



Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 5

Bezpečnost kapalného vodíku

ÚROVEŇ III

Velitel zásahu

Informace uvedené v této přednášce jsou určeny pro úroveň **Velitel zásahu**.

Toto téma je k dispozici také na úrovních I a IV.

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 PRESLHY 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, České republiky, Švýcarska a Norska. Důležitý je rovněž výstup 6.1 – Příručka vodíkové bezpečnosti: kapitola o bezpečnosti LH2 z projektu Prenormativní výzkum bezpečného používání kapalného vodíku (PRESLHY) (číslo grantové dohody 779613).

Souhrn

Pro různé aplikace vodíku, kde je zásadním problémem objem, je zkapalněný vodík (LH_2) nezbytný z důvodu snížení objemu. Existují však i další situace, kdy kapalný stav představuje rozumné a hospodárné řešení pro skladování a distribuci velkého množství vodíku v závislosti na požadavcích koncového uživatele. Kromě toho je výhodou LH_2 jeho extrémní čistota, takže je vhodný do mnoha průmyslových aplikací. Hlavní nevýhodou je enormní spotřeba energie potřebná ke zkapalnění plynného vodíku, což má významný dopad na hospodárnost nakládání s LH_2 .

Tato přednáška vychází z dokumentu Výstup 6.1 – Příručka vodíkové bezpečnosti: kapitola o bezpečnosti LH_2 z projektu Prenormativní výzkum bezpečného používání kapalného vodíku (PRESLHY). Experimentální a teoretické zkoumání charakteristik kapalného vodíku, jeho příznivých i nepříznivých vlastností, jakož i poznatky získané při nehodách vedly k vytvoření souboru předpisů, norem, nařízení a směrnic, které přispěly k současné vysoké úrovni bezpečnosti. To platí jak pro výrobu LH_2 , tak pro metody mobilního nebo stacionárního skladování a přepravy/distribuce LH_2 a jeho využití ve vědě i v průmyslu.

Klíčová slova

Kapalný vodík, kryogenní únik, náhodný únik, spalování, technologie kapalného vodíku

Obsah

Souhrn.....	3
Klíčová slova	3
1. Cílové publikum	5
1.1 Popis úlohy: Velitel zásahu	5
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Velitel zásahu.....	5
1.3 Předchozí učení: Velitel zásahu	5
2. Úvod a cíle.....	5
3. Vlastnosti kapalného vodíku.....	6
3.1 Fyzikální vlastnosti	6
3.2 Chemické vlastnosti	7
4. Nebezpečnost kapalného vodíku	7
4.1 Fyziologické problémy s kryogenním vodíkem.....	8
4.2 Okamžité zapálení uvolněného tlakového LH ₂	9
4.3 Opožděné zapálení uvolněného tlakového LH ₂	9
4.4 Odpařování kryogenní vodíkové kaluže	10
4.5 Výbuch neohraňčeného mraku par (UVCE).....	10
4.6 Jev BLEVE.....	11
5. Uvolňování kryogenní tekutiny	11
6. Technologie kapalného vodíku	11
6.1 Proces výroby kapalného vodíku a infrastruktura.....	11
6.2 Skladování a přeprava kapalného vodíku.....	12
6.2.1 Skladování kapalného vodíku	12
6.2.2 Kryostat pro stacionární aplikace.....	14
6.3 Čerpací stanice na zkapalněný vodík	15
6.4 Systémy s kapalným vodíkem pro mobilitu.....	19
6.4.1 Automobily	19
6.4.2 Autobusy	19
7. Nebezpečí kapalného vodíku a související rizika pro členy zásahových jednotek	19
8. Bezpečnostní opatření a technická řešení	20
Literatura a odkazy	20

1. Cílové publikum

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

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

1.1 Popis úlohy: Velitel zásahu

Velitelé zásahu odpovídají za strategické řízení taktiky a operací. Musí účinně a bezpečně organizovat zdroje, aby dosáhly nejvhodnějšího řešení zásahu. Velitel zásahu pracuje v jasném rámci velení, který mu pomáhá strukturovat, organizovat a řídit jakoukoli mimořádnou událost. Strategie a rámec musí být přizpůsobitelné co do rozsahu a funkcí, aby bylo možné čelit různým a novým typům mimořádných událostí a umožnit bezpečné a účinné nasazení a využití všech dostupných zdrojů.

1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Velitel zásahu

Technické znalosti nacvičené s ohledem na rozvoj velitelských dovedností a jednání, které jsou základem pro správný úsudek, rozhodování a řízení dostupných zdrojů a pro interakci s ostatními organizacemi a agenturami. Vyžaduje se schopnost získávat, vstřebávat a používat informace někdy za složitých okolností a současně pracovat za podmínek extrémního stresu.

1.3 Předchozí učení: Velitel zásahu

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

Využití zkapalněného vodíku (LH_2) v praktických aplikacích je velmi zajímavé vzhledem k vyšší hustotě energie LH_2 v porovnání se stlačeným plynným vodíkem (cGH_2). LH_2 se zpravidla používá jako koncentrovaná forma skladování vodíku. Skladování plynu v kapalném stavu zabere méně místa než skladování v plynném stavu. Hustota LH_2 činí při standardním tlaku a bodu varu (1 atm, 20,3 K) pouze $70,8 \text{ kg m}^{-3}$. LH_2 vyžaduje kryogenní technologie skladování, jako jsou speciální tepelně izolované zásobníky, a vyžaduje zvláštní manipulaci společnou pro všechny druhy skladování kryogenních paliv, což přináší potenciální rizika pro výrobu, přepravu i použití LH_2 .

Cílem této přednášky je poskytnout členům zásahových jednotek dostatečné znalosti a informace o potenciálním nebezpečí souvisejícím s LH_2 a pomoci jim pochopit vlastnosti a chování LH_2 .

Přednáška 5: Kapalný vodík

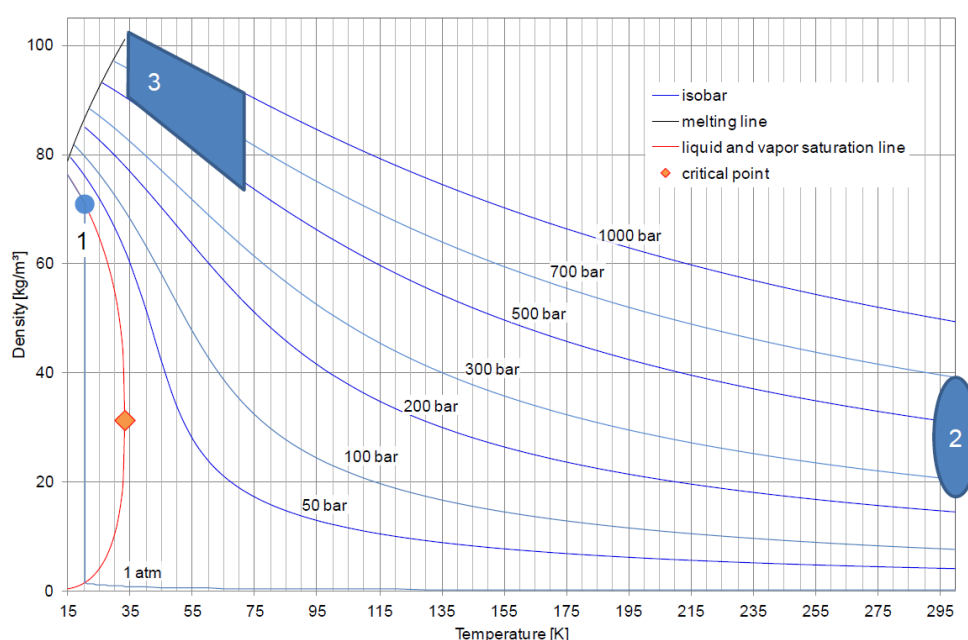
Na konci této přednášky budou členové zásahové jednotky:

- chápat fyzikální a chemické vlastnosti LH_2 ,
- znát nebezpečí kryogenního vodíku,
- dokázat rozpoznat uvolňování a hoření kryogenního vodíku a tepelná a tlaková rizika,
- znát technologie výroby, skladování a přepravy LH_2 ,
- umět identifikovat riziko a nebezpečí LH_2 relevantní pro členy zásahových jednotek.

3. Vlastnosti kapalného vodíku

3.1 Fyzikální vlastnosti

Kapalný vodík (LH_2) je kapalný stav prvku vodík. Aby mohl vodík existovat jako kapalina, musí být ochlazen pod svoji kritickou teplotu 33 K. Aby však byl v plně kapalném stavu při atmosférickém tlaku, musí být vodík ochlazen na teplotu 20,28 K ($-252,87^\circ\text{C}$) [1]. Trojný bod vodíku je při teplotě 13,81 K [1] a tlaku 7,042 kPa [2]. Kapalný vodík má také mnohem vyšší specifickou energii než benzín, zemní plyn nebo nafta. Kapalný vodík se zpravidla používá jako koncentrovaná forma pro skladování vodíku. Skladování plynu v kapalném stavu zabere méně místa než skladování plynu v plynném stavu při normální teplotě a tlaku. Hustota kapaliny je však ve srovnání s jinými běžnými palivy velmi nízká. Po zkapalnění může být vodík uchováván jako kapalina v tlakových a tepelně izolovaných nádobách. Hustota kapalného vodíku je pouze 70,99 g/l (při teplotě 20 K), a relativní hustota pouhých 0,07 (obrázek 1). Energetická hustota vodíku je velmi vysoká: 1 kg vodíku obsahuje přibližně 2,5krát více energie než 1 kg zemního plynu. Přestože specifická energie vodíku je více než dvakrát vyšší než u jiných paliv, má pozoruhodně nízkou objemovou energetickou hustotu, mnohonásobně nižší. Hlavní vlastnosti LH_2 jsou shrnuty v tabulce 1.



Přednáška 5: Kapalný vodík

1 – kapalina při ~20 K; 2 – stlačený plyn při ~300 K; 3 – kryogenní stlačený plyn

Obrázek 1. Hustota vodíku v oblasti nízkých teplot v závislosti na tlaku [3].

3.2 Chemické vlastnosti

Vodík je schopen chemicky reagovat s většinou ostatních prvků. Ve spojení s kyslíkem je vodík vysoce hořlavý v širokém rozsahu koncentrací. Hoří nesvítivým horkým plamenem a spaluje se na vodní páru, přičemž se uvolňuje chemicky vázaná energie jako teplo (spalné teplo: 286 kJ/mol). Stechiometrická směs vodíku se vzduchem obsahuje 29,5 % objemových vodíku. Rozsah hořlavosti je 4–75 % obj. koncentrace ve vzduchu, až 95 % obj. v kyslíku a rozšiřuje se s rostoucí teplotou. Dolní mez hořlavosti (LFL) jako minimální množství paliva, které podporuje spalování, je obvykle důležitějším limitem pro úniky s nízkou rychlostí, protože při kontinuálním úniku bude dosažena jako první. Nejdůležitější je, že mrak s >4% koncentrací vodíku může pokrývat větší vzdálenost a větší plochu od místa uvolnění.

K jeho zapálení stačí slabá jiskra nebo elektrostatický výboj lidského těla, který se pohybuje v rozmezí 10 mJ; tím se však vodík neliší od jiných hořlavých plynů. Minimální zápalná energie se dále snižuje s rostoucí teplotou, tlakem nebo obsahem kyslíku. Nedávno byla provedena měření při kryogenních teplotách [6].

4. Nebezpečnost kapalného vodíku

Kapalný vodík vyžaduje kryogenní technologie skladování, jako jsou speciální tepelně izolované nádoby, a vyžaduje speciální manipulaci, která je společná pro skladování všech kryogenních paliv. V případě vodíku jsou podmínky podobné, ale důsledky mohou být závažnější než u kapalného kyslíku. I v tepelně izolovaných nádobách je obtížné udržet tak nízkou teplotu a vodík postupně uniká. S kapalným vodíkem souvisí mnoho stejných bezpečnostních problémů jako v případě jiných forem vodíku. Kapalný vodík je navíc dostatečně chladný na to, aby dokázal zkapalnit, případně dokonce způsobit ztuhnutí kyslíku, což může představovat nebezpečí výbuchu.

Za účelem definování různých nebezpečných scénářů a souvisejících důsledků se uvažuje pouze o skladování LH₂. Tabulka 1 shrnuje tyto události s uvedením počátečních příčin a možných konečných důsledků.

Přednáška 5: Kapalný vodík

Tabulka 1. Popis možných nebezpečných událostí.

Obávané události	Hlavní podmínky	Důsledky
1 – Protržení zásobníku při pracovním tlaku (P_W) (dopadající oheň/fragment)	100% plyný H_2 – 10 bar – nádoba typu I	Přetlak a fragmenty
2 – Havarijní událost při skladování kapalného H_2 (případ požáru) na $2P_W$	Výbuch zásobníku LH_2 Zášlehový požár	„BLEVE“ s tepelnými účinky
3 – Porucha skladovacího zařízení (protržení nebo proražení)	10 bar, rychlé šíření a odpařování kapalného H_2 na podlaze	Odpařování kaluže a tvorba kryogenního mraku s účinky přetlaku v případě vznícení hořlavého mraku
4 – Netěsnost potrubí mezi zásobníkem a čerpadlem	10 bar, kapalina * dvoufázové tlakové uvolňování * a/nebo kaluž kapalného H_2 , odpařování tvořící hořlavý mrak	Proud kapalného vodíku a potenciální srážky, které na podlaze vytvoří kaluž LH_2 , a účinky přetlaku v důsledku vznícení hořlavé směsi
5 – Netěsnost potrubí mezi čerpadlem a odpařovačem atm.	1000 bar, kapalina * dvoufázové tlakové uvolňování, které se však chová jako vysokotlaký proud plynu	Chování takřka vysokotlakého proudu plynu s účinky přetlaku v důsledku vznícení
6 – Protržení zásobníku při tlaku prasknutí (P_R)	100% plyn – 10 bar, typ I	Přetlak a fragmenty

Poznámka: BLEVE– výbuch expandující páry vroucí kapaliny.

Pokud jde o výše uvedené situace, lze zdůraznit, že některé z nich jsou specifické pro kapalný vodík a jiné obávané události v souvislosti s plynem jsou již popsány.

4.1 Fyziologické problémy s kryogenním vodíkem

Vodík je klasifikován jako nejedovatý a nekyselý, nekarcinogenní, je to jednoduchá dusivá látka, u níž není stanovena prahová limitní hodnota (TLV) ani hodnota LD50 (smrtelná dávka 50 %) [7].

Odpařování uvolněného kapalného vodíku ovlivňuje složení atmosféry, zejména v (částečně) uzavřených prostorech, a hrozí tak nebezpečí udušení. Obrovská rychlost expanze kapaliny a okolního vzduchu v kombinaci s kondenzací O_2 z okolního vzduchu a hořením hořlavých směsí H_2 se vzduchem vede ke značnému zředění místní atmosféry. Objemový podíl kyslíku nižší než 19,5 % považuje NASA za nebezpečný pro člověka; podíl nižší než 8 % je smrtelný do několika minut (tabulka 2). Úroveň aktivace poplašné signalizace bývá obvykle nastavena na 19 % kyslíku.

Tabulka 2. Vliv atmosféry s klesajícím obsahem kyslíku na člověka.

Obsah kyslíku ve vzduchu (%)	Příznaky
~21–19	Žádné
~19–15	Zkrácení reakční doby, žádné viditelné účinky

Přednáška 5: Kapalný vodík

~15–12	Ztížené dýchání, zrychlený srdeční tep, poruchy pozornosti nebo koordinace
~12–10	Závratě, chybný úsudek, špatná svalová koordinace, rychlá únava, lehce namodralé rty
~10–8	Nevolnost, zvracení, neschopnost pohybu, ztráta vědomí s následnou smrtí
~8–6	Poškození mozku po 4–8 minutách, smrt do 8 minut
<6	Bezvědomí po 40 s, respirační selhání, smrt

Přímý kontakt s kapalným vodíkem nebo s povrchem s velmi nízkou teplotou způsobuje kryogenní „popáleniny“ podobné popáleninám teplem. Živá tkáň zmrzne s výjimkou velmi krátkých kontaktních období, kdy je teplotní rozdíl mezi kryogenem a kůží stále vysoký (režim varu filmu) a přenos tepla malý. Přimrznutí kůže k chladnému povrchu může vést k jejímu vážnému poškození při odstraňování. Dlouhodobé vystavení kůže studenému vodíku může způsobit omrzliny. Příznakem je krátkodobá lokální bolest. Zmrzlé tkáně jsou nebolestivé, mají voskový vzhled a světle bělavou nebo nažloutlou barvu. Rozmrazování zmrzlé tkáně může způsobit intenzivní bolest. Může nastat též šok. Dlouhodobé vdechování studených par nebo plynu může způsobit závažné poškození plic. Zejména oči jsou citlivé na chlad. Delší vystavení nízkým teplotám po velkém úniku snižuje tělesnou teplotu, což vede k podchlazení, poruchám orgánových funkcí a k dechovému útlumu [4].

S náhodným únikem kapalného vodíku nejsou spojena žádná významná rizika pro životní prostředí, protože není toxický.

4.2 Okamžité zapálení uvolněného tlakového LH₂

Zdá se, že okamžité zapálení vysokotlakého proudu LH₂ je podobné jako u vysokotlakého proudu plynného vodíku, přičemž v důsledku vznícení vzniká přetlak.

4.3 Opožděné zapálení uvolněného tlakového LH₂

Vyšší hustota nasycených vodíkových par při nízkých teplotách může způsobit, že po okamžitém úniku kapalného vodíku bude vodíkový mrak proudit vodorovně nebo směrem dolů (s tím je třeba počítat při zásahu na místě nehody). Kondenzace vzdušné vlhkosti obvykle přidá do směsného mraku také vodu (čímž se mrak stane viditelným), takže mrak ještě zhoustne.

Přednáška 5: Kapalný vodík



Obrázek 2. Rozsáhlé uvolňování a zpožděné zapálení LH₂ (5 bar – 12 mm; projekt PRESLHY – HSE).

Vzhledem k vysoké hustotě kapaliny a jejímu odpařování při okolní teplotě je hořlavý mrak výrazně větší než mrak, který vzniká při úniku plynného vodíku (obrázek 2). Proto jsou důsledky v případě zapálení tohoto hořlavého mraku důležitější z hlediska intenzity a vzdálenosti účinků. Pokud je tlak dostatečně nízký nebo průměr otvoru, kudy se vodík uvolňuje, dostatečně velký, může být za určitých podmínek navíc k vodíkovému proudu pozorován jev deště (tvorba vodíkových kapének dopadajících na podlahu a vytvářejících vodíkovou kaluž). V těchto případech je obtížné určit, který jev – tryskání, či kaluž – vyvolá v případě zapálení závažnější důsledky nebo jaké budou následky kombinace těchto dvou fyzikálních jevů.

4.4 Odpařování kryogenní vodíkové kaluže

Únik kapalného vodíku může způsobit vznik kaluže. Kapalný vodík se vypařuje a vytváří hořlavý mrak o značném objemu. Šíření a rozptýlování mraku významně ovlivňují větrné podmínky. V roce 2020 provedl ústav KIT pokusy s malou kaluží, které neprokázaly samovznícení kaluže kapalného vodíku. Nucené zapálení (jiskra) nad kaluží však ukázalo, jak důležitý vliv na účinky deflagrace mají vlastnosti podlahy. Písek a beton vyvolávají stejné chování, ovšem šterk následky zapálení vystupňoval.

První simulace s přítomností retenční jámy, jejímž cílem je omezit šíření kapaliny, navíc ukazují významný vliv této konfigurace na rychlost odpařování. V přítomnosti retenční jámy by se výrazně snížila rychlost odpařování LH₂, což by vedlo k menšímu a dlouhotrvajícímu rozptýlenému mraku. Rozptýlený mrak by v případě úniku bez retenční jámy měl tendenci šířit se výše od podlahy a rychle by zanikl. Výsledky je třeba v budoucnosti potvrdit dalšími výpočty a porovnáním s dalšími experimenty.

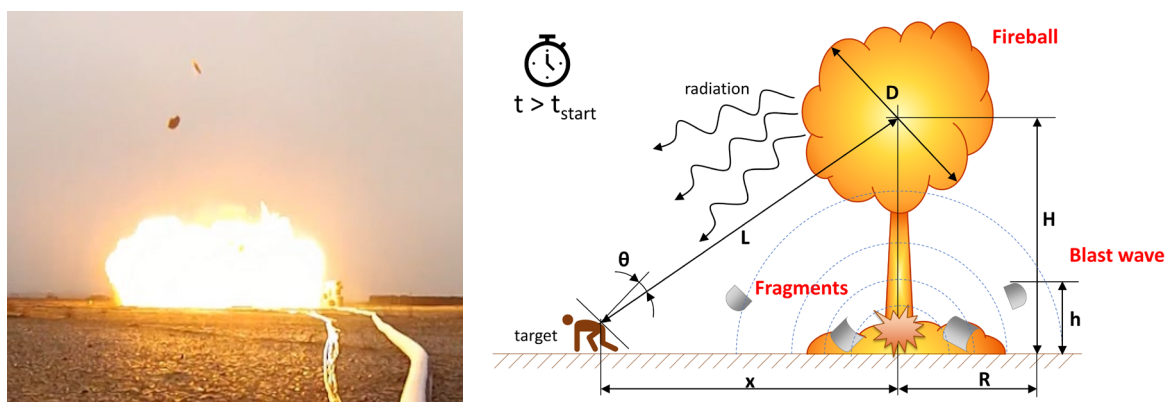
4.5 Výbuch neohraničeného mraku par (UVCE)

V případě úniku LH₂ v průmyslovém areálu by se mohl vytvořit chladný a reaktivní mrak obsahující směs H₂ se vzduchem. V případě zapálení by plamen mohl interagovat s překážkami (odpařovač, potrubí, vegetace), což by mohlo vést k urychlení plamene a v nejhorším případě i k přechodu deflagrace v detonaci.

Přednáška 5: Kapalný vodík

4.6 Jev BLEVE

BLEVE (z. angl. „boiling liquid expanding vapor explosion“, tj. výbuch expandující páry vroucí kapaliny) je událost spojená s katastrofickým selháním tlakové nádoby obsahující kapalinu, která je skladována při teplotě vyšší než teplota nasycení při atmosférickém tlaku. Při poruše část kapaliny přejde v páru, což vede ke vzniku přetlaku, a zapálení uvolněného obsahu vytvoří velkou ohnivou kouli, která může určovat rozsah nebezpečí. Toto nebezpečí se tedy týká i LH₂, který je sice skladován kryogenně, ale také za mírného tlaku. Přestože nádoby na LH₂ jsou zkonstruovány tak, aby v případě ztráty izolačního podtlaku bezpečně uvolnily svůj obsah, mohlo by selhání/blokování tohoto systému vést ke vzniku jevu BLEVE, případně by požár mohl tlak zvýšit a způsobit BLEVE s ohnivou koulí v důsledku nedostatečného uvolnění tlaku.



Obrázek 3. Hlavní důsledky BLEVE (Foto: BLEVE na nádrži zkapalněného zemního plynu) [12].

5. Uvolňování kryogenní tekutiny

Procesy uvolňování a následné distribuce plynu do značné míry závisejí na jeho termodynamickém stavu během skladování. Pokud dojde k úplnému selhání skladovací nádoby, vytvoří stlačené plyny volný proud nebo se bleskově uvolní. Při kryogenním skladování se látka uvolňuje – v závislosti na místě úniku – jako nasycená pára, nebo jako kapalina, která se začne okamžitě vypařovat. Znepokojujícími parametry jsou expanze mraku hořlavých par, výška, které může mrak dosáhnout, doba, než se dostatečně zředí pod mezní hodnoty hořlavosti, a celkové množství paliva v mraku.

6. Technologie kapalného vodíku

6.1 Proces výroby kapalného vodíku a infrastruktura

Jednou z výzev při budování vodíkového hospodářství je vytvoření efektivní výrobní a dodavatelské infrastruktury. Velkoobjemová distribuce upřednostňuje relativně hustou kapalnou fázi LH₂, ovšem nevýhodou zkapalňování je stále její nízká energetická účinnost.

Přednáška 5: Kapalný vodík

Historicky se LH₂ používal zejména jako raketové palivo, kde nízká účinnost výroby nepředstavovala překážku. V USA byl v rámci kosmických programů zahájen rozsáhlý program zkapaňování vodíku, který vedl ke konstrukci a výstavbě velkých zkapaňovacích závodů.

Velkokapacitní zařízení jsou obvykle realizována Claudovým procesem s předchlazením LN₂, který poskytuje přijatelnou účinnost, alespoň pro dřívější hlavní použití v podobě raketového paliva. Celý proces se skládá z prvotní čisticí jednotky, dalších externích chladičů s héliem nebo směsnými chladivými jako provozním médiem. Expanze je rozdělena až na 6 stupňů a je použito několik ortho-para převodníků. Všechny chladné části jsou umístěny v chladicím boxu, který je tepelně izolován například perlitem.

6.2 Skladování a přeprava kapalného vodíku

6.2.1 Skladování kapalného vodíku

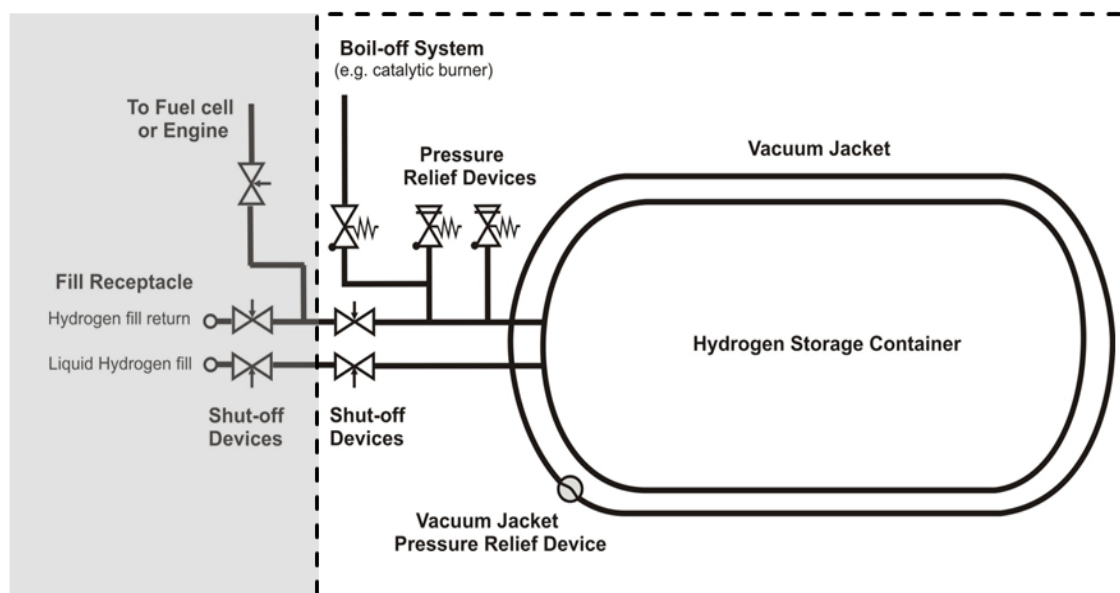
Zásobníky kapalného vodíku již dávno existují v profesionálním použití. Doposud však neexistuje žádné veřejně dostupné úložiště kapalného vodíku. Zásobníky na LH₂ pojmu více vodíku než zásobníky na GH₂: objemová kapacita LH₂ činí 0,070 kg/l oproti 0,030 kg/l u zásobníků na GH₂ při tlaku 70 MPa. Ke zkapaňování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

Objemový expanzní poměr LH₂ vůči GH₂ činí 848. LH₂ se skladuje 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.

Hlavní součásti nádrže LH₂ jsou znázorněny na [obrázku 4](#). Patří mezi ně:

- skladovací nádrž na LH₂,
- uzavírací zařízení,
- systém odpařování varem,
- teplotou ovládaná zařízení pro uvolnění přetlaku (TPRD),
- případná propojovací potrubí a armatury mezi výše uvedenými součástmi.

Přednáška 5: Kapalný vodík

Obrázek 4. Schematické znázornění systému skladování LH₂ z odkazu [13]

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 [14].
3. Odpařování varem. Obavy vzbuzuje, když vozidla stojí delší dobu, protože u nich je možný nárůst tlaku, dokud se neotevrou 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.

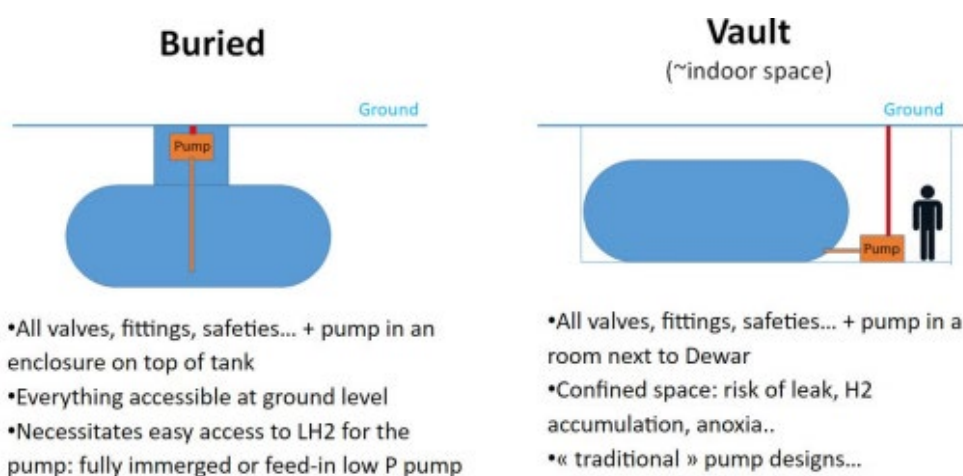
Tato skladovací zařízení mohou být svislá i vodorovná. Stacionární kryogenní zásobníky mají objem od 10 m³ do 300 m³ s vnitřním tlakem okolo 12 bar.

Přednáška 5: Kapalný vodík



Obrázek 5. Horizontální a vertikální zásobníky kapalného vodíku. (Zdroj Air Liquide).

Většina zásobníků na LH_2 je nadzemní. Existuje však i několik případů podzemních úložišť LH_2 , zapuštěných nebo komorových, jak je znázorněno a uvedeno na [obrázku 6](#).



Obrázek 6. Dvě hlavní konstrukce podzemních úložišť LH_2 .

6.2.2 Kryostat pro stacionární aplikace

Kryogenní nádoby se ke skladování a přepravě kapalného vodíku běžně používají již déle než 70 let



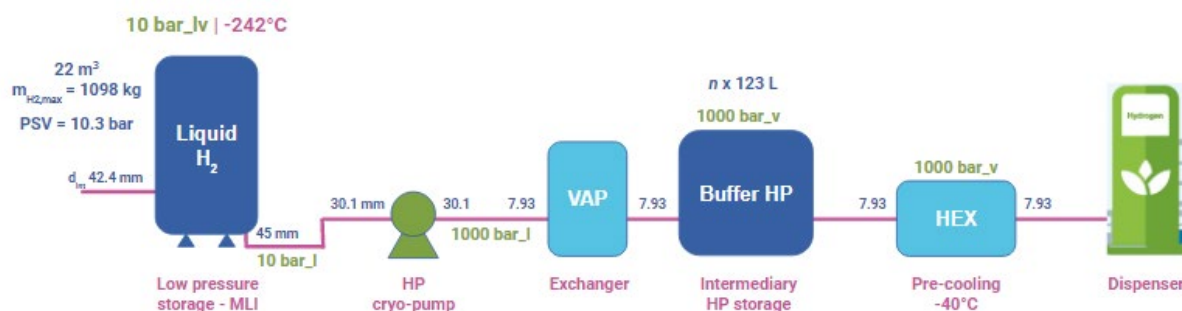
Obrázek 7 Zásobníky LH_2 v závodě na zkapalňování plynu společnosti Waziers.

Přednáška 5: Kapalný vodík

6.3 Čerpací stanice na zkapalněný vodík

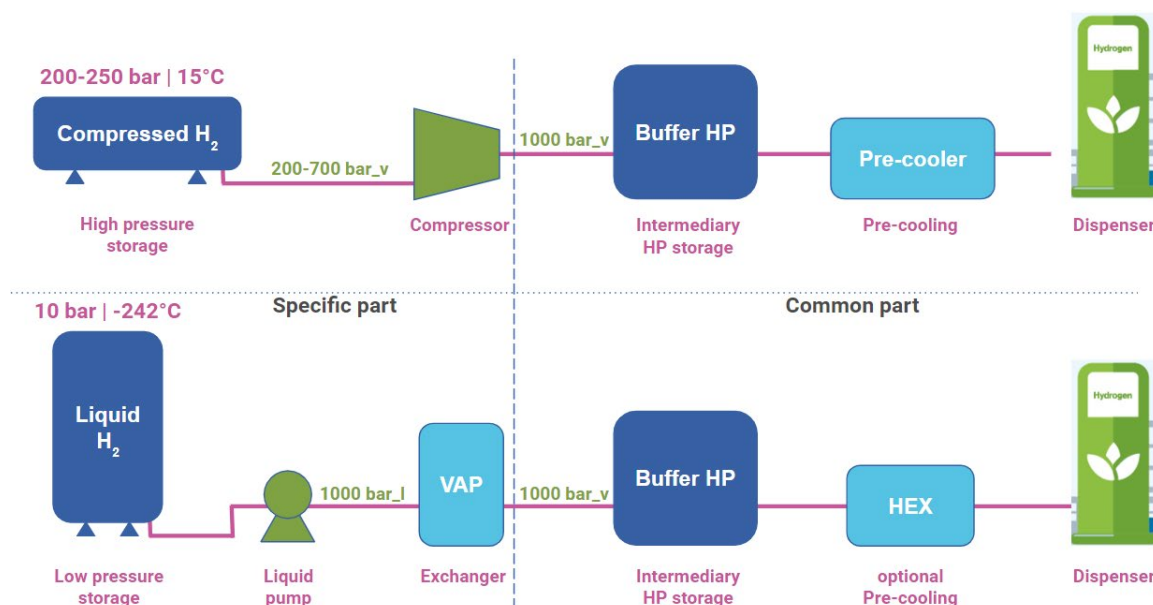
Čerpací stanice na LH₂ se skládá v zásadě ze součástí uvedených na [obrázku 8](#):

- nádrž na LH₂ (cca 20 m³ – 1 000 kg H₂) s maximálním provozním tlakem 10,3 bar,
- izolované technologické potrubí ze dna zásobníku k čerpadlu LH₂, které žene LH₂ ze zásobníku do odpařovače; toto zařízení umožňuje čerpat LH₂ až do tlaku 1 000 bar,
- ohříváč (pojmenovaný VAP: horký olej, elektrický pro ohřev vodíku při tlaku 1 000 bar),
- Tlumiče 1 000 bar (několik m³); tyto tlumiče jsou obvykle svazky typu I nebo II (tj. kovové válce nebo dlouhé kovové trubky).



Obrázek 38. Zjednodušené schéma čerpací stanice na kapalný vodík.

Všechny ostatní části (např. výdejní stojan, plnicí hadice atd.) čerpací stanice jsou podobné klasické plynové čerpací stanici (viz srovnání na [obrázku 39](#)).



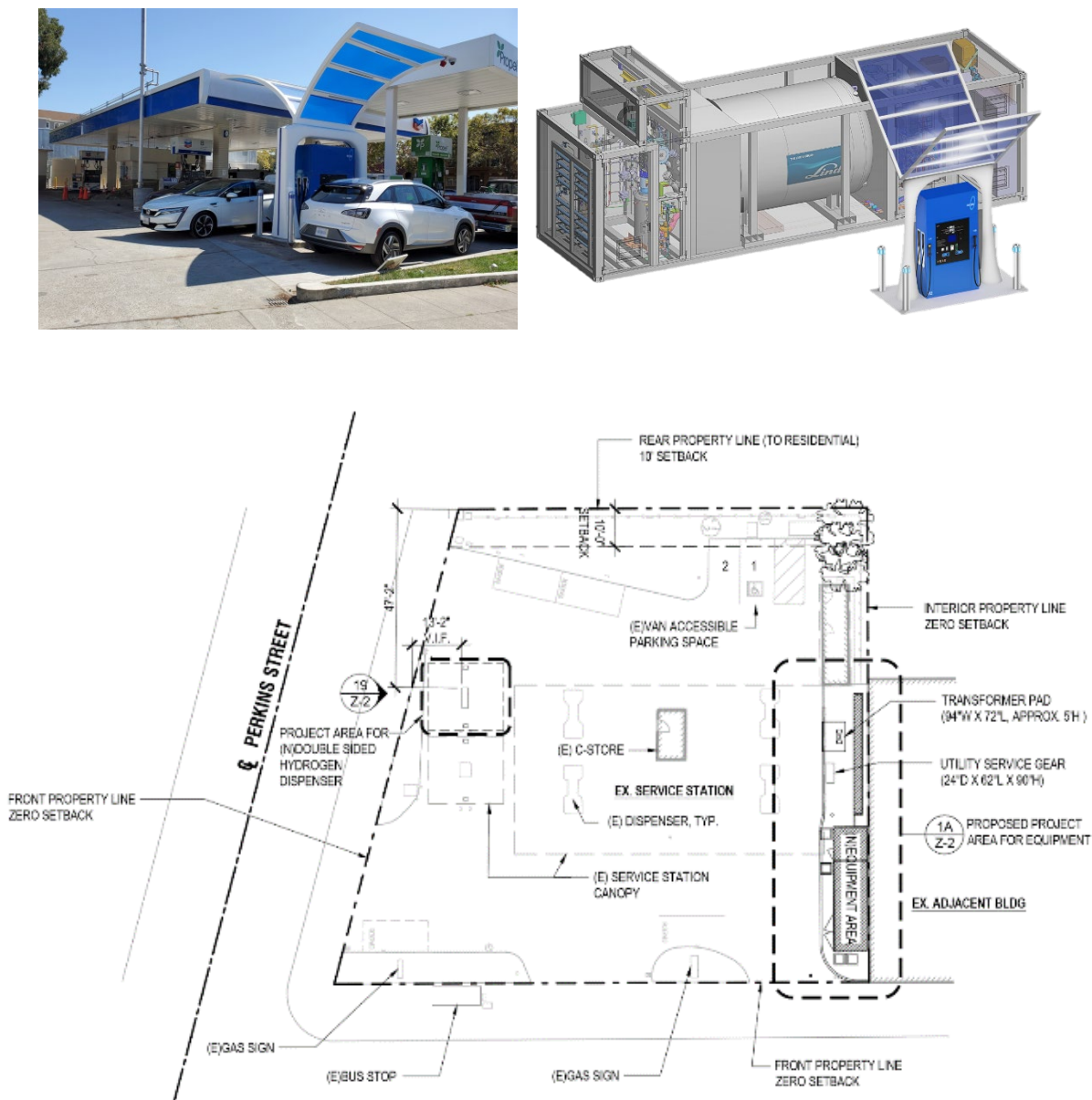
Obrázek 8. Zjednodušené srovnání čerpacích stanic na plyný a kapalný vodík. Nahoře čerpací stanice na plyný vodík, dole čerpací stanice na kapalný vodík.

LH₂ je doplňováno nákladním vozidlem s LH₂. Toto nákladní vozidlo s LH₂ se skládá z horizontální nádrže o objemu 40 m³ a pracovním tlaku 1 až 12 bar (zásoba: 4 t H₂). Spojení mezi zásobníkem a nákladním vozidlem se provádí pomocí flexibilního přečerpávacího vedení.

Přednáška 5: Kapalný vodík

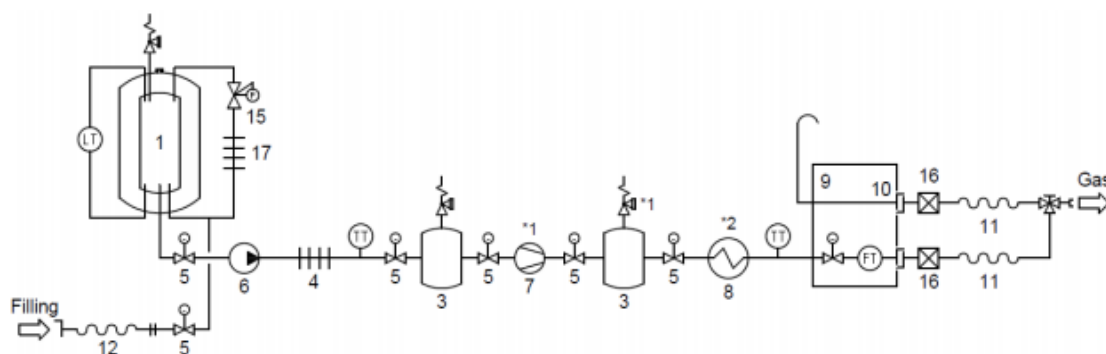
Přečerpávání probíhá bez čerpadla. Na návěsu se nachází malý odpařovač, který vytváří tlak v nádrži nákladního vozidla a umožňuje přečerpávání kapalného vodíku do stacionárního vertikálního zásobníku.

Konkrétní příklad čerpací stanice na kapalný vodík Linde v Oaklandu (USA) (viz [obrázek 9](#)).



Obrázek 9. Uspořádání čerpací stanice Linde na kapalný vodík v Oaklandu. (Zdroj: společnost Linde)

Přednáška 5: Kapalný vodík



1. liquid hydrogen storage unit	8. chiller	15. pressure regulator
2. gaseous hydrogen storage unit	9. dispenser	16. breakaway coupling
3. intermediate gas storage	10. safety valve	17. pressure build-up evaporator
4. evaporator	11. delivery hose	
5. emergency shutdown system	12. off-loading hose	LT level sensor
6. pump	13. fill	FT flow sensor
7. compressor	14. purifier	TT temperature sensor

Obrázek 10. Průběh procesu čerpací stanice na LH₂.

Ve Francii se mezi veřejným prostranstvím a zdrojem kapalného vodíku vyžaduje bezpečnostní vzdálenost 20 m. Bezpečnostní prvky čerpacích stanic na kapalný vodík jsou takřka stejné jako u čerpacích stanic na plynný vodík (viz [tabulku 3](#)).

Přednáška 5: Kapalný vodík

Tabulka 3. Bezpečnostní prvky čerpacích stanic na plyný/kapalný vodík.

Co	Kde	Proč
Kvalifikované a validované hadice a armatury	Proces a výdejní stojan	Prevence náhodných úniků
Pravidelná výměna hadice	Výdejní stojan	Prevence náhodných úniků
Detekce H ₂	Uvnitř procesního zásobníku Uvnitř výdejního stojanu	Aktivace výstrahy a případně uzavíracích ventilů v případě náhodného úniku
Detektor plamene (UV/IR)	V procesním zásobníku Venku, v blízkosti výdejního stojanu	Aktivace výstrahy a případně uzavíracích ventilů v případě náhodného zapáleného uvolnění
Automatický uzavírací ventil	Několik mezi zásobníkem H ₂ a výdejním stojanem	Omezení zásobního objemu H ₂ pro případ náhodného úniku
Sledování procesního tlaku	Obecné	Detekce abnormálního poklesu tlaku v důsledku netěsnosti nebo prasknutí potrubí
Uzavřené prostory s přirozenou ventilací	Procesní zásobník Výdejní stojan	V případě náhodného úniku H ₂ do vzduchu předejít dosažení meze hořlavosti
Nucená ventilace	Procesní zásobník u některých modelů	V případě náhodného úniku H ₂ do vzduchu, pokud není možné nebo není dostatečně účinné přirozené větrání, předejít dosažení meze hořlavosti směsi
Zařízení s certifikací ATEX	V uzavřených prostorách, kde může dojít k úniku (např. výdejní stojany)	Předejít přítomnosti zdrojů zapálení
Uzemňená hadice	Výdejní stojan	Předejít jiskření způsobenému statickou elektřinou při doplňování paliva
Automatická zkouška těsnosti před plněním	Obecné	Prevence náhodných úniků
Omezovače průtoku	Obecné	Omezení průtoku v případě úniku nebo prasknutí potrubí
Automatická doba zavírání	Obecné	Uzavření přívodních ventilů H ₂ v případě prasknutí hadice nebo úniku paliva z ní
Zařízení pro odpojení hadice	Výdejní stojan	Prevence rozsáhlého úniku uzavřením flexibilního přívodu v případě jeho roztržení, jestliže odběratel zapomene před opuštěním výdejního stojanu odpojit čerpací hadici od vozidla

Přednáška 5: Kapalný vodík

Ochrana proti nárazu (sloupek stojanu)	Výdejní stojan	Ochránit výdejní stojan proti rozsáhlému mechanickému poškození náhodným nárazem vozidla a předejít katastrofálnímu úniku
Nouzový vypínač	Několik metrů od výdejního místa	Zavření přívodních ventilů H_2 v případě nouze
Vodivá (uzemněná) betonová deska	Výdejní stojan	Předejít jiskření způsobenému statickou elektřinou při doplňování paliva

6.4 Systémy s kapalným vodíkem pro mobilitu

6.4.1 Automobily

Výhodou systémů s kapalným vodíkem je možnost dávkovat H_2 buď jako kapalinu, nebo jako vysokotlaký plyn, čímž se zabrání prostorově náročnému skladování GH_2 . Pro oba režimy se používá pouze jedna podzemní nádrž na LH_2 o kapacitě několika desítek tun. Její výhodou je, že umožňuje předejít nutnosti používat oddělená skladovací zařízení na plyný a kapalný H_2 . Oddělené skladování by navíc vyžadovalo samostatné doplňování nádrží různými nákladními vozidly. Dalším úkolem je zkrátit dobu plnění. Vysokotlaký plyn (70 MPa) se získává pomocí nově vyvinutých kryogenních čerpadel, která tlačí kapalinu do tepelného výměníku, kde se ohřeje na teplotu okolí. Tato klíčová součást je kompaktnější, méně hlučná a vyžaduje méně údržby než kompresor, který by byl nutný v případě čerpání plynu.

6.4.2 Autobusy

Většina autobusů používá vodík ve formě stlačeného plynu. Existuje však několik příkladů, kdy byl vodík skladován i v kapalném stavu.

7. Nebezpečí kapalného vodíku a související rizika pro členy zásahových jednotek

Zdravotní rizika související s únikem kapalného vodíku jsou uvedena níže.

- Styk s kapalným vodíkem nebo potřísnění kůže či očí může způsobit vážné popáleniny v důsledku *omrznutí nebo podchlazení*.
- Ke *kryogenním popáleninám* může dojít také v důsledku styku nechráněných částí lidského těla s chladnými tekutinami nebo chladnými povrchy.
- Vdechování studených vodíkových par může způsobit *dýchací potíže* a může vést až k *udušení*.
- Přímý fyzický kontakt s LH_2 , chladnými výpary nebo chladným zařízením může způsobit vážné *poškození tkání*. Chvilkový kontakt s malým množstvím kapaliny nemusí představovat tak velké nebezpečí popálení, protože odpařující plyný vodík může

Přednáška 5: Kapalný vodík

vytvořit ochranný film. Nebezpečí umrznutí hrozí při úniku velkého množství a dlouhodobé expozici¹.

- Zaměstnanci by se neměli dotýkat studených kovových částí a měli by nosit *ochranný oděv*. Postiženou oblast musí také chránit volným krytím.
- Při poklesu vnitřní tělesné teploty na 27 °C a méně hrozí *srdeční poruchy* a při poklesu vnitřní tělesné teploty pod 15 °C může dojít k úmrtí.
- *Udušení* je možné také v případě, že se kapalný vodík uvolní a vypaří v interiéru.

Pokud jde o bezpečnostní vlastnosti kapalného vodíku a jeho chování po úniku, zdá se, že pro dobré zvládnutí rizika stávajících a případných budoucích aplikací je nutné zohlednit i nabyté poznatky o nebezpečí souvisejících s plyným vodíkem. V současné době se vzhledem k aktivitám a aplikacím vodíkové energie používá kapalný vodík především pro skladování většího množství vodíku. Hlavními systémy na kapalný vodík jsou tedy návěsy na rozvoz kapalného vodíku a skladovací zásobníky na kapalný vodík. Palubní systémy na kapalný vodík nejsou dosud ve velké míře zavedeny, ale několik probíhajících projektů studuje možnosti budoucích dopravní prostředků, jako jsou lodě, vlaky a letadla, na bázi palivových článků na kapalný vodík.

8. Bezpečnostní opatření a technická řešení

Přeprava a distribuce vodíku představují specifické bezpečnostní problémy. Tyto problémy do značné míry souvisejí s chemickými a fyzikálními vlastnostmi vodíku: jeho schopností způsobovat křehkost materiálů, snadno unikat z nádoby, širokým rozsahem hořlavosti a nízkým množstvím energie potřebné k jeho zapálení. To vše představuje překážky bezpečného používání vodíku. Jeho extrémně nízká hustota je současně zárukou, že uvolněný plyn bude pravděpodobně stoupat vzhůru a nebude vytvářet hustá, nebezpečná mračna, jako je tomu u jiných nebezpečných plynů.

Hlavním problémem při výrobě kapalného vodíku a manipulaci s ním je potenciální kontaminace vodíku vzduchem nebo jinými nečistotami, které s výjimkou helia zmrznou a mohou zneprůchodnit potrubí, filtry nebo armatury.

Literatura a odkazy

1. Rossini FD. Zpráva o mezinárodní praktické teplotní stupnici z roku 1968. Komise I.2: Termodynamika a termochemie. Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii. Odst.557–Odst.570.
2. Cengel, Yunus A. a Turner, Robert H. (2004). Fundamentals of thermal-fluid sciences (Základy nauky o termice a tekutinách), McGraw-Hill, s. 78.

¹ Účinek kapalného dusíku: <https://www.youtube.com/watch?v=F9dhZJQk80A&feature=youtu.be&t=291>

Přednáška 5: Kapalný vodík

3. Klier J. a kol., A new cryogenic high-pressure H₂ test area: First results (Nová kryogenní vysokotlaká zkušební oblast H₂: První výsledky). Sborník příspěvků 12. mezinárodní konference IIR, Drážďany (2012).
4. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff (Experimenty s paravodíkem a orthovodíkem). *Naturwissenschaften* 17, 182 (1929).
5. Karlsson E., Catalytic ortho- to parahydrogen conversion in liquid hydrogen (Katalytická přeměna orthovodíku na paravodík u kapalného vodíku). (2017). K dispozici na adrese <https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1> [přístup k datu 04.04.2021]
6. Proust C., (INERIS research performed within PRESLHY (Výzkum INERIS prováděný v rámci projektu PRESLHY). Prezentace na 13. mezinárodním sympóziu o nebezpečí, prevenci a zmírňování následků průmyslových výbuchů (ISHPMIE), Braunschweig (2020).
7. NASA. Zpráva prezidentské komise o nehodě raketoplánu Challenger (1986). (1997). K dispozici na adrese <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/51-l/docs/rogers-commission/table-of-contents.html> [přístup k datu 04.04.2021]
8. Cirrone DMC, Makarov D, Molkov V. Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire (Simulace tepelné nebezpečnosti nedostatečně roztržitého tryskového požáru vodíku). *Mezinárodní časopis o vodíkové energii International Journal of Hydrogen Energy*, 44(17), 2019, 8886–8892.
9. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs (Tepelná nebezpečnost ohnivých koulí propanu). *Transportation Planning and Technology (Plánování a technologie dopravy)* 2 (1973) 121–128.
10. Zabetakis M.G., Burgess D.S., Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen (Výzkum nebezpečí spojených s výrobou kapalného vodíku a manipulací s ním). Zpráva č. WADD TR 60-141, Wright Air Development Division, OH (1960).
11. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Hydrogen tank rupture in fire in the open atmosphere: Hazard distance defined by fireball (Protržení vodíkové nádrže v požáru v otevřené atmosféře: Nebezpečná vzdálenost definovaná ohnivou koulí). *Hydrogen (Vodík)* 2(1) (2020) 134–146.
12. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis (Analýza následků vodíkové ohnivé koule). *Chemical Engineering Transactions* 82 (2020) 211–216.
13. GTR, Návrh globálního technického předpisu (GTR) o vozidlech na vodíkové palivo, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. Organizace spojených národů. Ekonomická komise

Přednáška 5: Kapalný vodík

OSN pro Evropu. Výbor pro vnitrostátní dopravu. Světové fórum pro harmonizaci předpisů pro vozidla, 160. zasedání, Ženeva, 25.–28. června 2013.

14. Royle, M a Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen (Úniky nezapáleného kapalného vodíku). Zpráva HSL XS11 11/ 70. K dispozici v HSL: Buxton.