



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 4

Slučitelnost vodíku s různými materiály

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 přednáška poskytuje informace o interakci vodíku s různými typy materiálů a i permeaci vodíku, které jsou mimořádně důležité pro technologie jeho skladování. Ačkoli vodík je nekorozivní plyn, reakce vodíku s některými kovy při vysoké teplotě může vytvářet korozivní hydridy, které pak vytvářejí v kovové mřížce plynové bubliny, tzv. puchýře. Při nízkých teplotách se některé kovy mohou stát křehčími v důsledku změny z tvárných na křehké. Tento proces se nazývá křehnutí chladem. Interakce vodíku s polymery může také vést k bobtnání, tvorbě puchýřů a poškození polymeru, což zvyšuje rychlost prostupu vodíku polymerní maticí. Rychlost prostupu vodíku kovovými nádobami (tj. typu I a II) nebo nádobami s kovovými vložkami (tj. typ III) je zanedbatelná. Rychlost prostupu vodíku zásobníky typu IV však musí být správně regulována na velmi nízkou hodnotu, aby koncentrace vodíku nedosáhla LFL vodíku ve vzduchu (4,0 % obj.).

Klíčová slova

Vodíková křehkost, kov, polymer, puchýře, vstup vodíku, zmírňování následků

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.....	6
3. Interakce vodíku s kovy.....	6
4. Interakce vodíku s polymerními materiály.....	11
5. Omezení prostupování vodíku	12
6. Nová norma pro slučitelnost vodíkových aplikací s polymerními materiály.....	15
Poděkování	16
Literatura a odkazy	16

1. Cílové publikum

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

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

1.1 Popis úlohy: Specialista

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

1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Specialista

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

1.3 Předchozí učení: Specialista

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

2. Úvod a cíle

Téma interakce vodíku a jeho slučitelnosti s různými materiály je rozsáhlé. V této části přednášky se budeme zabývat dvěma různými aspekty: interakcí vodíku s kovovými a polymerními materiály, které se používají především na skladovací nádoby. Vzhledem k malé velikosti molekul a atomů vodíku může být vodík snadno absorbován různými materiály, včetně těch, které se používají k jeho skladování. To následně vede ke zhoršení mechanických vlastností materiálů, což může vést k nežádoucím únikům vodíku a narušení konstrukce.

Cílem přednášky je poskytnout členům zasahujících jednotek dostatečné znalosti pro přijímání vhodných rozhodnutí. Interakce vodíku s materiály se týká všech aplikací FCH. Materiály používané pro skladování jsou však kromě slučitelnosti s vodíkem často vystaveny vysokým tlakům, nízkým teplotám a cyklickému nebo statickému zatěžování. Dle toho je třeba materiály vybírat. Výběrem materiálů slučitelných s vodíkem se zabývají normy ISO platné pro technologie FCH (podrobnější informace o příslušných RCS v přednášce „Zákony, předpisy a normy pro členy zásahových jednotek“ projektu HyResponse, http://www.hyresponse.eu/files/Lectures/RegulationCodesStandards_slides.pdf).

„Vodík má nízkou viskozitu a malé atomy, které mohou být absorbovány do materiálů. Tyto vlastnosti mohou způsobit únik vodíku a křehnutí některých materiálů, které mohou vést k narušení konstrukce skladovací nádoby“ [1]. Mechanická degradace konstrukčních materiálů vlivem vodíku je závažným problémem a způsobila mnoho havárií a nehod při výrobě, skladování, přepravě a používání vodíku [2]. Pro bezpečnost systémů skladování vodíku je zásadní správný výběr vhodných materiálů na jednotlivé komponenty. To se vztahuje na potrubí, stěny skladovacích nádob, plnicích přípojek, ventilů, armatur atd. Němý film natočený v 50. letech 20. století na univerzitě v Delftu ilustruje, jak v oceli v místech defektů a na dalších místech vznikají bubliny vodíku (<https://www.youtube.com/watch?v=bv9ApdzalHM>).

Na konci této přednášky budou členové zásahové jednotky schopni:

- vysvětlit mechanismy interakce vodíku s kovovými a polymerními materiály,
- stanovit vliv vodíkového křehnutí na bezpečnost systémů pro skladování vodíku,
- vymezit jev prostupování vodíku,
- uvést bezpečnou míru prostupování vodíku u vodíkových nádrží v osobních automobilech a autobusech.

3. Interakce vodíku s kovy

Slučitelnost vodíku s kovy je ovlivněna chemickými interakcemi a fyzikálními vlivy, mezi které se řadí:

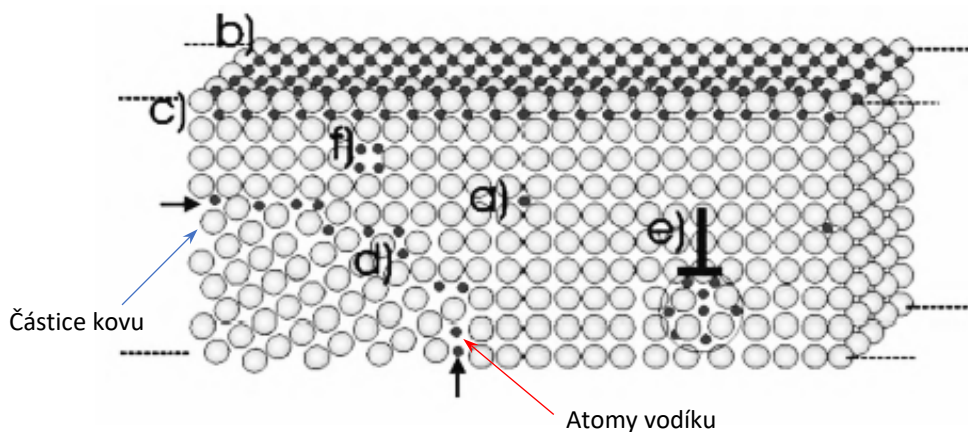
- Koroze: suchá koroze (při vysokých teplotách, *vodíkový atak*); mokrá koroze (nejčastější, způsobená vlhkostí); koroze způsobená nečistotami v plynu.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

- Vodíková křehkost (HE).
- Křehnutí při nízkých teplotách („křehnutí chladem“).
- Prudké reakce (např. zapálení).

Suchá koroze je chemická reakce mezi suchým plynem a kovem, která může vést ke ztenčení stěny láhve [3]. Tento typ koroze není příliš častý, protože rychlost jejího postupu je při okolní teplotě velmi nízká. Při vysokých teplotách však může vodík reagovat s některými kovy a vytvářet například hydridy. Obecně může ve vodíkovém zásobníku po vstupu vody vznikat mokrá koroze. Upozorňujeme, že vodík je nekorodující plyn a ani zavlhka nemůže tento typ koroze způsobit. Při nízkých teplotách mohou některé kovy křehnout. Děje se tak změnou z tvárnosti na křehkost, je-li teplota nižší než teplota „nulové tvárnosti“, která je někdy výrazně vyšší než teplota kryogenu. To představuje problém pro zařízení vystavená pravidelným teplotním cyklům. Několik nehod kryogenních skladovacích nádrží bylo způsobeno křehnutím zastudena.

Jevy vodíkové křehkosti (HE) a vodíkového ataku jsou podrobněji popsány níže. Křehnutí je proces, při kterém různé kovy, především vysokopevnostní oceli, po vystavení vodíku křehnou (tj. ztrácejí svou tvárnost/tažnost) a praskají [1]. Vzniká vniknutím molekulárního nebo atomárního vodíku do kovové mřížky. Dochází k němu při relativně nízkých teplotách (např. při teplotě okolí). K vodíkovému ataku dochází při vyšších teplotách, nad 200 °C. Přesný mechanismus vodíkového křehnutí není jasný. Předpokládá se několik mechanistických cest, jak je znázorněno na obrázku 1: (a) vznik roztoku vodíku v kovové mřížce; (b) adsorpce vodíku na povrchu a (c) na podkladové vrstvě kovu; (d, e, f) akumulace vodíku ve strukturálních defektech, jako jsou hranice zrn a dislokace vakancí. Vodík může v kovové mřížce rovněž vytvářet sloučeniny, jako jsou hydridy kovů nebo metan [4].



Zdroj: Kirchheim a Pundt (2014) [4]

Obrázek 1. Předpokládané cesty vstupu vodíku do kovu a defektů v něm.

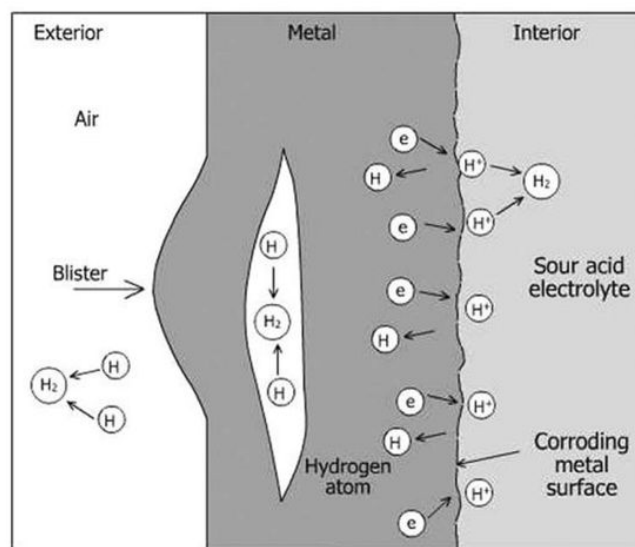
Vysokopevnostní oceli jsou na vodíkové křehnutí nejcitlivější. Mezi příčiny vodíkového křehnutí se řadí:

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

- Některé postupy při výrobě oceli, jako jsou svařování, elektrolytické pokovování, moření atd.
- Vodík vznikající jako vedlejší produkt mokré koroze kovu.
- Povrchové úpravy kovů (např. katodová ochrana kovu proti korozi).
- Adsorpce na povrchu kovu.

Vodíkové křehnutí se dělí do následujících kategorií [5]:

- Křehnutí v důsledku působení okolních vlivů – nastává, když je materiál vystaven vodíkové atmosféře, např. ve skladovacích nádržích.
- Interní reverzibilní křehnutí – vzniká při vstupu vodíku do kovu během jeho zpracování. Tento typ křehnutí může vést ke konstrukčnímu selhání materiálu, který nikdy předtím nebyl vystaven vodíku.
- Křehnutí reakcí s vodíkem – nastává při vyšších teplotách, kdy vodík chemicky reaguje se složkou kovu a vytváří nový mikrostrukturní prvek nebo fázi, jako například hydrid, nebo vytváří plynové bubliny, známé také jako *puchýře* (viz obrázek 2).



Obrázek 2. Tvorba puchýřů způsobená křehnutím v důsledku reakce vodíku

Úroveň procesu HE ovlivňuje celá řada faktorů [5]:

- Materiál:
 - Mikrostruktura
 - Chemické složení
 - Tepelné zpracování a mechanické vlastnosti
 - Svařování

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

- Zpracování zastudena (deformační zpevnění)
- Inkluze nekovových prvků
- Prostředí:
 - Čistota vodíku
 - Parciální tlak vodíku
 - Teplota
 - Napětí a deformace
 - Doba expozice
- Konstrukce a povrchové podmínky:
 - Úroveň pnutí
 - Koncentrace pnutí
 - Povrchové vady

Hodnocení a výběr materiálů vhodných k provozu ve vodíkových systémech by měly být provedeny v dostatečném předstihu před jejich nasazením v aplikacích FCH. Materiál by se neměl používat, dokud nebudou k dispozici údaje, které prokazují, že materiál je vhodný do plánovaných provozních podmínek. V případě pochybností lze materiál podrobit zkoušce citlivosti na HE (např. ISO 11114-4). Podle normy ISO/TR 15916: 2004 je HE možná pro jakýkoli kov [6]. Některé kovy však lze používat bez jakýchkoli opatření. Například mosaz a slitiny mědi (např. beryliová měď CuBe), hliník a jeho slitiny. Naopak mezi kovy, které jsou velmi citlivé na HE, se řadí nikl a slitiny s vysokým obsahem niklu či titan a jeho slitiny. U ocelí může náchylnost na HE záviset na několika výše uvedených faktorech. Mnoho materiálů lze bezpečně používat za kontrolovaných podmínek (např. omezené pnutí, absence povrchových vad atd.) [6].

Jak již bylo zmíněno dříve, nevhodný výběr materiálů vede k nehodám nebo závažným haváriím. Pokud je materiál ovlivněn vodíkovou křehkostí, může při namáhání předčasně a někdy i katastrofálně selhat. Existuje několik příkladů havárií v důsledku nesprávného výběru materiálu [2].

(1) Porucha potrubí v závodě na výrobu vodíku.

K havárii došlo v roce 1996. „V procesu parního reformování metanu (SMR), který vyrábí vodík a páru, došlo k prasknutí potrubí. K prasknutí došlo v potrubí z nerezové oceli o průměru 24 palců, které slouží k obtoku procesního plynu přes vysokoteplotní konvertor (HTS) během uvádění do provozu. Při prasknutí potrubí unikl plyn vznikající při výrobě a obsažený v technologickém zařízení umístěném před a za prasklinou do prostoru dvora závodu SMR. Vypouštěný plyn byl směsí vodíku, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, páry a metanu o tlaku 550 psig a teplotě 650 °F (38 bar a 343 °C). Unikající vysokotlaký plyn způsobil uvolnění

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

energie a následný požár. Požár se podařilo omezit na zařízení SMR, ale zařízení umístěné v blízkosti poruchy potrubí bylo poškozeno. Distribuovaný řídicí systém (DCS) zařízení reformovacího zařízení pracoval správně a automaticky vypnul proces, čímž omezil množství uniklého plynu. Místní okresní hasičský sbor zasáhl na místě během několika minut po události a požár byl uhašen do 10 minut. Nedošlo k žádnému poranění osob ani k úniku akutně nebezpečných materiálů, na které se vztahuje plán řízení prevence rizik (RMPP), nařízení EPA CERCLA a SARA, hlava III [2].

Metalurgické zkoumání poškozeného segmentu potrubí odhalilo praskliny na vnitřní straně potrubí. Praskliny byly důsledkem korozního praskání nerezové oceli pod napětím (SCC) způsobeného přítomností žíraviny (hydroxidu draselného). Nejpravděpodobnějším zdrojem žíraviny bylo malé množství draselného promotoru, který je běžně přítomen v katalyzátoru SMR. Úsek obtokového potrubí HTS, kde došlo k prasknutí, byl za běžného provozu chladný a netekoucí. Uspořádání potrubí umožňovalo, aby se voda a hydroxid draselný zkondenzované z proudu procesního plynu shromažďovaly na nízko položeném místě. Materiál konstrukce obtokového potrubí z nerezové oceli byl náchylný k SCC z koncentrovaného žíravého roztoku, který se v obtokovém potrubí shromažďoval. „Jednou z příčin havárie byla neslučitelnost materiálů. Výsledkem bylo, že „24palcová trubka z nerezové oceli, která selhala, byla nahrazena trubkou ze slitiny 1-1/4 Cr 1/2 Mo, která je odolná vůči SCC. Bylo instalováno revidované uspořádání obtokového potrubí HTS, aby se zabránilo nebezpečným podmínkám, které vedly k poruše. Podrobné přezkoumání nebezpečí a posouzení všech konstrukčních materiálů v plynové soustavě vodíkové elektrárny vedly k preventivní výměně několika dalších částí potrubí a zařízení v procesu SMR na 1-1/4 Cr 1/2 Mo [<https://h2tools.org/lessons/pipe-failure-hydrogen-production-plant>].

(2) Výbuch plyného vodíku způsobený poškozením vnějšího plynového potrubí v zařízení pro testování kosmických raket.

K havárii došlo 16. května 1991 v laboratoři ve městě Kakuda v japonské provincii Mijagi. „Došlo k výbuchu na zkušebním zařízení systému přívodu paliva do raketového motoru. Během testování vysokotlakého systému proudění vodíku o tlaku 42 MPa došlo k poškození výstupu z výfukového potrubí, uvolnil se vodík a explodoval. Zdálo se, že příčinou této nehody bylo poškození výstupu výfukového potrubí tepelným namáháním. Během zkoušky proudil vysokotlaký vodík, který neshořel v hořáku (generátoru plynu), ale v tlumicí věži po průchodu výfukovým potrubím. Výbuch byl způsoben poškozením tohoto potrubí“ [<http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1200114.html>]. Hlavní příčina havárie spočívala ve zkrěhnutí niklové slitiny svařovaného výfukového potrubí po 132 zkouškách vysokotlakého a vysokoteplotního spalování vodíku v průběhu 5 let.

Opatření ke zmírnění následků HE a vodíkového ataku jsou následující:

- Snížení rychlosti koroze (použití inhibitorů nebo povrchových nátěrů).
- Suché podmínky během svařování.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

- Použití čistého plynu.
- Použití čisté oceli (odkysličené).
- Výběr materiálů (přidání vanadu (V) do feritických ocelí, prvků vzácných zemin do feritických ocelí, niklu, uhlíku a manganu do austenitických ocelí).
- Legování chromem, molybdenem, wolframem.
- Tepelné ošetření (pečení) k odstranění absorbovaného vodíku.
- Minimalizace zbytkových pnutí [5].

4. Interakce vodíku s polymerními materiály

Jak již bylo zmíněno, polymerní materiály se stále častěji používají na vložky a obaly nádob na skladování vodíku. Na obaly kompozitních nádrží (typy III a IV) lze použít skleněná, aramidová nebo uhlíková vlákna [3]. Tato vlákna vynikají modulem pružnosti v tahu, pevností v tahu a elongací [3]. Polymery jsou v některých palivových člancích použity také jako materiál na membrány. Přečtěte si prosím o havárii, ke které došlo na PEM FC [7]. Dva jevy, které jsou často spojeny s polymerními materiály používanými v aplikacích FCH: *pronikání* vodíku skrz materiály a *degradace mechanických vlastností* polymerů. Skladování vodíku je z hlediska použitých materiálů značně problematické. Materiály používané pro skladování vodíku musí být lehké, ale zároveň by měly být schopné odolávat extrémně vysokým tlakům a zachovat si svoji integritu. Vodík působí na polymerní materiály několika nežádoucími vlivy:

- (1) *Bobtnání* polymerů, ke kterému dochází v důsledku absorpce/adsorpce plynu (nebo kapaliny).

Výsledkem může být nepříjemné zvětšení rozměrů součástí (zejména u O-kroužků) nebo ke vzniku puklin spojených s náhlým odplyněním při snížení částečného tlaku [8]. Významná úroveň bobtnání může být zastřena „vyluhováním“ změkčovadel a plnidel, která se často používají v polymerních materiálech. Je třeba vzít v úvahu i další důležité vlivy, jako jsou změny mechanické pevnosti a tvrdosti polymeru. Podle norem je bobtnání větší než 15 % v běžných provozních podmínkách označeno jako „NR“ (z angl. „Not Recommended“, nedoporučuje se); bobtnání menší než tato hodnota je označeno jako „A“ (z angl. „Acceptable“, přijatelné), a to za předpokladu, že i ostatní rizika jsou přijatelná. Plynný vodík pod tlakem může vést k bobtnání některých polymerů používaných ve vložkách nádrží.

- (2) *Puchýře* polymerů, které vznikají při rozpouštění velkého množství vodíku.

V polymerním materiálu se může rozpouštět relativně velké množství vodíku, a působení vodíku na polymer tak může způsobit nejen bobtnání, ale také tvorbu *puchýřů*, podobně jako na obrázku 2.

- (3) *Znehodnocení* polymerů v důsledku *nečistot* ve vodíku.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

Pokud plynný vodík obsahuje určitý druh *nečistot*, které nejsou slučitelné s polymerními materiály, mohou tyto nečistoty způsobit zhoršení mechanických vlastností a nakonec i protržení některé součásti. Toto riziko je třeba zvážit v závislosti na zdroji vodíku.

(4) *Nebezpečí požáru.*

Vodík je hořlavý plyn a polymerní materiály se v případě požáru poměrně snadno zapálí. V důsledku toho dochází k degradaci materiálů a k výraznému snížení mechanické pevnosti, což může nakonec vést k protržení. Nádrže typu III a IV nedokáží (zpravidla) odolat působení ohně déle než 6–12 minut. Proto jsou nádrže obvykle vybaveny zařízeními PRD, která jsou schopna vodík během této doby vypustit, což způsobuje dlouhý tryskový požár.

(5) *Prostupnost vodíku.*

Barthelemy [3] uvádí, že prostupnost vodíku polymerní vložkou je jedním z hlavních problémů vysokotlakých vodíkových nádob, společně s vodíkovým křehnutím materiálů.

Všeobecně platí:

- čím je hustota polymeru vyšší, tím více se snižuje prostupnost tímto materiálem,
- čím je krystalinita polymeru vyšší, tím více se snižuje prostupnost polymerem.

Prostupností vodíku se zabývá následující část této přednášky.

5. Omezení prostupování vodíku

Prostupování je jev vlastní všem plynům, které jsou ve styku s polymery, a je výsledkem rozpouštění a difuze plynného vodíku v matici polymerního materiálu. Vzhledem k malé velikosti jeho molekul se zvyšuje difuze vodíku, a tím i jeho prostupování [3].

Podle normy SAE J2578 (2009) lze prostupování vodíku v systémech CGH₂ definovat jako difúzi plynu stěnami nebo póry nádoby, potrubí nebo materiálu [9]. Je třeba poznamenat, že vodík v atomární formě prostupuje kovy, zatímco u polymerů dochází k prostupování vodíku v molekulární formě [10]. Současné zásobníky typu IV používají polymerní vložku, například z vysokohustotního polyethylenu, obvykle obalenou uhlíkovými vlákny uloženými v pryskyřičné matici. Mohou se používat i jiná vlákna, například skleněná nebo aramidová, ale většina automobilových systémů používá uhlíková vlákna. Tloušťka obalu kolem nádoby se liší v závislosti na rozložení pnutí. Nádoby typu III nebo IV se používají ve většině aplikací v automobilovém průmyslu.

Rychlost prostupování určitým materiálem je popsána rovnicí (1), kde J , je rychlost prostupování ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), T je teplota materiálu (K), p_r je tlak v zásobníku (MPa), l je tloušťka stěny zásobníku (m), P_0 je preexponenciální faktor nebo koeficient propustnosti ($\text{mol m}^{-1} \text{MPa}^{-1/2} \text{s}^{-1}$) a E_0 – je aktivační energie (J mol^{-1}):

$$J = P_0 \exp(-E_0 / RT) \frac{\sqrt{p_r}}{l} \quad (1)$$

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

Preexponenciální faktor a aktivační energie závisí na povaze materiálu. Čím vyšší je skladovací tlak, tím vyšší je rychlost prostupování. Rychlost prostupování se také zvyšuje s menší tloušťkou stěny. Rozptyl prostupujícího vodíku ovlivňují tři hlavní jevy: vztlak, difuze a ventilace.

U kovových nádob (tj. typ I a typ II) nebo nádob s kovovými vložkami (tj. typ III) se má za to, že rychlost prostupování je zanedbatelná. Prostupování vodíku je však problémem u nádob s polymerní vložkou (tj. u nádob typu IV). Například hliník má při teplotě 293 K nízkou prostupnost $2,84 \times 10^{-27} \text{ mol m}^{-1} \text{ MPa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, zatímco polymerní materiál, jako je například noryl, má prostupnost $5,55 \times 10^{-15} \text{ mol m}^{-1} \text{ MPa}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$, tj. o 12 řádů vyšší [10].

Ekonomická a technologická životaschopnost vodíkových nádrží v dopravních prostředcích závisí mimo jiné na jejich gravimetrické a objemové kapacitě, jak již bylo v této přednášce zmíněno. Gravimetrická kapacita se v současnosti zvyšuje použitím vysokých tlaků pro skladování cGH₂, což znamená volbu lehkých nekovových nádrží typu III a IV. Jak jsme však právě uvedli, nádrže typu IV se vyznačují silnou prostupností.

Prostupování lze definovat jako dlouhodobé, pomalé uvolňování vodíku ze systému CGH₂. Řízení prostupování vodíku je již dlouho považováno za klíčový faktor při vývoji technologií pro jeho skladování [11]. Prostupování vodíku z palubních nádrží představuje bezpečnostní problém z hlediska uzavřených míst, protože vodík se může po určitou dobu hromadit a vytvářet hořlavou směs se vzduchem. V uzavřeném místě bez ventilace může v důsledku dlouhodobého prostupování vodíku vzrůst jeho koncentrace ve vzduchu na LFL 4 % obj. Pro odhad doby dosažení LFL lokálně, např. pod stropem garáže, nebo homogenně v celé garáži, je důležité vědět, jaké bude rozprostření vodíku v prostoru.

Tvorba hořlavé směsi je hlavním bezpečnostním problémem při používání systémů FCH ve vnitřních prostorách. Existují dvě bezpečnostní otázky: *Jak bezpečné je pronikání vodíku polymerní vložkou použitou v palubní nádrži a jak probíhá jeho rozptýlení v garáži? Je přirozená ventilace dostatečná k eliminaci potenciálního nebezpečí vzniku hořlavé směsi vodíku se vzduchem?* Rozprostření prostupujícího vodíku v prostoru, jako je garáž, kdy je dosaženo LFL vodíku ve vzduchu (4 % obj.), je důležité pro stanovení *maximální přípustné rychlosti prostupu* pro vozidla FC vybavená palubními nádržemi cGH₂ [10].

Uvažujme rozptyl prostupujícího vodíku ze skladovací nádrže v typické garáži s adiabatickými stěnami a nehybným vzduchem. Byly zvažovány tyto parametry: velikost zásobní nádrže: *Délka* = 0,672 m, *D* = 0,505 m, polokoule na obou koncích (*V* = 0,2 m³), rychlost prostupování *J* rovna 1,14 NmL/hr/L objemu nádrže (nižší, než nejvyšší hodnota dovolená evropským právem [12] 6 NmL/hr/L (při 20 °C), typické rozměry garáže *D* × *Š* × *V* = 5 × 3 × 2,2 m (objem *V* = 33 m³), nehybný vzduch, světlá výška podlahy 0,5 m, teplota 298 K. Analytické řešení prokázalo, že doba do dosažení LFL 4 % obj. v uzavřené garáži se zvolenou nádrží a rychlostí prostupování bude činit 240 dní. Na druhou stranu, doba difuze vodíku výškou garáže činí

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

62 051 sekund neboli 0,7 dne, což znamená, že pronikající vodík vytvoří rovnoměrnou směs v celé uvažované výšce garáže.

Byla také provedena studie CFD s cílem prozkoumat rovnoměrnost rozptylu pronikajícího vodíku v prostoru podobném garáži [13]. Numerické simulace byly provedeny na základě originálního přístupu, kdy byl do rovnice zachování vodíku v kontrolním objemu okolo povrchové plochy nádrže zaveden člen zdroje vodíku. Pronikání bylo simulováno jako objemové uvolňování vodíku v tenké vrstvě kontrolních objemů kolem povrchu nádrže o ploše 1,87 m². Simulace CFD ukázaly zanedbatelnou stratifikaci vodíku. Ukázalo se, že maximální koncentrace vodíku v uzavřené místnosti je vždy na horním povrchu nádrže a nikdy nedosáhne 100 % obj. Analytická analýza i numerické simulace prokázaly, že příspěvek difuze a vztahu k odtahu vodíku z povrchu nádrže jsou shodné do 1 minuty od začátku procesu. Podmínky kvaziustáleného stavu v prostoru s přibližně lineární distribucí vodíku shora dolů se pro uvažované rychlosti prostupu dosáhne přibližně za 1 hodinu. Například maximální koncentrace vodíku v čase 133 min na horním povrchu nádrže byla $8,2 \times 10^{-3}$ obj. % (obrázek 3). Zjištěný rozdíl v koncentraci vodíku mezi stropem a podlahou je přibližně 3×10^{-3} obj. % a tento rozdíl se v čase zachovává. Obě hodnoty jsou výrazně nižší než LFL 4 % obj.



Obrázek 3. Snímek rozptylu prostupujícího vodíku v garážovém prostoru z odk. [13]

V důsledku úniku vyvolaného prostupností se vodík uvolňuje ve velmi malých množstvích a rovnoměrně se šíří po povrchu skladovací nádoby. Vzhledem k prakticky rovnoměrnému rozptylu vodíku pronikajícího stěnami polymerní vložky palubní nádrže vozidla s palivovými články zaparkovaného v garáži se uvažuje o dokonalém mísení vodíku se vzduchem. Na základě toho lze vypočítat maximální přípustnou rychlost prostupování [10, 14]:

$$Q_{perm}^{max} = \frac{Q_a \cdot C_{\%}}{100 - C_{\%}} \cdot \frac{60 \cdot 10^6}{V \cdot f_a \cdot f_t}, \quad (2)$$

kde $C_{\%}$ – koncentrace vodíku ve vzduchu, obj. %;

Q_a a Q_g – průtok vzduchu, resp. únik plynného vodíku, m³/min;

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

V – vodní objem vodíkové nádrže, L;

f_a – bezpečnostní koeficient stárnutí uvažovaný jako 2 z důvodu neznámých účinků stárnutí;

f_t – bezpečnostní koeficient zkušební teploty (3,5 u zkoušek při teplotě 20 °C a 4,7 u zkoušek při 15 °C).

Hodnoty maximální přípustné míry prostupu pro osobní automobil a městský autobus jsou vypočteny a uvedeny v tabulce 1 s ohledem na následující skutečnosti:

- Rychlost prostupu se udává v Nml/hod/l vodního objemu.
- Prostupující vodík lze považovat za homogenně rozptýlený.
- Nejhorší věrohodná intenzita přirozené ventilace garáže v obytné budově činí 0,03 výměny vzduchu za hodinu (ACH).
- Nejvyšší dovolená koncentrace vodíku činí 1 % obj., tj. ¼ LFL.
- Nejvyšší dlouhodobá teplota materiálu je 55 °C.

Tabulka 1. Vypočtené bezpečné rychlosti prostupování vodíku

Minimální zkušební teplota (°C)	Nejvyšší přípustná rychlost prostupování (ml/hod/l)	
	Osobní automobil	Městský autobus
15	6,0	3,7
20	8,0	5,0

Při rychlosti prostupování uvedené v tabulce 1 by rozptýl vodíku v typické garáži nepředstavoval potíže. Tyto přípustné rychlosti prostupování upravuje evropské právo [12]. Jinde jsou pro rychlost prostupování vodíku přijímány různé limity. Porovnejte například následující úrovně:

- Japonský automobilový výzkumný ústav: **5 Nml/hod/l** (15 °C).
- Společnost automobilových inženýrů SAE J2579, konec životnosti, 55 °C: **150 Nml/min/vozidlo**.
- ISO/TS15869: 2009 na konci životnosti (20 °C): **75 Nml/min/nádoba**.

6. Nová norma pro slučitelnost vodíkových aplikací s polymerními materiály

V současné době chybí zkušební metody pro posouzení odolnosti konstrukce a vlastností polymerů ve vodíkových aplikacích. Slučitelnost polymerů by měla být na úrovni materiálu. Byla sestavena nová norma s názvem „CHMC 2 – Zkušební metody pro posuzování slučitelnosti materiálů v aplikacích se stlačeným vodíkem – polymery“. Normu vydala organizace ANSI / CSA (srpen 2019) [15]. Výsledky zkoušek mají poskytnout základní porovnání vlastností polymerních materiálů v aplikacích využívajících stlačený vodík. Norma

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

předkládá seznam prioritních zkoušek. První z nich je prostupnost vodíku, kdy se zkouší, zda a do jaké míry je polymer schopen zadržet vodík v materiálu. Druhou zkouškou je fyzikální stabilita, která zjišťuje, nakolik je polymer schopen zachovat své rozměry (bobtnání nebo smršťování) a/nebo hmotnost. Třetí zkouška je rychlá cyklická zkouška, při níž se testuje degradace materiálu (extruze, pukliny nebo puchýře) v důsledku působení vodíku. Byly vybrány speciální zkoušky, které sledují změny vlastností polymeru a ověřují, zda si materiál dokáže zachovat mechanické vlastnosti z hlediska konstrukce a komprese. Zkouška je reologická. Pokud polymer není schopen zachovat těsnost rozhraní a konstrukci s krycím povrchem, dochází k dynamickému opotřebením třením. Poslední kritickou zkouškou je zkouška kontaminace materiálem, při níž se zkoumá uvolňování složek materiálu způsobující kontaminaci vodíku.

Poděkování

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

Literatura a odkazy

1. 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].
2. Havárie H₂, Hlášení havárií H₂ a Poučení (databáze). K dispozici na adrese: <http://www.h2incidents.org/> [přístup k datu 06.11.2020].
3. Barthelemy, H (2011). Technologie skladování vodíku, slučitelnost materiálů s vodíkem. Výukové materiály Společné evropské letní školy pro palivové články a vodíkovou technologii. Srpen 2011, Viterbo, Itálie.
4. Kirchheim R, Pundt A (2014). 25 – Vodík v kovech. Fyzikální metalurgie (páté vydání): 2597–2705.
5. Barthelemy, H (2006). Slučitelnost kovových materiálů s vodíkem. Výukové materiály 1. evropské letní školy o bezpečnosti vodíku, 15.–24. srpna 2006.
6. ISO/TR 15916 (2004). Základní hlediska bezpečnosti vodíkových systémů. Mezinárodní organizace pro normalizaci. Technická komise ISO 197, Vodíkové technologie. Mezinárodní organizace pro normalizaci, Ženeva.
7. Husar, A, Serra, M, Kunusch, C. (2007). Popis selhání těsnění v 7člávkovém zásobníku PEMFC. Časopis o energetických zdrojích Journal of Power Sources, svazek 169, s. 85–91.

Přednáška 4: Slučitelnost vodíku s různými materiály

8. Mafeld, A. (2015). CPV: Regionální trendy na světovém trhu. JEC Asia: Fórum o kompozitních tlakových nádobách. Singapur, 22. října 2015.
9. SAE J2579 (2009). Technická informační zpráva o palivových systémech pro vozidla s palivovými články a jiná vozidla na vodík, SAE International, Detroit, Michigan, USA, leden 2009.
10. 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.
11. Mitlitsky, F, Weisberg, AH a Blake, M (2000). Skladování vodíku v dopravních prostředcích pomocí lehkých nádrží. Národní laboratoř Lawrence Livermora. Sborník příspěvků ze symposia Vodík DOE 2000 v USA, NREL/CP-570e28890, USA.
12. 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].
13. Saffers, JB, Makarov, DV a Molkov, VV (2011). Modelování a numerická simulace prostupování a šíření vodíku v garáži s adiabatickými stěnami a nehybným vzduchem. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 36(3), s. 2582–2588.
14. Adams, P, Bengaouer, A, Cariteau, B, Molkov, V a Venetsanos, AG (2011). Přípustná míra prostupování vodíku ze silničních vozidel. Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 36, s. 2742–2749.
15. CSA/ANSI CHMC 2, 1. vydání, srpen 2019 – Zkušební metody pro posuzování slučitelnosti materiálů v aplikacích se stlačeným vodíkem – polymery.