pro skladovací nádrže LH₂ i objemy a hmotnosti nádrží jsou výrazně vyšší než u GH₂.

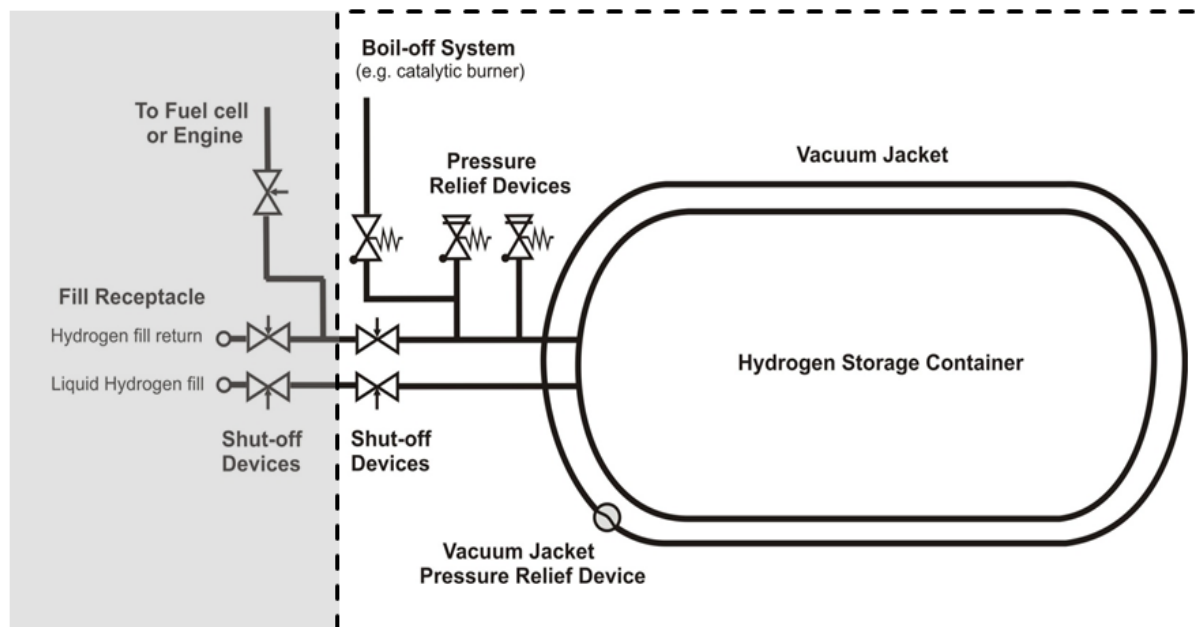
Zásobník LH₂ je Dewarova dvoustěnná, vakuově izolovaná nádoba vyrobená z lehkých ocelových slitin. Nedochází u ní k permeaci, protože dvoustěnná nádrž udržuje mezi stěnami vakuum. Skladování LH₂ je značně náročné. Přirozené teplo z okolí může vést k zahřívání a varu LH₂ uvnitř nádrže. Pokud tlak ve skladovací nádobě zůstává konstantní, páry vznikající při varu LH₂ se nazývají odpařování. Tyto výpary lze uvolňovat odvětráváním. Odpařování LH₂ může být způsobeno následujícími faktory:

- *Přeměna ortho-vodíku na para-vodík*: přeměna ortho-vodíku na para-vodík je exotermická reakce. Pokud je nezměněný běžný vodík umístěn do skladovací nádoby, uvolňuje se v ní teplo přeměny, což vede k odpařování kapaliny.
- *Zbytkové tepelné úniky*: tepelné ztráty únikem jsou přímo úměrné poměru plochy povrchu k objemu skladovací nádoby. Tvar kryogenní nádoby by měl být kulový, protože má nejmenší poměr povrchu k objemu. Velkou příčinou tepelných úniků jsou v kryogenních zásobnících podpěrné vzpěry v nádobě.
- *Přelévání*: pohyb LH₂ v nádobě způsobený zrychlením nebo zpomalením, ke kterému dochází při jeho přepravě cisternami. Část energie nárazu kapaliny do nádoby se přemění na energii tepelnou.
- *Zášleh*: je proces, který vzniká, jestliže se LH₂ pod vysokým tlakem přečerpává z nákladních vozidel a železničních vagonů do nízkotlaké nádoby.

Hlavní součásti nádrže LH₂ jsou znázorněny na obrázku 11. Patří mezi ně:

- skladovací nádrž na LH₂,
- uzavírací zařízení,

- systém odpařování varem,
- zařízení pro uvolnění přetlaku (PRD),
- případná propojovací potrubí a armatury mezi výše uvedenými součástmi.



Obrázek 11. Schematické znázornění systému skladování LH₂ z odkazu [17]

Níže uvádíme popis některých bezpečnostních otázek spojených se skladováním LH₂:

1. Ztráta izolace LH₂. Poškození vnějších stěn nádrže může vést k narušení vakua, což způsobí ohřev a následné zvýšení tlaku uvnitř nádoby. Tomu je třeba pokud možno zabránit.
2. Tvorba atmosféry obohacené kyslíkem. Kondenzovaný vzduch může v blízkosti skladů LH₂ vytvářet atmosféru obohacenou kyslíkem. Pevné usazeniny tvořené kondenzovaným vzduchem a LH₂ by mohly být obohaceny kyslíkem. V případě poškození vnější stěny nádrže hrozí nebezpečí výbuchu. Tento mechanismus je považován za možnou příčinu silného sekundárního výbuchu, k němuž došlo během rozsáhlých experimentů s uvolňováním LH₂ na HSL [18].
3. Odpařování varem. Obavy vzbuzuje, když vozidla stojí delší dobu, protože u nich je možný nárůst tlaku, dokud se neotevřou odpařovací ventily.
4. Tvorba ledu. Nízké teploty mohou vést k hromadění ledu na prvcích skladovací nádoby (např. ventilech, Dewarových nádobách), což může vést k nadměrnému vnějšímu tlaku a k možnému protržení nádoby.

V případě úniku LH₂ se vytvoří vodíkový mrak. Tento mrak může v závislosti na terénu a povětrnostních podmínkách proudit do určité vzdálenosti vodorovně nebo i směrem dolů.

Zapálení oblaku par LH_2 je možné. Například při nedávných experimentech provedených v HSL (Velká Británie) bylo zjištěno, že ke vzplanutí došlo v 10 ze 14 zkoušek [19].

Kryogenní skladování stlačeného plynu kombinuje skladování vodíku při kryogenních teplotách v nádobě, kterou lze natlakovat (např. na 35 MPa), na rozdíl od současných nádob na LH_2 , které používají tlaky blízké okolnímu prostředí. Skladovat lze kapalný vodík nebo studený stlačený vodík. Tuto technologii, která je stále ve fázi výzkumu a vývoje, vyvinuly Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) a BMW Group. Disponuje těmito výhodami:

- vyšší hustota vodíku ve srovnání s možnostmi skladování LH_2 a GH_2 ,
- potenciální zlepšení hmotnosti, objemu a celkových nákladů na nádrže,
- výrazně nižší teoretická energie kryogenního vodíku v případě protržení nádrže,
- nižší ztráty odpařováním než u nádrží na kapalný vodík a mnohem nižší hmotnost než hydridy kovů.

6. Skladování vodíku v pevném skupenství

V úvodní přednášce bylo zdůrazněno, že vodík lze také skladovat buď chemicky, nebo fyzikálně v určitých materiálech (tabulka 8). Je známo několik mechanismů ukládání vodíku do materiálů: absorpce, adsorpce nebo chemická reakce. Tato technologie, která je v současné době ve fázi výzkumu a vývoje, nevyžaduje vysoký tlak ani nízké teploty. Na rozdíl od možností skladování cGH_2 a LH_2 může k náhodnému narušení jímací schopnosti dojít pouze v případě, že dojde k zahřátí materiálů, které vede k uvolnění vodíku [20].

Tabulka 8. Škála materiálů používaných pro skladování vodíku v pevných látkách

Uhlík a materiály s velkou povrchovou plochou	Chemické hydridy (hydrolýza)	Dobíjecí hydridy	Chemické hydridy (tepelný rozklad)
<ul style="list-style-type: none"> • Aktivní uhlí • Nanotrubičky a grafitová nanovlákná • Buckyball klastry • Zeolity • Kovové organické rámce (MOF) 	<ul style="list-style-type: none"> • Zapouzdřený hydrid sodný (NaH) • Hydridy lithia, vápníku a hořčíku • Komplexní hydridy LiAlH_4; NaAlH_4 	<ul style="list-style-type: none"> • Slitiny a intermetalické sloučeniny • Komplexní sloučeniny • Nanokrystaly 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrid hliníku • Boran amonný

• Hydráty plynu			
-----------------	--	--	--

Jak vidíte, existuje mnoho možností: dobíjecí hydridy, chemické hydridy, uhlík a další materiály s velkou povrchovou plochou (HSA). Nejrozvinutější možností jsou hydridy kovů (potenciál pro $>8\%$ hmot. H_2 a $> 90\text{ kg/m}^3$ kapacity pro skladování vodíku při tlaku 10–60 bar). Níže jsou uvedena nebezpečí a bezpečnostní problémy spojené se skladováním v pevném skupenství:

- Pyroforické materiály: mohou samovolně reagovat na vzduchu (prudká reakce, zahřátí, vznícení).
- Stabilita: mnoho hydridů oxiduje nebo prudce reaguje s vodou.
- Toxicita: např. hydridy kovů jsou pro člověka toxické.
- Řízení tepla: je nutné chlazení, protože materiály při absorpci vodíku uvolňují teplo.
- Riziko výbuchu oblaku prachu: i u nepyroforických sloučenin.

Existují také některé technické a jiné problémy, jako jsou hmotnost, nižší desorpční teploty, doba a tlak dobíjení, vysoké náklady, cyklická životnost, kompatibilita s nádobami a optimalizace.

7. 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 [21, 22] prokázaly, že dojde ke katastrofickému protržení nádrže. Byly testovány dva typy nádrží (typ III a typ IV), které nebyly vybaveny zařízením TRPD, byly natlakovány přibližně na 35 MPa a obsahovaly pouze 1,64 kg vodíku. Oheň vznikl pomocí propanbutanového hořáku. Nádrž typu IV (s vložkou z vysokohustotního polyethylenu, strukturální vrstvou z uhlíkových vláken a vnější vrstvou ze skleněných vláken) o objemu 72,4 l a rozměrech délky \times D = 84 \times 41 cm byla testována samostatně. Rychlost uvolňování tepla (HRR) při požáru byla 370 kW. Tlak uvnitř nádoby P byl 34,3 MPa. Nádrž typu III (s objemem 88 l a D \times Š = 4,5 \times 1,8 m) byla umístěna pod typické sportovní užitkové vozidlo (SUV), 28 cm nad zemí. HRR = 265 kW, P = 31,8 MPa. Vnitřní teplota a tlak v tlakové láhvi se během posledního období mezi 6 min a 6 min 27 s požární expozice, která vyvrcholila katastrofickým protržením nádrže typu IV, zvýšily jen nepatrně (v důsledku nízké tepelné vodivosti CFRP), a to z 27 na 39 °C a z 34,5 na 35,7 MPa. Důvodem není zvýšení tlaku, ale degradace vnějšího pláště nádrže. Hoření kompozitních vrstev nádrže začalo za 45 s u typu IV a za 20 s u typu III, což se poznalo podle výskytu černých sazí. Doba selhání po iniciaci požáru (tj. požární odolnost) byla naměřena 6 min 27 s u nádrže typu IV a 12 min 18 s u nádrže typu III. Bylo zjištěno, že plamen pronikl do interiéru vozidla SUV již po 4 minutách. Pokud se tedy cestující

nacházejí uvnitř vozidla, musel by být jejich úspěšný únik nebo záchrana provedena v takto krátkém časovém úseku [21].

U nádrže typu IV (samostatné) se naměřené špičkové tlaky tvořící *tlakovou vlnu* pohybovaly od 300 kPa ve výšce 1,9 m do 41 kPa ve výšce 6,5 m. Nejvyšší tlak byl ve směru kolmém k podélné ose nádrže. Zde je třeba zmínit, že tlaky vyšší než 83 kPa dokáží způsobit těžká poranění i smrt [23]. U nádrže typu III (pod vozidlem SUV) byly špičkové tlaky nižší: 140 kPa ve výšce 1,2 m a 12 kPa ve výšce 15 m. Nicméně tato hladina je dostatečná pro sražení člověka k zemi (10 až 20 kPa) [23]. Je také třeba poznamenat, že energie uložená v nádrži je úměrná PV (kde P je tlak a V je objem). Větší nádrže s vyšším tlakem mají v případě protržení nádrže vyšší potenciál ohrožení tlakovou vlnou [21].

Velikost vzniklých *ohnivých koulí* byla 7,7 m v průměru 45 ms po protržení nádrže typu IV a 24 m v průměru u nádrže typu III. Ohnivé koule se zvedly za 1 s. Doba trvání ohnivé koule byla v obou případech přibližně 4,5 s (zaznamenáno infračerveným videozáznamem) a dvakrát kratší, pokud byla zaznamenána vysokorychlostními kamerami, které zaznamenávají viditelné spektrum světla. Špičkové hodnoty tepelného toku naměřené při zkoušce nádrže typu III ve vzdálenosti 15,2 m činily 210–300 kW/m² (upozorňujeme, že přibližně 35 kW/m² tepelného toku vede k 1% úmrtnosti za 10 sekund) [21].

V případě nádrže typu IV (samostatný test) byla největším projektilem 14kg horní polovina nádrže nalezená 82 m od svého původního umístění. U zkoušky nádrže typu III (zkouška SUV) byl nalezen velký úlomek nádrže ve vzdálenosti 41 m od vozidla SUV. Střepiny z vozidla SUV byly nalezeny ve vzdálenosti až 107 m. Je možné, že neobjevené střepiny mohly doletět ještě dále [21]. Podle experimentů, které uvádí Weyandt [22], lze za „střelu“ považovat i samotný automobil (s výtlakem až 22 m). Za žádných okolností by se hasiči neměli pokoušet hořící vodíkovou nádrž z vozidla odstranit. V Ulsteru byla vyvinuta nová metodika, která umožňuje stanovit vzdálenosti ohrožení pro dva obecné případy: poškození zdraví lidí a poškození budov v případě katastrofické havárie vysokotlaké vodíkové nádrže [23, 24]. Tento nový přístup bude tématem přednášky věnované vodíkovým deflagracím, detonacím a tlakovým vlnám.

7.1 Stupeň požární odolnosti vodíkových nádrží

Je naléhavě nutné prokázat zvýšenou *požární odolnost* nádrží typu III a IV používaných výrobci automobilů nebo takových nádrží, které při požáru neexplodují ani při selhání zařízení TPRD. Například současná úroveň požární odolnosti nádrží typu IV zůstává nízká: pohybuje se od 3,5 do 6,5 minuty. I v případě použití zařízení TPRD je vzhledem k poměrně velkému průměru ústí (4–6 mm) zařízení TPRD délka vznikajícího plamene příliš velká (10 až 15 m) a nebezpečná vzdálenost pro veřejnost by mohla být okolo 50 m [25]. To velmi ztěžuje nebo někdy i znemožňuje vlastní evakuaci nebo záchranné práce na místě nehody.

Práce Rubana a kol. se zaměřila na účinky požáru na kompozitní vodíkové nádrže typu IV, kterými jsou obvykle vybavena vozidla FC [26]. Cílem této studie bylo prozkoumat chování

nechráněné kompozitní lahve při reakci na požár, aby bylo možné navrhnout její vhodnou ochranu a zkrátit délku případného vodíkového plamene [26]. Série zkoušek byla provedena na 36litrové lahvi při tlaku 70 MPa. Měřila se doba od vystavení požáru do protržení této lahve. Byly zkoumány účinky typu požáru (lokalizovaný a celkový) a tlaku v nádrži během expozice. Bylo zjištěno, že bez tepelné ochrany lze v případě zkoumané láhve snížit průměr ústí o faktor 10 ve srovnání se současnou praxí, což umožní zkrátit délku plamene a následně i bezpečnostní vzdálenost o stejný faktor 10 [26]. Práce hodnotila vztah mezi konstrukcí zařízení TPRD, tj. zmenšený průměr proti tepelnému odporu nádrže.

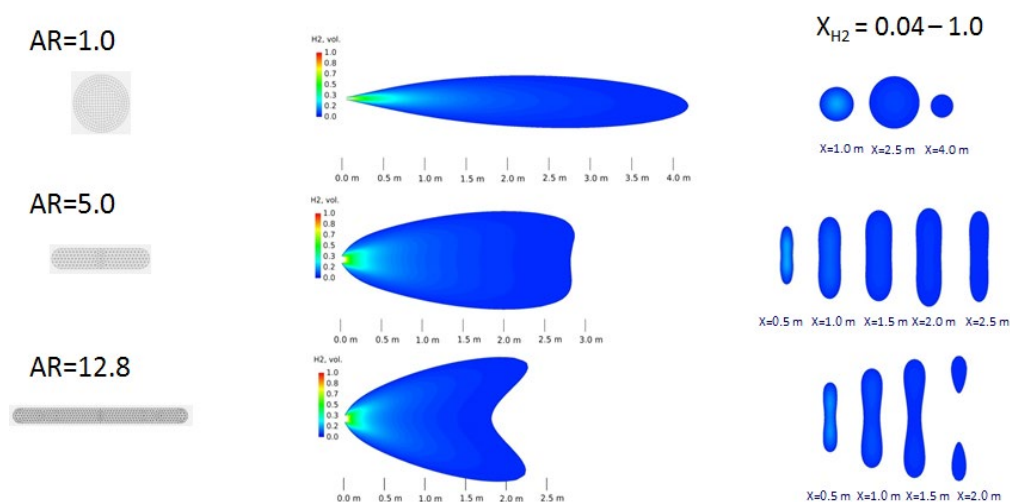
Gambone a Wong [27] a poté Webster [28] studovali několik technik tepelné ochrany kompozitních nádrží. Zkoušená řešení zahrnovala nástřik keramických izolačních materiálů na vnější povrch, obalení keramickým plátem, ochranné zapouzdření, různé nehořlavé nátěry atd. Práce [27, 28] si nekladly za cíl analyzovat celkovou požární odolnost nádrží, ačkoli Webster dosáhl doby trvání požáru 30 min bez protržení tepelně chráněné nádrže [28]. Tepelná izolace může zajistit nejen požární odolnost, ale také dodatečnou úroveň ochrany proti nárazu. To může konstruktérům nádrží pomoci snížit množství vyztužujících kompozitních materiálů, což by naopak vedlo ke snížení nákladů a hmotnosti skladovacích systémů [27].

7.2 Bezpečnostní strategie pro inherentně bezpečnější vysokotlaké skladování vodíku

Zlepšení *požární odolnosti* vodíkových zásobníků bylo předmětem výzkumu na Ulsterské univerzitě v centru HySAFER. Cílem bylo zvýšit požární odolnost kompozitních vodíkových zásobníků nanesením vrstvy *intumescentního* nátěru. Intumescence je univerzální metoda, která zajišťuje reakci materiálů na oheň a jejich odolnost. Při zahřátí nad kritickou teplotu začne intumescentní materiál bobtnat a rozpínat se, čímž vytvoří izolační povlak a omezí přenos tepla a hmoty. Intumescentní barva/nátěr je vícesložkový systém, který se v podstatě skládá z *uhlovodíkové* složky (např. pentaerythritol), kyselých složky (např. polyfosforečnan amonný) a *pěnového činidla / nadouvadla* (např. melamin). Experimentální práce provedené v rámci jednoho z projektů v Ulsteru prokázaly, že i s jednou vrstvou intumescentního nátěru (v rozmezí 7–20 mm) nanesenou na nádrž typu IV se její požární odolnost prodlužuje z několika minut až na 2 hodiny. Další a pokročilejší výzkum byl zaměřen na vývoj bezpečnostní technologie vylučující protržení nádrže při požáru. Touto technologií se zabýváme níže.

Jak již bylo uvedeno výše, mnoho aplikací využívajících vodík jako nosič energie vyžaduje jeho skladování v plynné formě při tlaku až 100 MPa. Vzhledem k tak vysokým tlakům mohou být požadované nebezpečné vzdálenosti poměrně značné. V zájmu snížení nákladů na potřebné systémy a infrastrukturu je proto třeba vyvinout inovativní technické systémy, které umožní tyto vzdálenosti bezpečně zkrátit, a to jak v případě úniku nezapáleného vodíku, tak i v případě tryskových požárů. Například správně navržené a instalované zařízení PRD by mělo vytvářet tryskový požár s co nejkratší délkou plamene nebo v případě uvolnění vodíku bez zapálení vytvářet hořlavý mrak s co nejmenšími rozměry. Za účelem dosažení tohoto cíle se za

realistický scénář pro zkoumání úniků z trhlín ve vysokotlakém zařízení, armaturách, spojích atd. považuje proudění rovinnou tryskou. Výsledky studie CFD provedené na Ulsterské univerzitě (HySAFER) ukázaly, že pomocí *zařízení TPRD s rovinnou tryskou* je možné zkrátit nebezpečné vzdálenosti [29]. K posuzování vodíkových proudů vycházejících z rovinných trysek není dostatek experimentálních údajů. Cílem modelu, který představili Makarov a Molkov [29], bylo numericky předpovědět chování a strukturu nedostatečně roztrášeného proudu vodíku vycházejícího z kruhových trysek a rovinných trysek s různými poměry stran (AR) [29]. To umožnilo pochopit rozpad koncentrace vodíku a předpovědět, v jakém okamžiku klesne koncentrace vodíku ve vzduchu pod LFL 4 % obj. V rámci této studie byly provedeny simulace nereagujících a nedostatečně roztrášených vodíkových proudů z vysokotlakého zásobníku vodíku o tlaku 400 bar ze tří různých trysek – kruhové trysky o vnitřním průměru 1 mm, rovinné trysky s AR = 5,0 a rovinné trysky s AR = 12,8, přičemž všechny trysky měly shodný průřez. Tato práce zkoumala následné rozdíly ve struktuře vznikajících proudů. Výsledky provedených simulací prokázaly, že nejdelší hořlavou obálku vytváří proudění z kulaté tryšky, které dosahuje délky přibližně 4,1 m. Naproti tomu proudy z rovinných trysek vytvářely mnohem kratší hořlavé obálky: proud z rovinné tryšky s AR = 5,0 dosahoval délky 2,8 m a proud z rovinné tryšky s AR = 12,8 dosahoval délku 2,3 m. Pro AR = 12,8 se hořlavá obálka zkrátila 1,8krát v porovnání s kruhovou tryskou, kde AR = 1 (obrázek 12). Vodíkové tryskové požáry studovali Mogi a Horiguchi s využitím výše popsaného experimentálního uspořádání [30]; nejkratší tryskový požár – 1 m – byl opět tvořen rovinnou tryskou s AR=12,8, zatímco kruhová tryska vedla k požáru v délce přibližně 2,0 m.



Obrázek 12. Rozložení objemového podílu vodíku (v rozmezí 0,04–1,0) podél vedlejší osy pro kulaté a rovinné trysky [29].

7.3 Potenciální nebezpečí a bezpečnostní otázky spojené s cGH₂: 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 [31].
- Přetlak a impuls mohou způsobit poškození ušních bubínků, prasknutí nádrže, odletování úlomků, roztříštění 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.

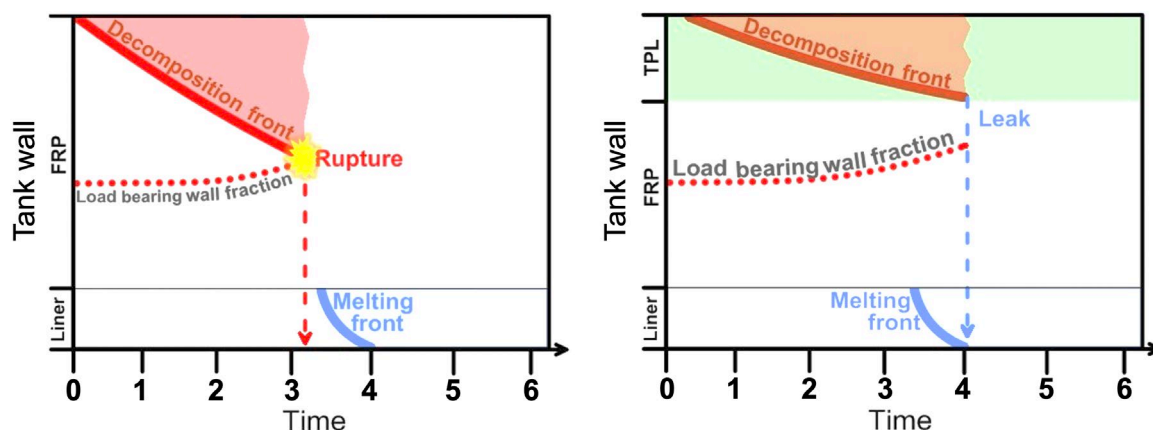
8. Zabezpečení pozvolným únikem bez protržení

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. Kvantitativní posouzení rizik používání vozidel na

vodíkový pohon (HPV) na londýnských silnicích provedené ve středisku HySAFER Ulsterské univerzity ukázalo, že riziko používání vodíkových automobilů je přijatelné, pokud doba do protržení zásobníku vodíku při požáru, tj. stupeň požární odolnosti (FRR), činí přibližně 50 minut [34]. Tento požadovaný FRR není srovnatelný s $FRR = 4\text{--}6$ min, který se v současnosti pozoruje při experimentech.

Bezpečnostní technologie LNB („leak-no-burst“, tj. únik bez protržení) pro bezvýbušnost v požární nádrži odstraňuje tento nevyřešený bezpečnostní problém a nevyžaduje zařízení TPRD, takže nádrž je zařízení TPRD neobsahuje [35]. Tato technologie snižuje úroveň rizik vozidel s vodíkovým pohonem pod úroveň rizik s pohonem na fosilní paliva. Konstrukce nádrže bez zařízení TPRD se skládá ze všech prvků běžné nádrže, kromě tepelně ochranné vrstvy (TPL), která nahrazuje část kompozitního obalu nádrže a může, avšak nemusí být nosná. V případě potřeby lze integrovat i zařízení TPRD, ale jednalo by se o mnohem menší průměr trysky (trysek). Koncepce funguje tak, že určitá kombinace předem stanovených vlastností a tloušťek primární/původní kompozitní vrstvy a TPL zajišťuje integritu nádrže při požáru, zatímco přenos tepla způsobuje tavení vodíkové vložky, a tím uvolňování vodíku prostřednictvím mikroskopických netěsností v kompozitní stěně. Tyto mikroskopické úniky vodíku buď hoří v malých neviditelných plamenech, nebo se rozpadají pod spodní hranicí hořlavosti. Prototypy byly navrženy v Ulsteru, vyrobeny a požárně testovány v USA v podmínkách trvalého požáru a hašení požáru. Všechny testované prototypy nádrží bez zařízení TPRD začaly unikat do 10 minut, tj. po dobu regulovaného trvání lokalizované části požární zkoušky, a vodík se z nádrže bezpečně uvolnil až na atmosférický tlak.

Obrázek 13 ukazuje chování „původní“ nádrže při požáru (vlevo) a chování nádrže LNB (bez zařízení TPRD a v nevybušném provedení při požáru, vpravo).



Obrázek 13. Schéma dynamiky chování kompozitní nádrže při požáru: původní nádrž (vlevo) a nádrž bez zařízení TPRD (vpravo).

Nádrž má vložku omezující pronikání vodíku na regulovanou úroveň a nosný polymer vyztužený vlákny (FRP). V podmínkách požáru pryskyřice, která spojuje vlákna v kompozitním materiálu, tepelně degraduje a tato degradace postupuje dále od vnějších vrstev

nádrže dovnitř (na obrázku 13 je znázorněna jako „čelo rozkladu“). Vlákna se uvolní, a proto již nejsou schopna nést tlakové zatížení vodíkem za čelem rozkladu. Tlak vodíku uvnitř nádrže s časem roste v důsledku přenosu tepla z ohně přes stěnu. Tímto procesem se zvětšuje podíl tloušťky stěny, který je dostatečný pro udržení tlakového zatížení označeného jako „nosná tloušťka stěny“. V okamžiku, kdy čelo rozkladu přijde do kontaktu s nosnou frakcí stěny (průsečík přímek „čelo rozkladu“ a „nosná tloušťka stěny“ na obrázku 13 vlevo), dojde k protržení. Rozdíl konstrukce nádrže bez zařízení TPRD oproti původní nádrži spočívá v použití nejméně dvou kompozitních materiálů s různými tepelnými vlastnostmi. Vnější kompozit, na obrázku 13 označený jako „TPL“, má nižší tepelnou vodivost, zatímco vnitřní část stěnového kompozitu, označená jako „FRP“, má vyšší tepelnou vodivost. Tepelné parametry vložky, TPL a FRP a jejich tloušťka se volí tak, aby se dosáhlo roztavení vložky dřívě, než čelo rozkladu pryskyřice dosáhne aktuální části nosné tloušťky stěny. Jakmile se vložka roztaví, začne vodík bezpečně unikat stěnou nádrže v podobě nepatrného úniku a vnitřní tlak se sníží dřívě, než kompozitní stěna ztratí svoji nosnou schopnost.

Kromě eliminace protržení nádrže při požáru, které je spojeno s nepříjemnou tlakovou vlnou pro veřejnost, ohnivou koulí a projektily, vylučuje tato technologie dlouhé tryskové požáry ze zařízení TPRD a jev tlakové špičky v prostorách, jako jsou například garáže, který je charakteristický pouze pro vodík vzhledem k jeho nejmenší molekulové hmotnosti. Technologie vychází z duševního vlastnictví ulsterské společnosti „Composite vessel for hydrogen storage“ (evropská patentová přihláška č. 18706224.5, 5. září 2019). Nejedná se o bezpečnostní technologii, která by pouze zvyšovala požární odolnost kompozitní nádrže, ale o průlomovou inovativní technickou strategii umožňující nebývalou úroveň bezpečnosti skladování vodíku.

Tato ověřená bezpečnostní technologie má silný komerční potenciál pro palubní skladování vodíku v automobilovém, železničním, námořním a leteckém průmyslu, stejně jako pro stacionární skladování v případě bytových a průmyslových aplikací palivových článků pro výrobu tepla a elektřiny atd. Technologie řeší obavy hasičů a záchranných složek, zejména v uzavřených prostorách, jako jsou tunely, kde se tlaková vlna prakticky nerozkládá a ohnivá koule se šíří nepříjemně vysokou rychlostí.

9. Nové technologie skladování

Tato kapitola pojednává o nových technologiích skladování vodíku. Tato první verze se zaměřuje na nové technologie nádrží pro skladování plynného vodíku stlačeného na úroveň 350 až 700 bar pro osobní vozidla FCEV.

Nové technologie skladování jsou nezbytné, protože současné technologie nádrží typu III (pro 350 bar) a IV (pro 350, 500 a 700 bar) jsou stále drahé, příliš těžké, neforemné a nedostatečně přizpůsobivé.

9.1 Náklady na skladování

I když je cena ve srovnání se systémem skladování současných tepelných vozidel stále vysoká, technické a ekonomické studie provedené CEA v projektu FCH-JU-Copernic (2016) a společností Polaris-Partner v projektu FCH-JU Tahya (2020) ukazují, že v letech 2016 a 2020 bude dosaženo cílové hodnoty 600 EUR a 400 EUR za kilogram skladovaného vodíku.

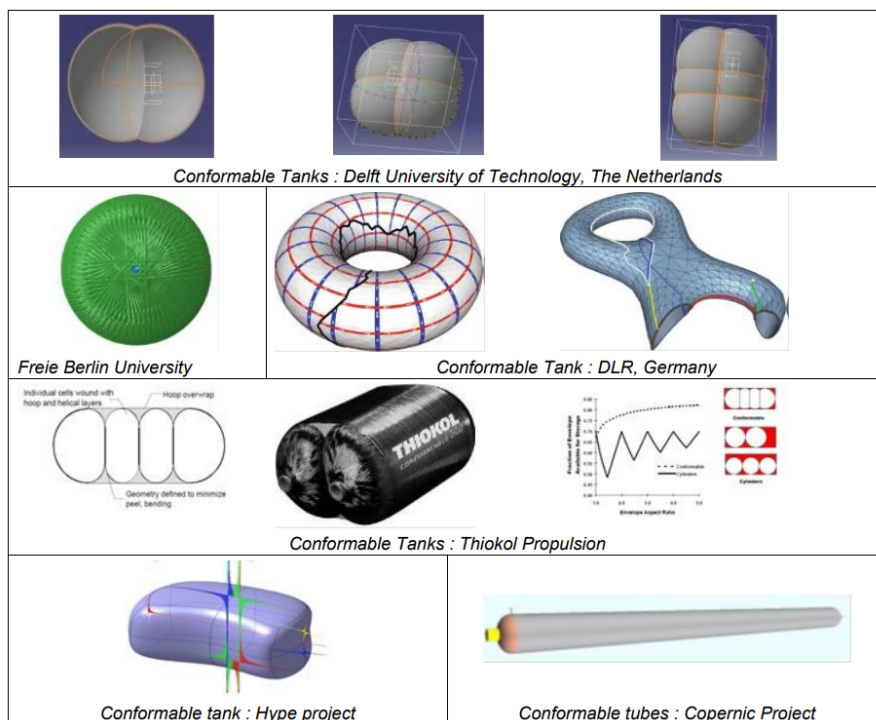
Tabulka 9. Výkonnostní cíle pro systémy skladování stlačeného vodíku

Tank storage system Indicators	Unit	State of the art		FCH-JU Target			FCH-JU Copernic project 2014-2016 (5 000 units/year)	FCH-JU Tahya project 2018-2020 (20000 units/year)
		2012	2017	2020	2024	2030	2016	2020
Cost - Capex (at tank storage system)	(€ tss)/kg H ₂	3000	1500	500	400	300	600	400
Volumetric capacity (at tank storage system)	(kg H ₂)/(L tss)	0,02	0,024	0,03	0,033	0,035	0,022	-
Gravimetric capacity (at tank storage system)	(kg H ₂)/(kg tss)	4	5	5,3	5,7	6	5	-
EC79 Test achieved							yes*	-
R134 achieved							not tested	-

* H₂ cycling test not scheduled in the project

9.2 Objem úložiště, objem dle plochy a modularita

V praxi je nutné oddělit objem používaný k uskladnění plynu (VS) od plochy skladovacího systému (VE). Ten zahrnuje objem nádrže a také ztrátový objem související s existencí podpěr nebo spojováním těchto nádrží do svazků. Všimněte si například asociace tvarů lahví s rovnoběžníkovým VE, zatímco fyzicky má VS takřka válcový tvar. Pokud je důležitým cílem integrace skladovacího systému do motorového vozidla, přináší tvar láhve omezení, která jsou jen stěží slučitelná se současnou konstrukcí vozidel. Na úrovni integrace zůstávají dva cíle: kompaktnost (VS/VE, která by měla směřovat k unifikaci) a velikost (VE, která by měla být co nejmenší). Termín konformita spojuje oba předchozí aspekty. K tomuto pojmu můžeme přidat také pojem modularity, který v konečném důsledku umožňuje velkou volnost pro vnější tvar úložného systému i pro celkovou hmotnost vodíku na palubě vozidla, a to v souvislosti s možnostmi montáže a různorodým počtem modulů. Na druhé straně je aspekt konformity nebo dokonce modularity také silně spojen se snížením nákladů na skladovací systémy a jejich velikost. Směrem k přizpůsobivosti a kromě kompaktnosti a velikosti by modularita mohla být také způsobem, jak zmenšit ztrátový objem při integraci nádrže, pokud by bylo možné definovat účinná řešení s více nádržemi. Níže uvedená tabulka zobrazuje příklady různých konformních nádrží. Většina těchto nádrží představuje pouze koncept, protože jejich cena by byla pro veřejné využití pravděpodobně neúnosná (především kvůli výrobním nákladům).

Obrázek 14. Příklady nových geometrií nádrží H₂

9.3 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 15). Jedná se o nádrže „krabicového“ tvaru. Na druhou stranu zvyšují dojezd vozidel využitím ztraceného prostoru.

OEM desires

- Same platform for BEV and FCEV = « **box** » **shape tanks**
- Longer autonomy = **use of void/lost spaces**

Options

Pressure Vessel

▪ **Shapeable tanks**

Blow Molded Container

Consolidated Container

Serpentine Container

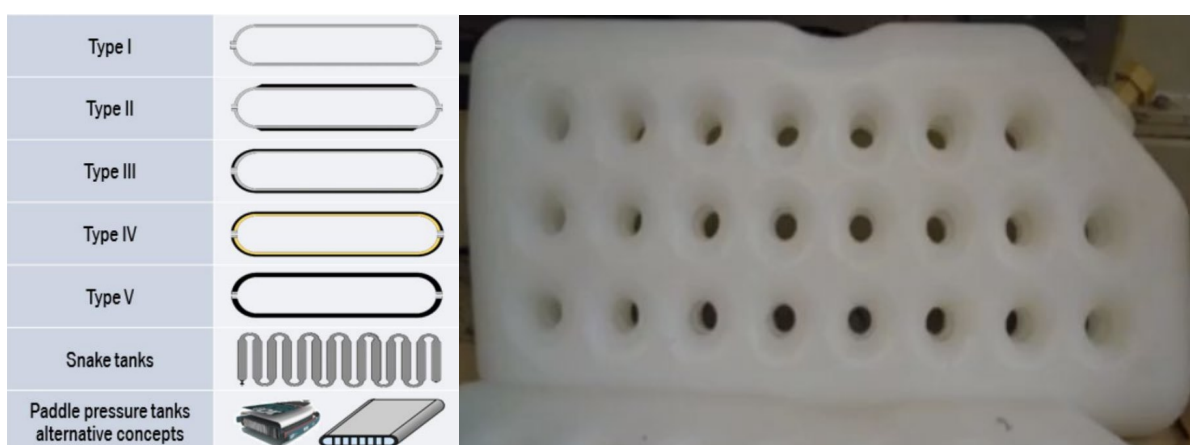
Internal Support Container

▪ **Conformable tanks (GTR13)**

79% of the square's surface

Obrázek 15. Nový trend pro integraci a tvar tlakových skladovacích systémů

Obrázek 16 ukazuje přehled různých tlakových nádrží, které lze použít pro alternativní systémy skladování vodíku, jež lze integrovat do prostoru vyhrazeného pro baterie. Tlakové nádrže typu I, II, III, IV a V lze začlenit jako samostatné tlakové nádrže (jak se v současné době používají v běžných vozidlech s palivovými články) nebo mohou být uspořádány podobně jako krabice s pastelkami v podvozku vozidla ve čtvercovém konstrukčním prostoru baterie elektrických vozidel. Nádrže mohou být zapojeny sériově nebo paralelně a jsou hlavními součástmi systému skladování vodíku v podvozku. Tyto tlakové nádrže mají stále svůj typický válcový tvar s kopulovitým zakončením, ale díky schopnosti přizpůsobit svůj celkový tvar volnému konstrukčnímu prostoru by mohly být klasifikovány jako „přizpůsobivé tlakové nádrže“. Do této kategorie :přizpůsobivých nádrží: patří také takzvaná „terária“ a tlakové nádrže s lopatkami.

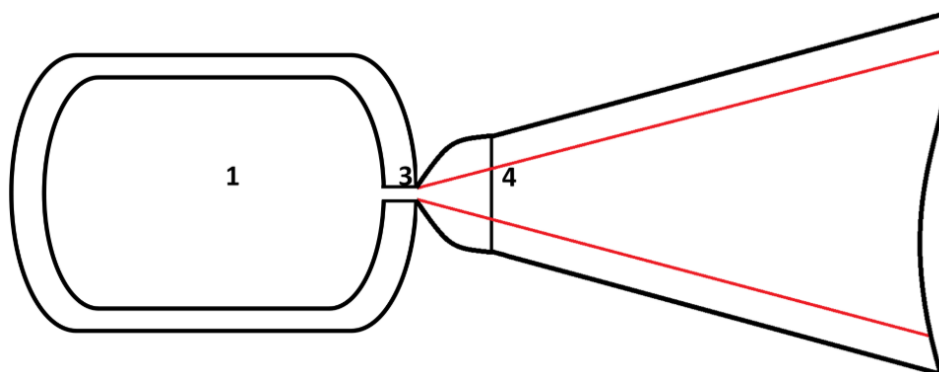


Obrázek 16 Klasické a alternativní nádrže a alternativní vložky vyráběné společností RAIGI

10. 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.

10.1 Dynamika poklesu tlaku vodíku ve skladovací nádrži



Obrázek 17. Schéma roztržitého (červené čáry) a nedostatečně roztržitého (černé čáry) proudu.

1 – zásobník (vysokotlaká nádoba), 3 – výstup z trysky nebo ústí (pomyslný vstup), 4 – výstup z fiktivní trysky/ústí (kde tlak a rychlost jsou rovny okolní, resp. místní rychlosti zvuku).

Jak předpokládá obrázek 17, rychlost proudění v zásobníku (1) je nulová. Parametry proudění na skutečném výstupu z trysky – jako (3). Pro proudění rychlostí zvuku a nadzvukovou rychlostí jsou parametry na výstupu z trysky (3) shodné s parametry pro proudění se škrcením, a proto je výstupní rychlost z trysky rovna místní rychlosti zvuku (Machovo číslo $M = 1$). Fiktivní tryska se nachází mezi výstupem ze skutečné trysky (3) a výstupem z fiktivní trysky (4). Na výstupu z fiktivní trysky (4) odpovídají parametry proudění plně roztržitému proudu s tlakem rovným okolnímu tlaku a rovnoměrná rychlost proudění místní rychlosti zvuku. Všimněte si, že ztráty třením mezi vstupem a výstupem z trysky po celé délce dráhy proudění nejsou v následujícím modelu zohledněny. V opačném případě je třeba zohlednit ztráty třením.

10.1.1 Adiabatický model

Model adiabatického poklesu tlaku vychází z předpokladu rychlého uvolnění z vysokotlakého zásobníku a zanedbatelného vlivu přenosu tepla na teplotu uvolňovaného vodíku. Je postaven na modelu pro parametry roztržitého a nedostatečně roztržitého proudu dle Molkova [25], který popisuje parametry roztržitého a nedostatečně roztržitého proudu v charakteristických fázích jejich vývoje – v zásobníku (1), trysce nebo ústí (3) a efektivním průměru trysky (4).

10.1.2 Izotermický model

Izotermický pokles tlaku v zásobníku vychází z předpokladu relativně dlouhého uvolňování z vysokotlakého zásobníku, takže přenos tepla výrazně mění teplotu uvolňovaného vodíku.

Tento jev byl experimentálně pozorován a popsán v práci Schefera a kol. [37], kde teplota vodíku uvnitř zásobníku nejprve klesla přibližně na $T = -45\text{ °C}$ a poté se během 8minutového uvolňování ze zásobníku o tlaku 414 barů a celkové délce potrubí 11 m obnovila na $T \approx -35\text{ °C}$.

Postup je postaven na modelu pro parametry roztržitého a nedostatečně roztržitého proudu dle Molkova [25]), který popisuje parametry roztržitého a nedostatečně roztržitého proudu v charakteristických fázích jejich vývoje – v zásobníku (1), trysce nebo ústí (3) a efektivním průměru trysky (4).

V adiabatickém i izotermickém modelu je model s nedostatečně roztržitým proudem odvozen z Noble-Abelovy stavové rovnice pro vodík a rovnic o zachování hmoty a energie. Hmotnostní průtok vzduchu proudícího směrem ven, stanovený podle modelu parametrů nedostatečně roztržitého proudu, se integruje, dokud poměr tlaku v nádobě, p_1 a tlaku okolí, p_4 , nedosáhne kritické hodnoty odpovídající podmínkám škrceného proudění v ústí:

$$\frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1)$$

Pomocí tohoto nástroje v e-Laboratoři lze po dokončení výpočtu vynést graf závislosti tlaku p_1 (osa Y) na čase t (osa X).

Při použití nástroje Adiabatický a izotermický model dynamiky poklesu tlaku ve skladovací nádrži v e-Laboratoři (<https://elab-prod.iket.kit.edu/>) musí uživatelé nejprve zvolit „Adiabatic blowdown of storage tank“ (Adiabatický pokles tlaku ve skladovací nádrži) nebo „Isothermal blowdown of storage tank“ (Izotermický pokles tlaku ve skladovací nádrži). Vstupní parametry obou případů jsou uvedeny na obrázku 18. Všimněte si, že pro případ izotermického poklesu tlaku je kromě dalších parametrů, např. tlaku v zásobníku, teploty, objemu zásobníku, průměru ústí, okolního tlaku, doby integrace a počtu časových kroků pro integraci, zapotřebí i dolní mezní teplota vodíku v zásobníku.

» Adiabatic blowdown of storage tank

Pressure in reservoir

p_1 20000000 Pa

Temperature in reservoir

T_1 293 K

Tank volume

V_1 0.196 m³

Orifice diameter

d_3 0.0095 m

Ambient pressure

p_4 101325 Pa

Initial guess for integration time

t_{fb} 100 s

Number of time steps for integrations

n 1000

Calculate Reset

» Isothermal blowdown of storage tank

Pressure in reservoir

p_1 20000000 Pa

Temperature in reservoir

T_1 293 K

Tank volume

V_1 0.196 m³

Orifice diameter

d_3 0.0095 m

Ambient pressure

p_4 101325 Pa

Initial guess for integration time

t_{fb} 100 s

Number of time steps for integrations

n 1000

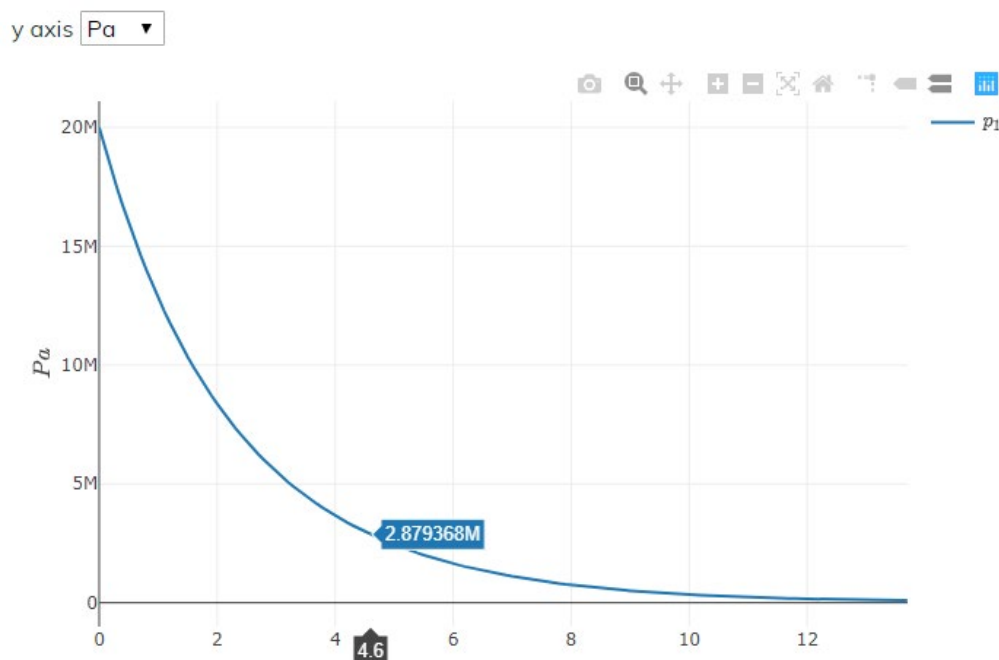
Low limit hydrogen temperature in reservoir

T_{lim} 288 K

Calculate Reset

Obrázek 18 Vstupní parametry adiabatického a izotermického poklesu tlaku v zásobníku

Po zadání vstupních parametrů se po kliknutí na tlačítko „Calculate“ (Vypočítat) vygeneruje tabulka výstupních parametrů, např. tlak, teplota, hmotnost, hustota v zásobníku, tlak, hustota, tlak v ústí, hustota, teplota a rychlost v účinné trysce, účinný průměr trysky, hmotnostní průtok a požadovaná doba poklesu tlaku. Profil tlaku v nádrži v závislosti na čase lze vynést kliknutím na tlačítko „Plot“ (Vynést graf), jak je znázorněno na obrázku 19. Data lze také exportovat do formátu CSV.



Obrázek 19 Profil tlaku v nádrži v závislosti na čase

10.2 Korelace velikosti ohnivé koule

Tento model umožňuje vypočítat velikost ohnivé koule u samostatného zásobníku i u nádrže umístěné pod vozidlem (na palubě vozidla).

Metodika vychází z práce Dadashzadeha a kol. [38]. Výpočet velikosti ohnivé koule po protržení samostatné nádrže je součástí metodiky výpočtu rozpadu tlakové vlny po protržení nádoby se stlačeným plynem [24] a nebezpečných vzdáleností dle parametrů výbuchu. Podle této techniky se velikost ohnivé koule vypočítá jako polokoule vyplněná spaliny, které vznikají úplným spálením uvolněného vodíku ve vzduchu (při stechiometrické koncentraci reaktantů dochází k nepremixovanému turbulentnímu hoření na kontaktním povrchu). Odhadovaná velikost ohnivé koule pro samostatnou nádrž se poté na základě experimentálních údajů [39, 40] přenesou měřítkem na palubní nádrž (v terminologii [24] „nádrž pod vozidlem“). Průměr ohnivé koule u samostatných zásobníků (D_{SA}) a u palubních nádrží (D_{OB}) lze vypočítat pomocí následujících dvou rovnic:

$$D_{SA} = 2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$D_{OB} = 5.2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

kde V_{burned} je objem spalin, který je vyjádřen jako:

$$V_{burned} = (V_{air} + V_{H2}) * 6,85 \quad (4)$$

kde V_{air} a V_{H2} jsou objemy vzduchu pro spalování vodíku, resp. objem vodíku v zásobníku.

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. GTR, Návrh globálního technického předpisu (GTR) o vozidlech na vodíkové palivo, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. Organizace spojených národů. Ekonomická komise OSN pro Evropu. Výbor pro vnitrostátní dopravu. Světové fórum pro harmonizaci předpisů pro dopravní prostředky (WP.29), 160. zasedání, Ženeva, 25.–28. června 2013.
9. Mafeld, A. (2015). CPV: Regionální trendy na světovém trhu. JEC Asia: Fórum o kompozitních tlakových nádobách. Singapur, 22. října 2015.
10. Barthelemy, H (2009). Technologie skladování vodíku: kompatibilita materiálů s vodíkem. Výukové materiály 4. ročníku ISCARW, Korsika, červen 2009.
11. Klebanoff, L (Ed) (2012). Technologie skladování vodíku: Materiály a aplikace. Boca Raton: CRC Press. Taylor&Francis.
12. Warner, MJ (2005) Nízkonákladové vysokotlaké zásobníky vodíku s vysokou účinností, Quantum Technologies, Irvine, Kalifornie. K dispozici na adrese: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf [přístup k datu 06.11.2020].

13. Nařízení Komise (EU) č. 406/2010 ze dne 26. dubna 2010, kterým se provádí nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 79/2009 o schvalování typu vozidel na vodíkový pohon. Úřední věstník Evropské unie. Svazek 53, 18. května 2010. K dispozici na adrese: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [přístup k datu 06.11.2020].
14. Sunderland, P (2010a). Vozidla s vodíkovým pohonem a bezpečnostní předpisy v USA. Výukové materiály 8. konference ISCARW, Belfast, Spojené království, červen 2010.
15. Malek, MA (2006). Zařízení pro uvolnění přetlaku dle norem ASME a API přehledně. New York: McGraw Hill.
16. Vyšetřování požárů motorových vozidel, přístup k počítačovému školení. K dispozici na adrese: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [přístup k datu 06.11.2020].
17. GTR, Návrh globálního technického předpisu (GTR) o vozidlech na vodíkové palivo, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. Organizace spojených národů. Ekonomická komise OSN pro Evropu. Výbor pro vnitrostátní dopravu. Světové fórum pro harmonizaci předpisů pro vozidla, 160. zasedání, Ženeva, 25.–28. června 2013.
18. Royle, M a Willoughby, D (2012). Úniky nezapáleného kapalného vodíku. Zpráva HSL XS11 11/ 70. K dostání v HSL: Buxton.
19. Hall J, Willoughby DB, Hooker P, 2013. Zapálené úniky kapalného vodíku, Buxton: Laboratoř bezpečnosti a ochrany zdraví
20. Mays, T. (2014). Vědecký pokrok a technologické překážky při skladování vodíku H₂FC, Evropská technická škola vodíku a palivových článků. 23.–27. června 2014, Kréta, Řecko.
21. 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.
22. 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].
23. Barry, TF (2003). Modelování profilu expozice požáru: některé údaje o mezní hodnotě poškození (TDL). Bílá kniha, TFBarry Publications, září 2003.
24. Molkov, V a Kashkarov, S (2015). Tlaková vlna z protržení vysokotlaké plynové nádrže při požáru: samostatné a podvozkové vodíkové nádrže. Svazek. 40, č. 36, s. 12581–12603, 2015.
25. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering (Základy bezpečnostního vodíkového inženýrství), části I a II. K dispozici na adrese: www.bookboon.com, e-kniha k bezplatnému stažení.

26. Ruban, S, Heudier, L, Jamois, D, Proust, C, Bustamante-Valencia, L, Jallais, S, Kremer-Knobloch, K a kol. (2012). Riziko požáru u vysokotlakých, plně kompozitních lahví pro aplikace v automobilovém průmyslu. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy, svazek 37, s. 17630–17638.
27. Gambone, LR a Wong, JY (2007). Strategie protipožární ochrany pro vozidla s pohonem na stlačený vodík. 2. mezinárodní konference o bezpečnosti vodíku, San Sebastian, Španělsko, 11.–13. září 2007.
28. Webster, C (2010). Posouzení ochrany pro lokalizovaný požár u zásobníků na stlačený vodík v dopravních prostředcích. Zpráva DOT HS 811 303.
29. Makarov, D a Molkov, V. (2013). Rovinné vodíkové trysky. Mezinárodní časopis vodíkové energii International Journal of Hydrogen Energy, sv. 38, č. 19, s. 8068–8083.
30. Mogi, T a Horiguchi, S (2009). Experimentální studie nebezpečnosti vysokotlakých vodíkových tryskových difúzních plamenů. Časopis o prevenci vzniku škod ve zpracovatelském průmyslu Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Svazek 22, s. 45–51.
31. Hammer, W (1989). Řízení a technologie bezpečnosti práce, 4. vydání, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, kapitola 19.
32. UN WP.29/GRSP/GTR 13-2:
<https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-7-22%20%20Meeting%20minutes%207th%20IWG%20GTR13%20Phase%202.pdf?api%4v2>. [přístup k datu 17.11.2020].
33. Mair, G. W.: Prezentace na konferenci OSN WP.29/GRSP/GTR 13-2-07:
https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-715_BAM_Safety-minimum_burst_ratio%202019-11-07rev.pdf?api%4v2. [přístup k datu 17.11.2020].
34. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov a V. Molkov, „Risk Assessment methodology for onboard hydrogen storage (Metodika posuzování rizik pro skladování vodíku v dopravních prostředcích)“, mezinárodní časopis o vodíkové energii Int. Journal of Hydrogen Energy, sv. 43, s. 6462–6475.
35. Molkov V., Makarov D., Kashkarov S. Composite vessel for hydrogen storage (Kompozitní nádoba pro skladování vodíku), evropská patentová přihláška č. 18706224.5, 2019.
36. Nařízení č. 134. Jednotná ustanovení o schvalování typu motorových vozidel a jejich konstrukčních částí z hlediska bezpečnosti vozidel na vodíkové palivo (HFCV).
37. Schefer R. W., Houf W. G., Williams T. C., Bourne B. a Colton J., „Characterization of high-pressure, under-expanded hydrogen-jet flames (Charakterizace vysokotlakých, nedostatečně roztržitých, ostrých vodíkových plamenů)“, Mezinárodní časopis



- o vodíkové energii International Journal of Hydrogen Energy, sv. 32, č. 12, s. 2081–2093, 2007.
38. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov a V. Molkov, „Socio-Economic Analysis and Quantitative Risk Assessment Methodology for Safety Design of Onboard Storage Systems (Socioekonomická analýza a kvantitativní posouzení rizik bezpečnostních konstrukcí u palubních skladovacích systémů)“, Mezinárodní konference o vodíkové bezpečnosti, Hamburk, 2017, svazek 184.
 39. N. Weyandt, „Analysis of Induced Catastrophic Failure Of A 5000 psig Type IV Hydrogen Cylinder (Analýza vyvolaného katastrofického selhání vodíkové láhve typu IV s tlakem 5 000 psi)“, Zpráva Jizohápadního výzkumného ústavu pro Výzkumný ústav požárů motorových vozidel, 01.06939.01.001, 2005.
 40. N Weyandt, „Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5,000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV (Požár vozidla s vyvoláním katastrofálního selhání vodíkové tlakové lahve s tlakem 5 000 psig v typickém vozidle SUV)“, Zpráva Jihozápadního výzkumného ústavu pro Výzkumný ústav požárů motorových vozidel, 2006.
 41. Y. Tamura, M. Takeuchi, K. Maeda, N. Ohtsuka, K. Sato. Validation of the localized fire test method for on-board hydrogen storage system (Validace zkušební metody lokalizovaným požárem u systémů palubního skladování vodíku). SAE, integrované mechanické systémy v osobních vozidlech 7(3):1027–1035, 2014.