Evropský program školení školitelů pro zásahové jednotky

Přednáška 5

Bezpečnost kapalného 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 a 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 PRESLHY byly použity coby základ

Co-funded by the European Union

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 kapalný 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.

Nebezpečí související s přítomností a provozem systémů obsahujících LH_2 jsou předmětem posouzení bezpečnosti a rizik. Podstatnou součástí těchto analýz průběhu nehod je simulace fyzikálních jevů, které se vyskytují v souvislosti s neúmyslným únikem LH_2 do okolního prostředí, pomocí výpočetních modelů. Šíření a vypařování kryogenní kaluže na kapalném nebo pevném podkladu, jakož i případné hoření kaluže je v zásadě již dobře pochopeno. Dále byly vyvinuty nejmodernější počítačové modely, které byly ověřeny na základě příslušných experimentálních údajů. Stále však zůstávají otevřené otázky, které vyžadují další práci, aby se rozšířila dosud nedostatečná základna experimentálních údajů.

Tato přednáška vychází z dokumentu Výstup 6.1 – Příručka vodíkové bezpečnosti: kapitola o bezpečnosti LH2 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 6
1.1 Popis úlohy: Specialista 6
1.2 Úroveň odborné způsobilosti: Specialista 6
1.3 Předchozí učení: Specialista 6
2. Úvod a cíle 6
3. Vlastnosti kapalného vodíku 7
3.1 Fyzikální vlastnosti 7
3.2 Chemické vlastnosti 11
4. Nebezpečnost kapalného vodíku 13
4.1 Vliv kryogenního vodíku na materiály 14
4.2 Fyziologické problémy s kryogenním vodíkem 16
4.3 Okamžité zapálení uvolněného tlakového LH_2 17
4.4 Opožděné zapálení uvolněného tlakového LH_2 17
4.5 Odpařování kryogenní vodíkové kaluže 18
4.6 Výbuch neohraničeného mraku par (UVCE) 18
4.7 Jev BLEVE 18
4.8 Jev RPT (rychlý fázový přechod) 20
4.9 Čistě kryogenní nebezpečí 21
5. Uvolňování kryogenní tekutiny 22
5.1 Jednofázové uvolňování 22
5.2 Vícefázové uvolnění 23
6. Spalování 23
6.1 Požáry kryogenních proudů 23
6.1.1 Tepelné zatížení 23
6.1.2 Tlakové zatížení při zpožděném zapálení 25
6.1.3 Jev tlakové špičky 25
6.2 Hoření kaluže kapaliny 26
6.2.1 Fenomenologie 26
6.2.2 Experimentální práce 27
6.3 Deflagrace studené směsi vodíku se vzduchem 31
7. Technologie kapalného vodíku 34

7.1 Proces výroby kapalného vodíku a infrastruktura 34
7.2 Skladování a přeprava kapalného vodíku 36
7.2.1 Skladování kapalného vodíku 36
7.2.2 Kryostat pro stacionární aplikace 40
7.2.3 Kryostat pro mobilní aplikace 41
7.2.4 Přeprava kapalného vodíku 42
7.3 Čerpací stanice na zkapalněný vodík 50
7.4 Systémy s kapalným vodíkem pro mobilitu 54
7.4.1 Automobily 54
7.4.2 Autobusy 57
7.4.3 Nákladní vozidla 57
7.4.4 Lodě 59
7.4.5 Letadla 61
8. Nebezpečí kapalného vodíku a související rizika pro členy zásahových jednotek 64
9. Bezpečnostní opatření a technická řešení 66
Literatura a odkazy 67

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

Využití kapalného 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 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.

Na konci této přednášky budou členové zásahové jednotky:

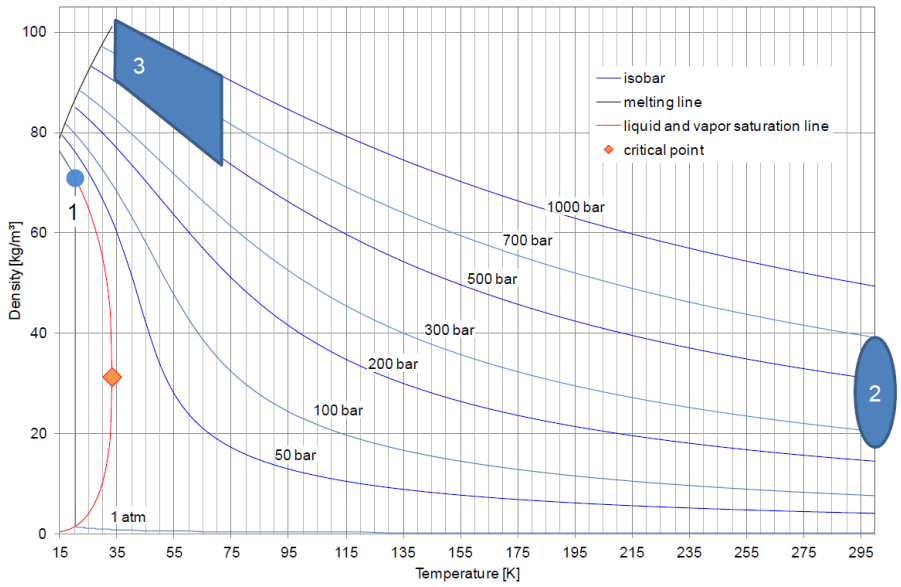
- chápat fyzikální a chemické vlastnosti LH_2,

- 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 °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.



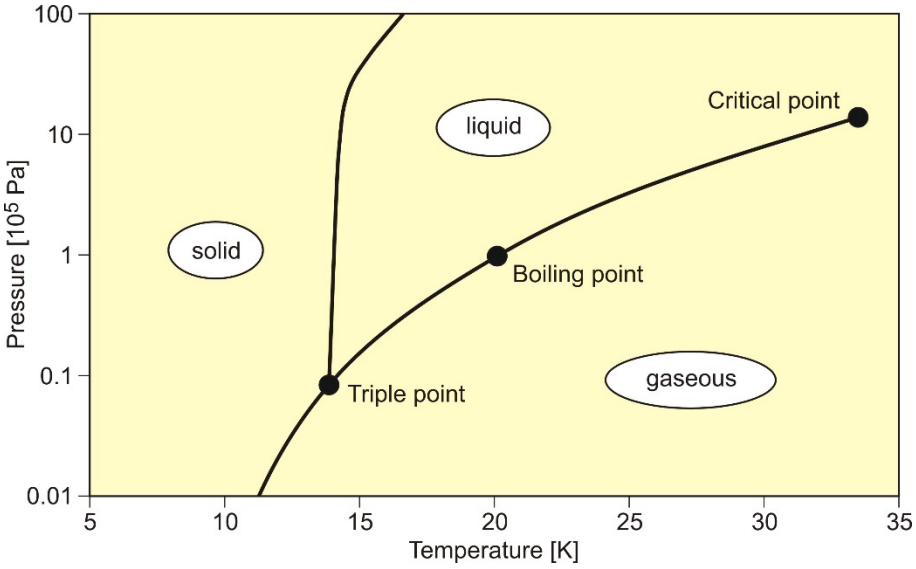
1 – kapalina při ~20 K; 2 – stlačený plyn při ~300 K; 3 – kryogenní stlačený plyn

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

Při manipulaci s LH_2 v uzavřených prostorách je nebezpečí dáno skutečností, že v důsledku 845násobného zvětšení objemu při zahřátí LH_2 z bodu varu (20,369 K) na okolní teplotu se může složení místní atmosféry dramaticky změnit. V uzavřeném prostoru zcela zaplněném LH_2 může konečný tlak po zahřátí na 300 K teoreticky vzrůst až na 172 MPa, což je tlak, při kterém s jistotou dojde k přetlakování systémů natolik, že dojde k jejich prasknutí [4].

Další pokles teploty pod bod varu nakonec vede ke vzniku pevného vodíku. Výhodou směsí kapalného a pevného vodíku neboli vodíkové kaše (SLH_2) je vyšší hustota až o 16 %, vyšší tepelná kapacita až o 18 % a prodloužení doby skladování kryogenu, protože pevná látka taje a absorbuje teplo. Proto je vodíková kaše mimořádně zajímavá jako raketové palivo při vesmírných misích. Vzhledem k tomu, že tlak vodíkových par se s klesající teplotou výrazně snižuje, a to z 98 kPa (což je přibližně atmosférický tlak) při 20 K na 13 kPa při 13 K, musí být systémy SLH_2 navrženy tak, aby bezpečně fungovaly pod úrovní atmosférického tlaku. Při tlaku nižším než okolní tlak musí být skladovací systém chráněn před pronikáním vzduchu, který představuje nebezpečí.

V trojném bodě vodíku o teplotě 13,8 K a tlaku 7,2 kPa mohou existovat všechny tři fáze vodíku v rovnováze (obrázek 2). Bod varu se zvyšuje s tlakem až ke kritickému bodu, který je dán hodnotou T_c = 33,15 K, p_c = 1,296 MPa s kritickou hustotou γ_c = 31,4 kg/m³. Zvýšení tlaku nad kritický bod nemá žádný další vliv.



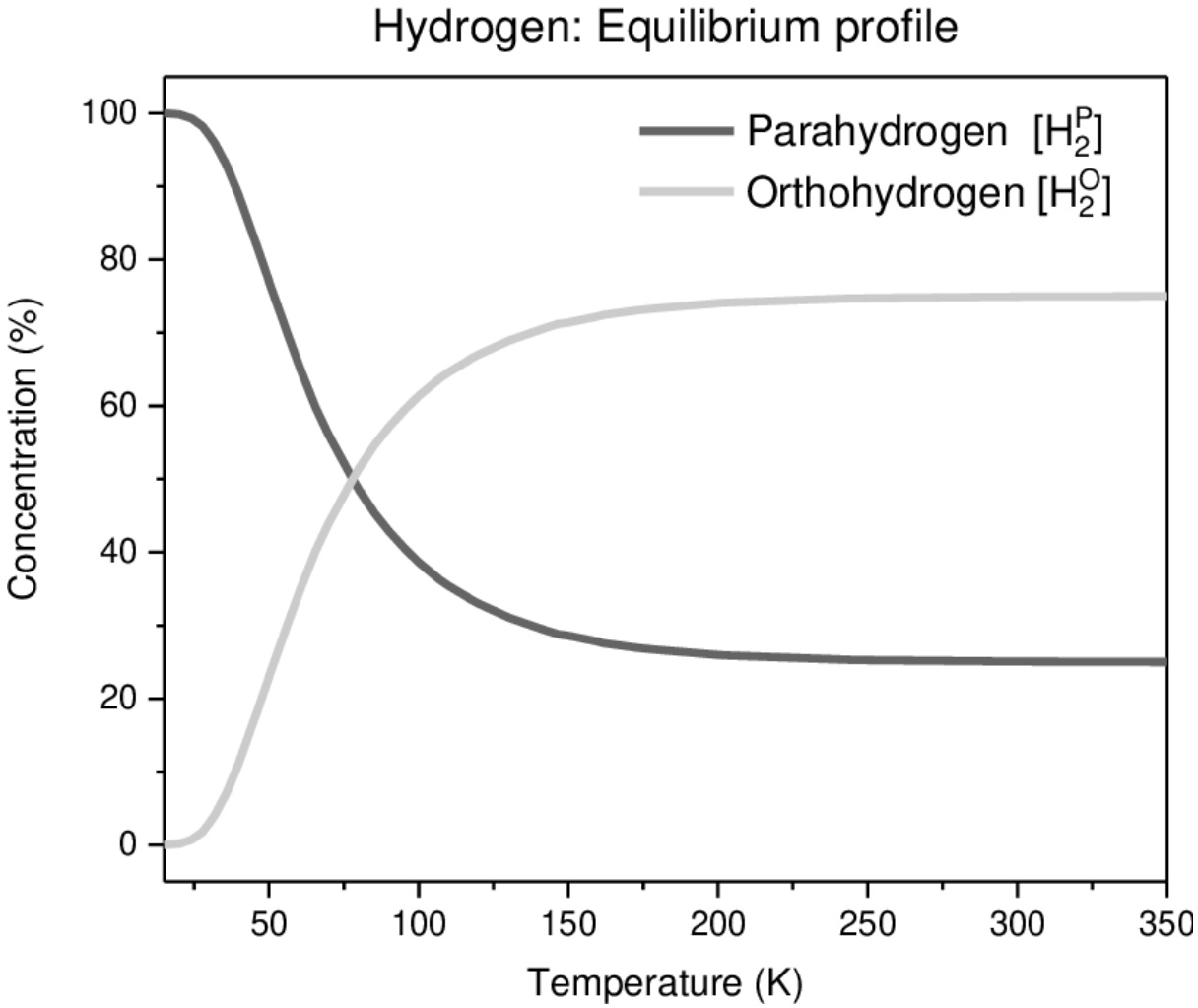
Obrázek 2. Graf fází vodíku.

Nad kritickou teplotou neexistuje žádná kapalná fáze vodíku. Pokud se tekutina zahřeje a udržuje nad svou kritickou teplotou, nelze ji zkapalnit tlakem. Při působení tlaku vzniká jednofázová „nadkritická tekutina“, která je charakterizována T_c a p_c. Pojem „nadkritický“ obecně popisuje podmínky nad kritickou teplotou a blízko kritického tlaku. Má podobné vlastnosti jako plyn a kapalina, aniž by se změnila její chemická struktura. Je podobná plynu, protože je stlačitelná a snadno se šíří materiály; je podobná kapalině, protože má srovnatelnou

hustotu a může rozpouštět materiály. A mezi nimi existují některé přechodné stavy charakterizované silnými strukturními fluktuacemi, které způsobují neobvyklé chování tekutin v blízkosti kritického bodu ve všech měřítkách: od mikroskopického po makroskopické.

Vzhledem k silné závislosti na teplotě a tlaku v nadkritickém stavu se termofyzikální vlastnosti kryogenního vodíku výrazně liší, zejména v oblasti blízké kritickému stavu. Správnou regulací tlaku a teploty lze získat přístup ke značnému rozsahu fyzikálně-chemických vlastností, tj. hustotě, viskozitě a difuzivitě, aniž by bylo nutné procházet fázovým rozhraním. Měrná tepelná kapacita má maximum při tzv. pseudokritické teplotě. Izotermická stlačitelnost je obzvláště vysoká v oblasti těsně nad kritickou teplotou; v kritickém bodě se blíží nekonečnu. U vysoce stlačitelné tekutiny znamená malý teplotní gradient velký gradient hustoty. Ve srovnání s kapalinami vykazuje vyšší rychlosti průtoku. Důležitým faktorem může být skutečnost, že tekutina může procházet přechodem z turbulentního do laminárního stavu v důsledku závislosti viskozity na teplotě. Koeficienty přenosu tepla jsou v přechodovém režimu nepředvídatelné a v laminárním režimu jsou mnohem nižší.

Vodík se vyskytuje ve dvou izomerních formách, a to v podobě orthovodíku a paravodíku. Energetický rozdíl je malý, pokud jsou spiny dvou protonů molekuly vodíku uspořádány buď paralelně (ortho), nebo antiparalelně (para). Existenci těchto dvou forem experimentálně prokázali v roce 1929 Bonhoeffer a Harteck [5], kteří k separaci použili jako katalyzátor dřevěné uhlí. Separace závisí na teplotě (obrázek 3). Normální vodík při pokojové teplotě je směsí 75 % orthovodíku a 25 % paravodíku. V nižším teplotním rozsahu <80 K je stabilnější formou paravodík. Při teplotě 20 K jsou v tepelné rovnováze koncentrace 99,825 % paravodíku a 0,175 % orthovodíku. Rychlost přeměny mezi ortho a para stavem je v plynné fázi pomalá: 0,0114 h^{-1}. Nekatalyzovaný přechod probíhá delší dobu (asi 3–4 dny), dokud není dosaženo nového rovnovážného stavu. Magnetické materiály a malé koncentrace kyslíku však mohou ortho-para přechod urychlit o několik řádů na hodiny. Pro přechod se jako velmi dobrý katalyzátor v mnoha technických aplikacích používá $Fe(OH)_3$.



Obrázek 3. Rovnovážná koncentrace orthovodíku a paravodíku v závislosti na teplotě [6].

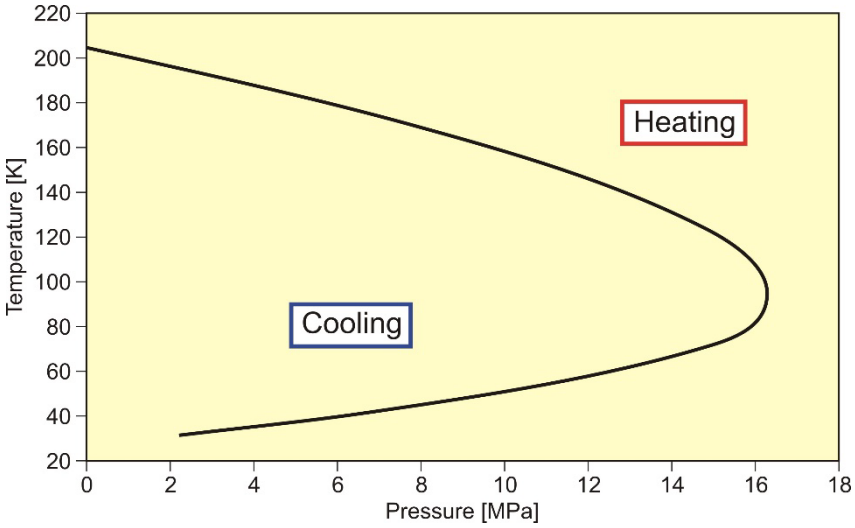
Přechod z orthovodíku na paravodík je exotermní reakce s konverzní energií 270 kJ/kg při pokojové teplotě. Tato energie se s klesající teplotou zvyšuje. Při teplotách nižších než 77 K je takřka konstantní a činí 523 kJ/kg. Uvolněné teplo z ortho-para přechodu je větší než latentní teplo vypařování/kondenzace (446 kJ/kg při stejné teplotě), což znamená, že normální kapalný vodík se může zcela vypařit i v dokonale izolované nádobě. Představuje proto bezpečnostní problém, který vyžaduje, aby systémy obsahující LH_2 byly schopny bezpečně odvádět teplo z ortho-para přechodu.

Pro vnitřní chlazení plynů lze použít adiabatický ideální škrticí proces. Tento takzvaný Jouleův-Thomsonův jev vzniká působením sil mezi molekulami plynu. Jedná se o „vnitřní práci“ proti směru nebo ve směru van der Waalsových sil působících mezi molekulami. To znamená, že teplota reálného plynu při expanzi (odtlakování) při konstantní entalpii klesá pod teplotu inverze ($T < T_I$) nebo roste nad tuto teplotu ($T > T_I$).

Jouleův-Thomsonův jev se kvantifikuje pomocí Jouleova-Thomsonova koeficientu, který popisuje změnu teploty při změně tlaku při konstantní entalpii:

$$\mu_{TJ} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_H \tag{1}$$

Je záporná, pokud teplota klesá, a kladná, pokud teplota roste. Pro ideální plyn nebo při teplotě inverze je nulová. Všechna místa, kde nedochází ke změně teploty, tedy tvoří tzv. inverzní křivku zobrazenou pro vodík jako reálný plyn, viz obrázek 4. Na rozdíl od většiny ostatních plynů je inverzní teplota plynu H_2 při atmosférickém tlaku 193 K, což je mnohem méně než teplota okolí. Bezpečnostní riziko spočívá ve skutečnosti, že náhlé snížení tlaku ve skladovací nádobě GH_2 může vést ke vznícení kvůli zápornému Jouleovu-Thomsonovu koeficientu vodíku při standardní teplotě. Skutečný nárůst teploty je však pouze 6 K, pokud dojde k náhlému poklesu tlaku z 20 MPa na okolní tlak. Pravděpodobnost samovznícení jen tímto účinkem je malá. Pravděpodobnější je zapálení v důsledku elektrostatického náboje prachových částic při odtlakování, samovznícení, rázové difuzní vznícení nebo jiné mechanismy, jako jsou jiskrové výboje z izolovaných vodičů, kartáčové výboje a koronové výboje [7].



Obrázek 4. Inverzní teplota vodíku.

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. Vliv teploty je

vyjádřen v modifikované Burgess-Wheelerově rovnici pro LFL, která platí pro vodík (při okolním tlaku) [8]:

$$c_{LFL} = c_{LFL}(300\,K) - \frac{3.14}{\Delta H_c}(T - 300) = 4.0 - 0.013\,(T - 300)\ \ (vol\%) \tag{2}$$

kde ΔH_c – čisté spalné teplo, = 242 kJ/mol; T – teplota, K.

Pro právě odpařený vodík při bodu varu je LFL 7,7 %. Příslušná rovnice pro horní mez hořlavosti (UFL) je [9]:

$$c_{UFL} = 74.0 + 0.026\,(T - 300)\ \ (vol\%) \tag{3}$$

platí pro teplotní rozsah $150 \leq T \leq 300$, přičemž T je uvedena v K.

Novější experimentální studie [10] dospěla k mírně modifikovanému lineárnímu vztahu mezi mezními hodnotami hořlavosti a teplotou a doporučuje následující rovnice:

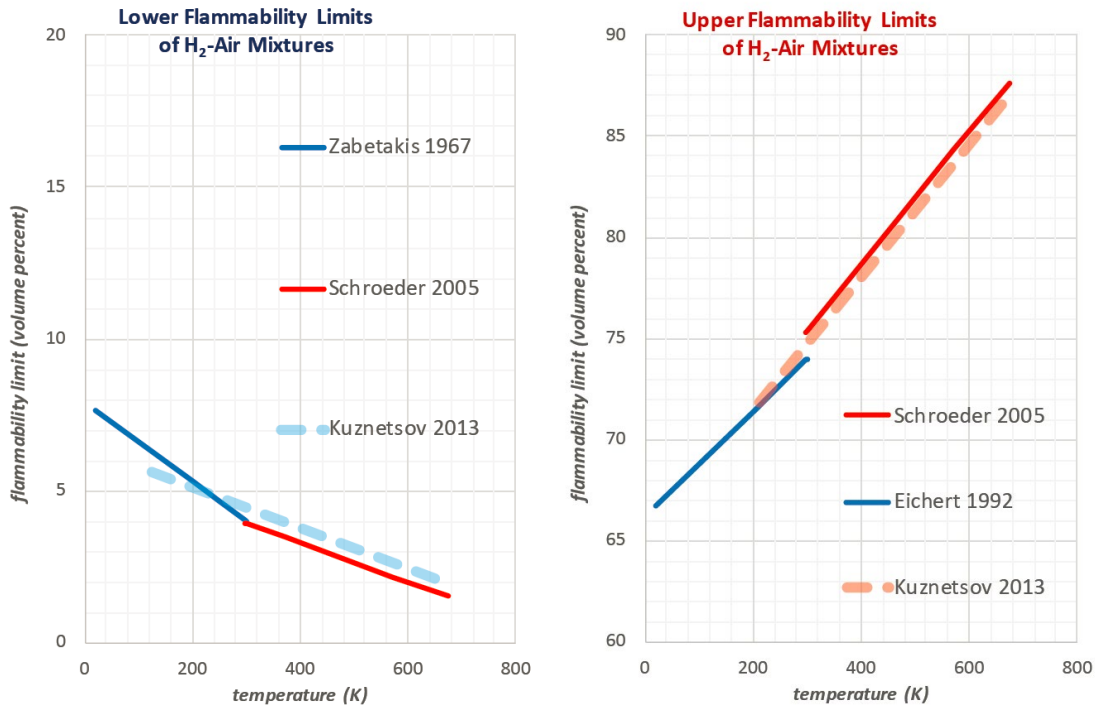
$$c_{LFL} = 4.64 - 0.0067\,T\ \ (vol\%) \tag{4}$$

v teplotním rozsahu $-150\ °C \leq T \leq 400\ °C$ a

$$c_{UFL} = 73.8 + 0.033\,T\ \ (vol\%) \tag{5}$$

v teplotním rozsahu $-60\ °C \leq T \leq 400\ °C$.

Všechny výše uvedené korelace LFL a UFL jsou znázorněny na obrázku 5.



Obrázek 5. Mezní hodnoty hořlavosti ve směsi vodíku se vzduchem, LFL (vlevo) a UFL (vpravo) [8–10].

Teplota samovznícení 858 K je poměrně vysoká, avšak katalytické povrchy ji mohou snížit. Minimální zápalná energie při stechiometrické směsi činí 17 μJ (okolní teplota, tlak a zapálení vodíku při běžném složení vzduchu), což je mnohem méně než u směsí uhlovodíků se vzduchem. K zapálení vodíku 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 [11].

U otevřených kaluží LH_2 je třeba vzít v úvahu, že studený plynný vodík je ve srovnání s okolním plynem méně těkavý, a proto je náchylnější k tvorbě hořlavé směsi se vzduchem. Kromě toho se LH_2 v přímém styku s okolním vzduchem rychle kontaminuje v důsledku kondenzace a tuhnutí složek vzduchu. Pevné částice mohou způsobit neprůchodnost přetlakových ventilů, ventilačních otvorů nebo filtrů. Kromě toho, vzhledem k rozdílným bodům varu dusíku (77,3 K) a kyslíku (90,2 K), kyslík při ochlazování kondenzuje jako první nebo se při zahřívání odpařuje jako poslední, přičemž obě situace jsou vždy provázeny vznikem kondenzátu obohaceného kyslíkem, který tvoří nárazově výbušné směsi. Kromě toho může kapalný nebo pevný kyslík ve spojení s jiným hořlavým materiálem, i když je v pevném stavu a není tedy „hořlavý“, vytvářet vysoce výbušné směsi se zásadně sníženou zápalnou energií. Příkladem je LH_2 plus pevný vzduch s frakcí O_2 >40 % nebo kapalný kyslík rozlitý na asfalt [8].

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.

Vzhledem k vlastnostem kapalného vodíku a požadavkům aplikací vodíkové energetiky je LH_2 používaný v uzavřeném prostoru mimo rozsah projektu HyResponder. V rámci projektu PRESLHY byl proveden přehled stávající literatury o fyzikálních jevech spojených s LH_2 (D2.2 „State of the art analysis; Analýza současného stavu“, 2018). Za účelem definování různých nebezpečných scénářů a souvisejících důsledků je zohledněno pouze skladování LH_2. Tabulka 1 shrnuje tyto události s uvedením počátečních příčin a možných konečných důsledků.

Tabulka 1. Popis možných nebezpečných událostí.

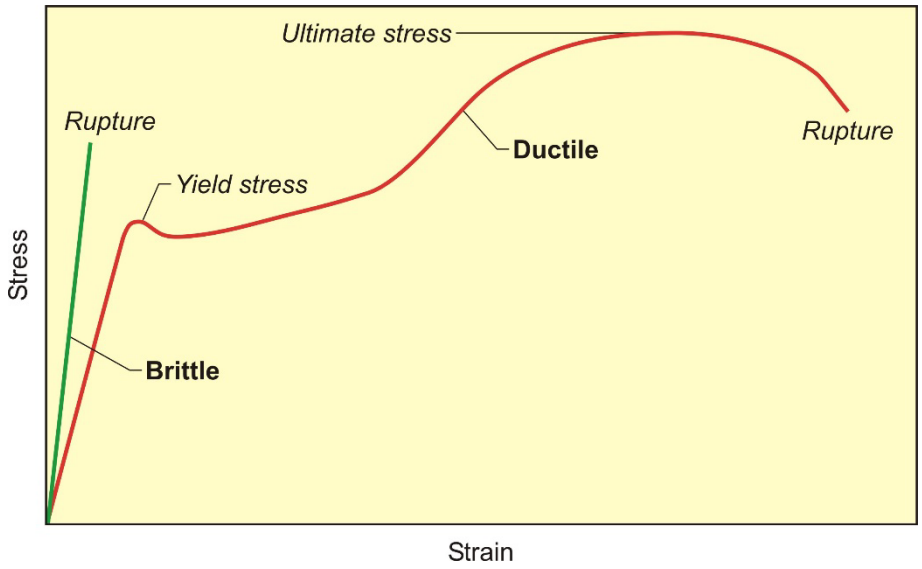
Obávané události	Hlavní podmínky	Důsledky
1 – Protržení zásobníku při pracovním tlaku (P_W) (dopadající oheň/fragment)	100% plynný H_2 – 10 bar – nádoba typu I	Přetlak a fragmenty
2 – Havarijní událost při skladování kapalného H_2 (případ požáru) na $2P_W$	Výbuch zásobníku LH_2 Zášlehový požár	„BLEVE“ 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.
Chování při úniku kapalného vodíku, a tedy i související důsledky, závisí na počátečním tlaku. Z tohoto důvodu jsou v tabulce 1 pro každou obávanou událost uvedeny podrobnosti o tlaku a stavu vodíku.

4.1 Vliv kryogenního vodíku na materiály

Namáhání, kterému je konstrukční materiál schopen odolat, je dáno jeho tažností (obrázek 6). Materiál je pružný, pokud se po prodloužení pod napětím vrátí do svého původního tvaru a objemu, jakmile se napětí odstraní. Při určitém namáhání se odkloní od linearity, tj. materiál si zachová trvalé prodloužení, což se připisuje plastickému deformačnímu chování. Působící napětí je tzv. „napětí na mezi kluzu“. Při dalším zvyšování deformace se nakonec dosáhne „napětí na mezi pevnosti nebo tahového napětí“, po jehož překročení napětí postupně klesá až do okamžiku prasknutí. Naproti tomu křehký materiál nevykazuje fázi trvalého plastického prodloužení a spíše náhle a bez varování praskne, jakmile je vystaven tahovému napětí [5].



Obrázek 6. Chování tažných a křehkých materiálů [5].

Již dlouho je známo, že vodík má škodlivý vliv na některé kovy, protože mění jejich fyzikální vlastnosti. Tato skutečnost je v podstatě způsobena přítomností atomů vodíku rozpuštěných v kovové mřížce a hromadících se v narušených oblastech mřížky. Kromě tohoto vlivu vodíkové křehkosti existuje i další vliv na konstrukční materiály při kryogenních teplotách, který je příčinou většiny provozních poruch materiálů křehkého typu. S klesající teplotou se u většiny kovů zvyšuje napětí na mezi kluzu a napětí na mezi pevnosti, což je obecně spojeno s příslušným poklesem lomové houževnatosti, která je měřítkem schopnosti materiálů odolávat šíření trhlin. Čím nižší je houževnatost, tím menší je přípustná délka trhliny.

Materiál se může změnit z tažného na křehký, jakmile teplota klesne pod tzv. „teplotu nulové tažnosti“. Tato teplota není pevně daná, ale může se měnit v závislosti na předchozím tepelném nebo mechanickém zpracování a na složení slitiny, respektive na přítomných nečistotách. V zásadě se jedná o minimální teplotu, při které je konstrukční materiál považován za použitelný, a někdy může být výrazně vyšší než teplota kryogenu. U některých materiálů stačí při kryogenní teplotě k jejich narušení jen malé napětí a může k němu dojít velmi rychle, což vede takřka k okamžitému selhání. Tento jev je problémem zejména u kryogenních zařízení vystavených opakovaným změnám a byl zjištěn při několika nehodách, které způsobily selhání kryogenní skladovací nádoby, např. při prasknutí nádrže na zkapalněný zemní plyn o objemu 4 250 m^3 v Clevelandu v USA v roce 1944 [8], kdy chování materiálů při kryogenních teplotách ještě nebylo do hloubky prozkoumáno.

Součásti kryogenního systému obvykle podléhají tepelnému gradientu, některé pouze během fáze ochlazování nebo zahřívání, jiné i při ustáleném provozu. Silné gradienty, zejména nelineární, vedou k napětí, které může způsobit až prasknutí. Tepelné gradienty mají význam v systémech s rozvrstveným dvoufázovým prouděním kryogenů.

Nízké teploty mohou také ovlivnit materiály tepelným smršťováním, které způsobuje velká tepelná napětí, pokud systém nedokáže vyrovnat rozdílné tepelné smršťování materiálů.

Koeficient tepelné roztažnosti je funkcí teploty. U mnoha materiálů, které jsou ochlazeny na kryogenní teplotu, proběhne více než 90 % celkové kontrakce již při teplotě 77 K. Koeficient je přibližně 0,3 % u slitin na bázi železa, 0,4 % u hliníku nebo více než 1 % u mnoha plastů [5, 12]. Kryogenní nádoby nebo potrubí musí s tímto smršťováním počítat, aby se zabránilo velkému tepelnému namáhání.

V systémech obsahujících kryogen by se měly používat materiály s dostatečně vysokou pevností a vysokou tažností, které úspěšně fungují při nízkých teplotách, včetně hliníku a většiny jeho slitin, mědi a jejích slitin, niklu a některých jeho slitin, jakož i austenitických nerezových ocelí.

U mnoha materiálů vykazuje měrné teplo silnou závislost na teplotě pod 200 K, což ukazuje, že při kryogenních teplotách je ke zvýšení teploty tělesa zapotřebí mnohem méně tepla než za okolních teplot. Příklad: tepelná kapacita hliníku se sníží z přibližně 950 J / (kg·K) při okolní teplotě na méně než 10 J / (kg·K) při 20 K.

4.2 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 %) [12].

Odpařování uvolněného kapalného vodíku ovlivňuje složení atmosféry, zejména v (částečně) uzavřených prostorách, 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
~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 [5].

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

4.3 Okamžité zapálení uvolněného tlakového LH_2

Zdá se, že okamžité zapálení vysokotlakého proudu LH_2 je podobné jako u vysokotlakého proudu plynného vodíku, přičemž v důsledku zapálení vzniká přetlak. Práce ukázala, že zákon podobnosti lze použít na kryogenní nezapálené úniky a korelace tryskového plamene vyvinuté pro plynné úniky jsou rovněž použitelné [13].

4.4 Opožděné zapálení uvolněného tlakového LH_2

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.

Obrázek 7. Rozsáhlé uvolňování a zpožděné zapálení LH_2 (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 7). 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.

4.5 Odpařování kryogenní vodíkové kaluže

Únik kapalného vodíku může způsobit vznik kaluže. Kapalný vodík se vypařuje a vytváří hořlavý mrak o značném objemu. Šíření a rozptylování 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 štěrk následky zapálení vystupňoval.

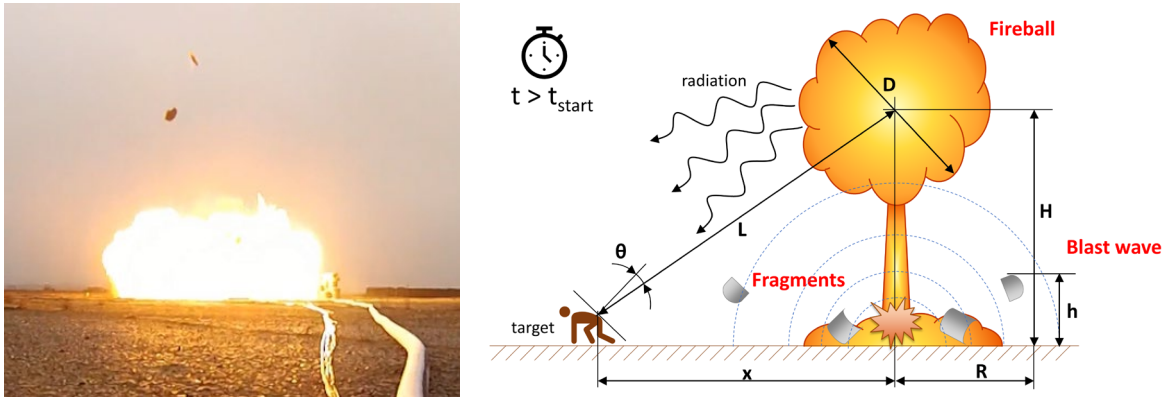
První simulace s přítomností retenční jámy, jejímž cílem je omezit šíření kapaliny, navíc ukazují významný vliv této konfigurace na rychlost odpařování. V přítomnosti retenční jámy by se výrazně snížila rychlost odpařování LH_2, což by vedlo k menšímu a dlouhotrvajícímu rozptýlenému mraku. Rozptýlený 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.

4.6 Výbuch neohraničeného mraku par (UVCE)

V případě úniku LH_2 v průmyslovém areálu by se mohl vytvořit chladný a reaktivní mrak obsahující směs H_2 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.

4.7 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 LH_2, který je sice skladován kryogenně, ale také za mírného tlaku. Přestože nádoby na LH_2 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 8. Hlavní důsledky BLEVE (Foto: BLEVE na nádrži zkapalněného zemního plynu) [17].

Existuje mnoho experimentálních a analytických studií o BLEVE u látek, jako jsou butan, propan, zkapalněný zemní plyn atd., např. [14]. Studií zabývajících se eventualitou a důsledky BLEVE LH_2 bylo provedeno méně. Studie [15] se pokusila definovat korelaci pro vyhodnocení objemu plamene vzniklého zapálením směsi vodíku se vzduchem vytvořené z úniku kapalného vodíku v rozsahu 2,8–89 ℓ. Bylo zjištěno, že objem plamene je přímo úměrný objemu kapalného vodíku (ℓ) s koeficientem 750. Autoři publikovali korelaci pro určení výšky a šířky ohnivé koule v závislosti na hmotnosti kapalného vodíku m_{LH2}:

$$H_{max} = W_{max} = 8.056\sqrt{m_{LH2}} \tag{6}$$

Byla navržena aktualizovaná korelace pro velikost ohnivé koule založená na práci [15], která nejlépe odpovídá experimentům a vypočítává nebezpečné vzdálenosti pro případ protržení zásobníku kapalného vodíku při požáru v otevřené atmosféře [16]. V [17, 18] byly navrženy analytické a teoretické modely pro posouzení důsledků BLEVE z hlediska nebezpečí souvisejících s působením tepla a tlaku.

V roce 1996 byla provedena řada experimentů zkoumajících potenciální nebezpečí plynoucí z protržení nádrží s LH_2 [19]. Při experimentálních zkouškách byla použita jednostěnná nádrž o objemu 120 ℓ. Celkem bylo provedeno deset testů. Hmotnost vodíku byla v rozmezí 1,8–5,4 kg. Maximální tlak v nádrži činil 1,13 MPa. Nádrže byly protrženy pomocí ničivé nálože přiložené po obvodu nádrže. Doba exploze nálože byla přibližně 2 ms a byla považována za nevýznamný příspěvek k explozi. Průběh dynamiky tlaku v tlakové vlně se v jednotlivých zkouškách lišil v závislosti na tom, jak se v rychlém sledu nebo souhrnně ověřovaly následující různé příspěvky:

- exploze ničivé nálože,
- samovolné odpařování kapalné frakce po protržení nádrže a náhlá expanze plynného vodíku v nádrži,
- zrychlení plamene a expanze spalin z hořící směsi vodíku se vzduchem.

Ve vzdálenosti 3 m od nádrže byl naměřen maximální přetlak přibližně 50 kPa. Maximální průměr ohnivé koule se pohyboval mezi 6 a 15 m v závislosti na tlaku v nádrži. Maximální výška, které ohnivá koule dosáhla, se pohybovala mezi 16 a 20 m nad úrovní podlahy před zhasnutím plamene, k němuž došlo přibližně po uplynutí 4 s.

4.8 Jev RPT (rychlý fázový přechod)

Nečekané uvolnění kapalného vodíku do vody může vést k náhlému a prudkému vypaření kapalného vodíku, známému jako rychlý fázový přechod (RPT). V rámci projektu PRESLHY zkoumal Úřad pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci, zda lze rychlé fázové přechody a související tlakové účinky očekávat, pokud se na kapalný vodík v zásobníku o rozměrech 800 × 800 mm × 100 mm aplikuje voda ze sprinklerů nebo proud vody z hadice. Součástí experimentálního vybavení (obrázek 9) byly snímače tlaku pro zachycení případného vzniklého přetlaku a posouzení verifikace RPT.

Obrázek 9. Experimentální zařízení pro zkoumání rychlých fázových přechodů. Vlevo: plně rozvinutý postřik ze sprinklerů. Vpravo: aplikace vodního proudu do středu mísy (vpravo).

Pokusy provedené se sprinklerovými systémy ukázaly, že většina par se vytvoří přibližně do 30 sekund (obrázek 10).

Obrázek 10. Produkce par po 5, 10, 20 a 30 sekundách působení postřiku vody.

Při zkouškách sprinklerových systémů i systémů s vodním paprskem nebyl zaznamenán žádný významný přetlak ani žádné známky rychlého fázového přechodu během experimentů. V případě testu se sprinklery došlo k výrazné tvorbě a usazování ledu v míse. Teplotní záznamy naznačují, že na dně mísy docházelo k hromadění zkondenzovaného vzduchu. Naopak na konci testu s vodním proudem nebyly v míse bazénu žádné známky ledu. Voda pravděpodobně vytlačila kapalný vodík tak rychle, že nestačila zmrznout. Testy prokázaly zvýšení rychlosti odpařování LH_2, což by v případě zapálení mohlo mít vážné následky.

4.9 Čistě kryogenní nebezpečí

- **Křehkost materiálu**

Kryogenní teploty na materiálech mohou snížit pevnost konstrukce až k nezvratným poruchám.

- **Tuhnutí složek vzduchu**

V případě úniku LH_2 nebo studeného H_2 by mohlo dojít k zapálení pevných částic (zamrznutí vody a CO_2) a/nebo kapek LH_2 a kapek vzdušného kondenzátu (tření a rozpad).

- **Nebezpečí extrémního chladu**

Kryogenní kapaliny a s nimi spojené chladné páry a plyny mohou mít na kůži podobné účinky jako popáleniny. I krátké vystavení, které neovlivní kůži na obličeji nebo rukou, může poškodit citlivé tkáně, například oči. Dlouhodobé vystavení kůže nebo styk s chladnými povrchy může

způsobit omrzliny. Kůže je poté voskově žlutá. Zpočátku je poranění nebolestivé, ale po rozmrznutí zmrzlé tkáně nastoupí intenzivní bolest.

Nechráněná pokožka se může přilepit na kov, který je chlazen kryogenními kapalinami. Kůže se po uvolnění od chladného povrchu může roztrhnout. Při nízkých teplotách je nebezpečný i dotyk nekovových materiálů. Dlouhodobé dýchání extrémně chladného vzduchu může poškodit plíce.

- **Nebezpečí udušení**

Když kryogenní kapaliny vytvoří plyn, je tento plyn velmi studený a zpravidla těžší než vzduch. Tento studený, těžký plyn se špatně rozptyluje a může se hromadit v blízkosti podlahy. Ačkoli plyn samotný není jedovatý, vytěsňuje vzduch. Při nedostatku vzduchu nebo kyslíku může dojít k udušení a smrti. Nedostatek kyslíku představuje vážné nebezpečí v uzavřených nebo stísněných prostorách.

I malé množství kapaliny se může odpařit na velmi velké množství plynu. Například jeden litr kapalného vodíku se po zahřátí na pokojovou teplotu vypaří na 848 litrů plynného vodíku.

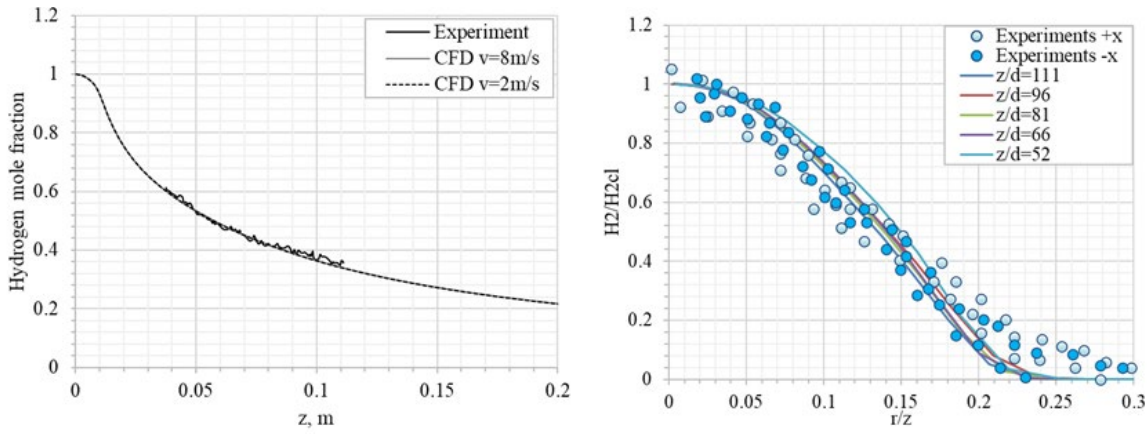
5. Uvolňování kryogenní tekutiny

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.

5.1 Jednofázové uvolňování

Byly provedeny experimenty s uvolňováním stlačeného kryogenního vodíku o teplotách 50, 200 a 300 K a tlaku až 90 MPa [20]. Průměr otvoru pro uvolňování se pohyboval v rozmezí 0,2–1 mm. Výsledky ukázaly, že při klesající teplotě na přívodu dochází k nárůstu průtoku úniku a koncentrace vodíku. Výsledky distribuce vodíku byly použity k vytvoření empirického vztahu pro stanovení vzdálenosti 1% koncentrace na základě hmotnostního průtoku vodíku.

Ulsterská univerzita analyzovala použitelnost teorie fiktivních trysek [21] v simulacích CFD k předpovědi rozpadu koncentrace v kryogenních nedostatečně roztříštěných proudech (PRESLHY D3.2, 2021). V modelu CFD byl použit přístup RANS s realizovatelným modelem turbulence κ-ε. Výsledky simulací dobře předpověděly experimenty podle [22] s tlakem uvolnění do 0,5 MPa a teplotou v rozmezí 50–61 K (obrázek 11). Výsledky CFD ukázaly, že pro daný scénář nemá přítomnost souběžného proudu vzduchu do trysky vliv na axiální rozpad vodíku. Bylo zjištěno, že rychlost odsávání v digestoři nemá vliv na výsledky, pokud se mění v experimentálním rozmezí 2–8 m/s.



Obrázek 12. Koncentrace vodíku podél osy proudu (vlevo) a normalizovaná radiální vzdálenost (vpravo): výsledky simulace a experimentů pro zkoušku při T = 61 K, P = 0,2 MPa a d = 1,25 mm.

Vlastnosti kryogenního proudění u trysky mohou být významně ovlivněny přenosem tepla přes stěnu neizolovaného potrubí spojujícího skladovací systém s tryskou. Tento jev byl numericky zkoumán na Ulsterské univerzitě (PRESLHY D3.2, 2021) a výsledky ukázaly, že i v uvolňovací trubičce o délce pouhých 60 mm vystavené působení vnějšího vzduchu o okolní teplotě může přenos tepla způsobit pokles hmotnostního průtoku vodíku o 9 % a výrazné změny teploty a vlastností proudění v trysce.

5.2 Vícefázové uvolnění

Experimenty byly prováděny na kryogenních vodíkových dusivých uvolňováních přes eliptickou konvergentně-divergentní trysku s průměrem hrdla 2,934 mm [23]. Zkoumané podmínky stagnace vodíku byly v režimu podchlazené kapaliny. Tlak se pohyboval v rozmezí 1,29–5,89 MPa a teplota v rozmezí 27,2–32,3 K. Experimenty NASA byly použity v několika modelovacích studiích k posouzení schopnosti modelů vícefázového uvolňování předpovídat hmotnostní průtok a vlastnosti vodíku v trysce.

Byl použit homogenní nerovnovážný zášlehový model (HNEM) [24, 25], který zohledňuje přehřátí kapaliny prostřednictvím předepsaného konstantního „nerovnovážného“ parametru. Tento přístup implementuje NIST EoS [26]. Výsledkem výpočtů byly konzistentně větší hmotnostní toky, než byly naměřeny experimentálně, ovšem s odchylkou 10 %. K modelování uvolňování NASA byl použit homogenní rovnovážný model (HEM) [27, 28]. V tomto případě byl rovněž použit NIST EoS a hmotnostní průtok byl předpovídán s přesností 10 %.

6. Spalování

6.1 Požáry kryogenních proudů

6.1.1 Tepelné zatížení

Bylo provedeno několik experimentálních studií tepelných rizik při požárech vodíkových kryogenních proudů. Práce Friedricha a kol. [29] analyzovaly zapálené úniky vodíku s

absolutním tlakem do 3,5 MPa a teplotou v rozmezí 34–65 K. Úroveň záření až 10 kW/m^2 byla zaznamenána ve vzdálenosti 0,75 m od tryskového požáru. Podle publikovaných kritérií škodlivosti [30] by osoba stojící v této vzdálenosti utrpěla popáleniny druhého stupně, pokud by byla tryskovému požáru vystavena po dobu 20 s. Laboratoř Sandia National Laboratories (SNL) změřila radiační tepelný tok z kryogenních tryskových požárů s teplotou uvolňování až 37 K a tlakem až 0,6 MPa [31]. Experimenty ukázaly, že při stejném hmotnostním průtoku vede snížení teploty uvolňování ke zvýšení sálavého tepelného toku. Bylo zjištěno, že délka plamene dobře koreluje s druhou odmocninou Reynoldsova čísla.

Saffers a kol. [32] navrhli bezrozměrnou korelaci pro určení délky plamene u požáru roztříštěného i nedostatečně roztříštěného proudu. Korelace byla ověřena na tryskových požárech s tlakem v rozmezí 1–90 MPa a teplotami v rozmezí 187–300 K. Validační rozsah korelace byl dále rozšířen v [33] na teplotu uvolňování a tlak v rozmezí 46–295 K, resp. 0,2–0,6 MPa abs.

Výběr experimentů laboratoře SNL [31] byl použit k validaci modelu výpočetní dynamiky tekutin (CFD) pro simulaci délky plamene a sálavého tepelného toku pro tryskové požáry kryogenního vodíku s tlakem do 0,5 MPa abs a teplotou v rozmezí 48–82 K [34]. Dávka tepelného záření pro takovéto tryskové požáry byla posuzována v dokumentu [34]. Ve všech testech bylo zjištěno, že ve vzdálenosti 0,5 m od osy plamene by se lidé měli zdržovat méně než 30 s, aby neutrpěli popáleniny prvního stupně. V rámci projektu PRESLHY (PRESLHY D5.2, 2021) rozšířila Ulsterská univerzita validaci modelu CFD na horizontální požáry proudu kryogenního vodíku o tlaku až 2 MPa porovnáním s experimenty, který provedli Breitung a kol. [35]. Numerické výsledky poskytly náhled na tepelné nebezpečí plynoucí z horizontálních tryskových požárů a na související vzdálenosti, při kterých nedochází k poškození zdraví osob. Bylo zjištěno, že vztlak zplodin hoření má pozitivní vliv na zkrácení vzdálenosti, při které nedochází k poškození zdraví osob, definované teplotou podél směru uvolňování. Ta se zkrátila z $x = 3{,}5\times L_f$ u vertikálních tryskových požárů na $x = 2{,}2\times L_f$ u horizontálních tryskových požárů (kde L_f je délka plamene). Tepelné záření způsobilo prodloužení této vzdálenosti ve směru proudu ($x = (3{,}0–3{,}2)\times L_f$) v porovnání s nebezpečnou vzdáleností, jak byla definována teplotou. Ulsterská univerzita vyvinula redukovaný nástroj k vyhodnocení sálavého tepelného toku v okolí tryskových požárů vodíku při jeho vertikálním a horizontálním uvolňování při okolní a kryogenní teplotě (PRESLHY D6.5, 2021). Redukovaný nástroj je založen na váženém modelu vyzařování plamene z více zdrojů, který byl vyvinut v dokumentu [36] a dále rozšířen v dokumentu [37] k použití na rozsáhlé plameny. Předpověď sálavého tepelného toku závisí na vyhodnocení sálavého podílu X, což je poměr energie efektivně vyzařované plamenem v podobě záření a chemické energie související s proudem paliva, na základě následujícího vztahu [38]:

$$X = 0.08916 \log_{10}(t_f \cdot \alpha_f \cdot T_{ad}^4) - 1.2172 \tag{7}$$

Ulsterská univerzita upravila model tak, aby obsahoval vyhodnocení délky a šířky plamene pomocí bezrozměrné korelace ověřené na kryogenním uvolnění v dokumentu [33] a rozšířila rozsah validace na tryskové požáry vodíku s tlakem v rozmezí 0,2–90 MPa a teplotami v rozmezí 48–315 K.

6.1.2 Tlakové zatížení při zpožděném zapálení

V případě prodlevy mezi začátkem uvolňování a zapálením hořlavé směsi může ve vysoce turbulentním vodíkovém proudu dojít ke vzniku značných deflagračních tlaků. Experimenty se zpožděným zapálením uvolňovaných látek při okolní teplotě a tlaku tryskání 40 MPa vytvořily přetlak až 20 kPa ve vzdálenosti 4 m [39]. Několik experimentálních studií úniků vodíku do okolí prokázalo závislost přetlaku v tlakové vlně na podmínkách úniku, tj. tlaku a průměru ústí, a parametrech zapálení, tj. době zpoždění a místě [40, 41].

Studie, kterou provedli Friedrich a kol. [42], uvádí experimenty se zpožděným zapálením uvolňovaného vodíku s tlakem až 3,5 MPa, teplotou uvolňování v rozmezí 34–65 K a průměrem trysky 0,5–1,0 mm. Výsledky prokázaly, že maximální vzdálenost zapálení byla zjištěna pro místo odpovídající 7 % obj. vodíku ve vzduchu. Maximální vzdálenost zpětného vzplanutí byla zjištěna pro H_2 = 9 % obj., což je o něco méně než vzdálenost při uvolňování za okolní teploty 11 %. Během zkoušek byly naměřeny hladiny hluku nižší než 120 dB(A).

V rámci projektu PRESLHY vyvinula partnerská univerzita v Ulsteru technologickou korelaci pro předpověď maximálního přetlaku, který by mohl být vytvořen vodíkovým proudem pro daný tlak v zásobníku a průměr uvolňování (PRESLHY D6.5, 2021). K vytvoření korelace byla použita analýza podobnosti. Bezrozměrný přetlak vznikající při zpožděném zapálení vodíkového proudu v libovolném místě, $\Delta P_{exp}/P_o$, koreluje s bezrozměrným parametrem, který se skládá ze součinu poměru bezrozměrného zásobního tlaku, P_s/P_o, a druhé mocniny poměru uvolňovací trysky a vzdálenosti mezi středem rychle hořící směsi v trysce (25–35 % objemu) a cílovým místem, $(d/R_w)^2$.

6.1.3 Jev tlakové špičky

Jev tlakové špičky (PPP) může vzniknout při úniku vodíku v uzavřených prostorách s omezenou ventilací. Vyznačuje se přechodnou dynamikou tlaku s výrazným vrcholem přesahujícím ustálený tlak. Velikost tlakové špičky závisí především na rychlosti uvolňování vodíku, objemové kapacitě ventilace a objemu uzavřeného prostoru. Bylo provedeno mnoho experimentálních, analytických a numerických prací o PPP, které vznikají uvolňováním vodíku za okolní teploty [43–49]. V rámci projektu PRESLHY zkoumala partnerská univerzita v Ulsteru pomocí numerického modelování PPP u zapálených úniků kryogenního vodíku v situaci podobné garáži (PRESLHY D5.2, 2021).

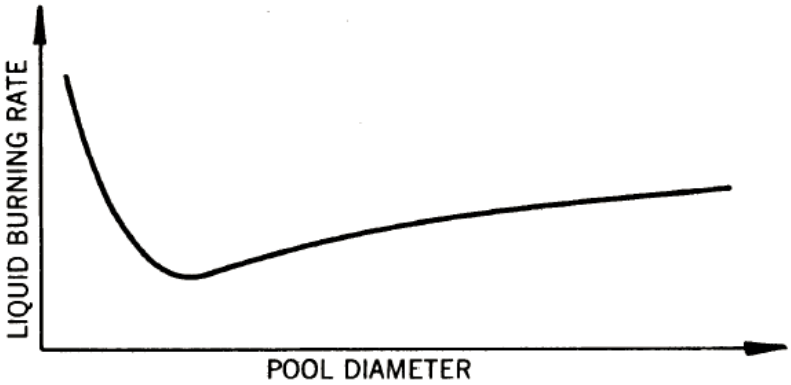
Při konstantním skladovacím tlaku (11,78 MPa) a pevné uvolňovací trysce (4 mm) se při poklesu skladovací teploty z 227 na 100 K zvýší rychlost uvolňování vodíku z 11,37 na 23,16 g/s. V důsledku toho vzroste tlaková špička z 20,86 na 42,82 kPa (takřka dvojnásobně).

6.2 Hoření kaluže kapaliny

6.2.1 Fenomenologie

V případě požárů otevřených kaluží hořlavých kapalin jsou základními parametry rychlost hoření a rozložení teploty nebo tepelného toku. V případě hořícího mraku plynu nad kaluží nebo nádrží je přenos tepla z hořícího mraku do kaluže dán kondukcí, konvekcí a sáláním, které zvyšují rychlost odpařování, respektive rychlost regrese kaluže. Oheň hořícího mraku par se může také vrátit zpět do místa úniku a pokračovat v hoření jako požár v kaluži. Nebezpečí spojená s požáry kaluží do značné míry závisejí na velikosti a tvaru kaluže, rychlosti hoření, geometrii plamene a tepelném sálání.

U rychlosti regrese byly identifikovány dva režimy v závislosti na velikosti kaluže [8]. U malých průměrů (D < 0,2 m) převažuje přenos tepla kondukcí, přičemž s rostoucím poloměrem se rychlost regrese snižuje (obr. 12).



Obrázek 12. Kvalitativní závislost rychlosti hoření kapaliny na průměru kaluže [8].

Bylo zjištěno, že požáry kaluží s kapalným vodíkem jsou dynamické a nehomogenní, s velmi přerušovanou a pulzující strukturou plamene. Tato cyklická změna výšky plamene je způsobena především turbulentním mícháním vzduchu a následným hořením a ovlivňuje teplotu plamene. Výška plamene udává nebezpečí sálavým teplem v důsledku ohně, protože přímo souvisí s přenosem tepla z plamene do okolí. Obvykle se výška plamene definuje jako výška, ve které je plamen přítomen alespoň 50 % času.

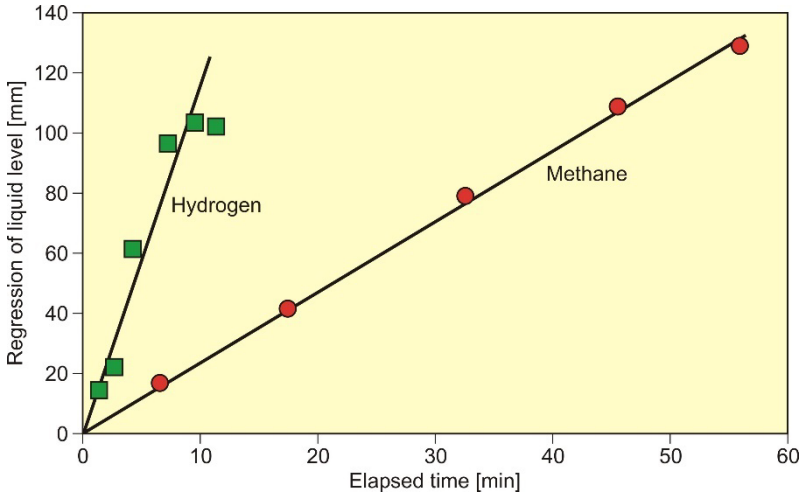
Vliv větru na délku plamene je velmi komplexní. U menších kaluží může lepší větrání zlepšit sání vzduchu, a tím umožnit účinnější spalování. Vítr naklání plamen, zvětšuje plochu jeho základny a mění rozložení toku sálavého tepla. Tento vliv může dokonce zvýšit rychlost regrese. U větších kaluží měření ukazují zvýšenou rychlost hoření. U velmi velkých kaluží (D > 5–10 m) však dochází k mírnému poklesu, což lze vysvětlit tím, že se jedná o několik samostatných hořících buněk namísto jednoho velkého požáru kaluže [50, 51].

Dalším zjištěním z požárů kaluží LNG skutečnost, že rychlost hoření a výška plamene u kaluží na vodě jsou dvakrát vyšší než u kaluží na pevném podkladu [52]. To se vysvětluje vyšším přenosem tepla z vody do kaluže v důsledku rychlé interakce s vodou a fragmentace kaluže,

která zvětšuje plochu přenosu tepla. Tento jev má tendenci způsobovat vyšší plameny na menším průměru kaluží. Celková plocha sálání se zmenšuje, protože větší část vzniklých par může uniknout nespálená.

6.2.2 Experimentální práce

Od ledna 1958 do prosince 1959 Báňský úřad USA experimentálně měřil rychlost hoření kaluží LH_2 a porovnával je s jinými kapalnými palivy [8]. Obrázek 13 obsahuje porovnání rychlostí hoření v ustáleném stavu mezi LH_2 a zkapalněným zemním plynem, které byly měřeny v Dewarově nádobě s průměrem 150 mm[1].

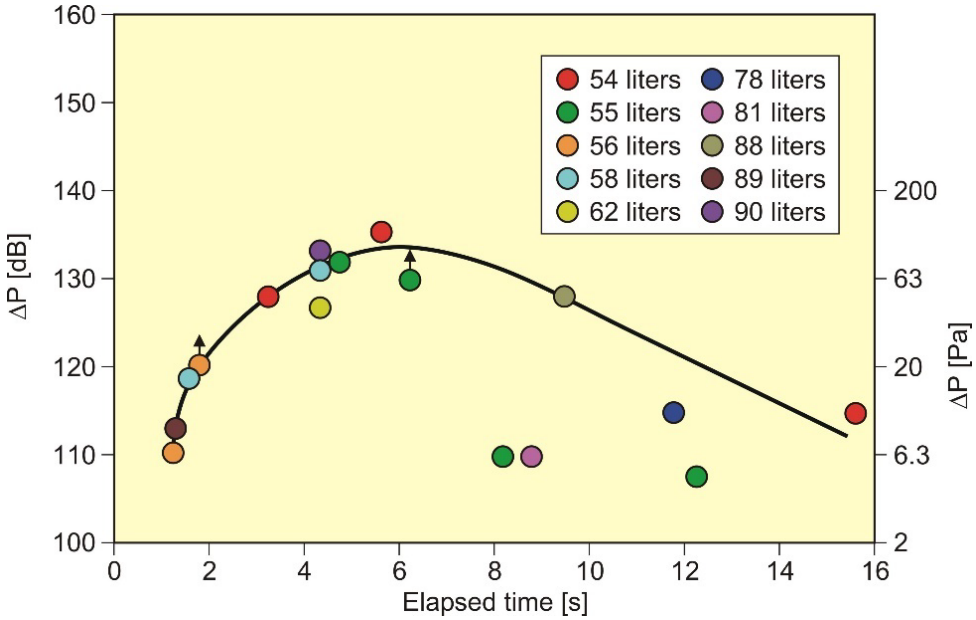


Obrázek 13. Porovnání rychlosti hoření mezi LH_2 a LCH_4 v ustáleném stavu [8].

Při zkouškách rozlití a vznícení LH_2, kdy bylo množství 54–90 ℓ umístěno na ocelovou desku nebo sypký štěrk, byly přetlaky měřeny ve vzdálenosti ~50 m (viz obrázek 14). Jak je znázorněno na obrázku 15, vzniklé tlaky při výbuchu závisí na časovém zpoždění zapálení [8]. Tlak výbuchové vlny se zpočátku zvyšuje s dobou zpoždění až do 5–6 s zpoždění, poté klesá, jak se snižuje koncentrace H_2 ve stoupajících a difundujících mracích par.

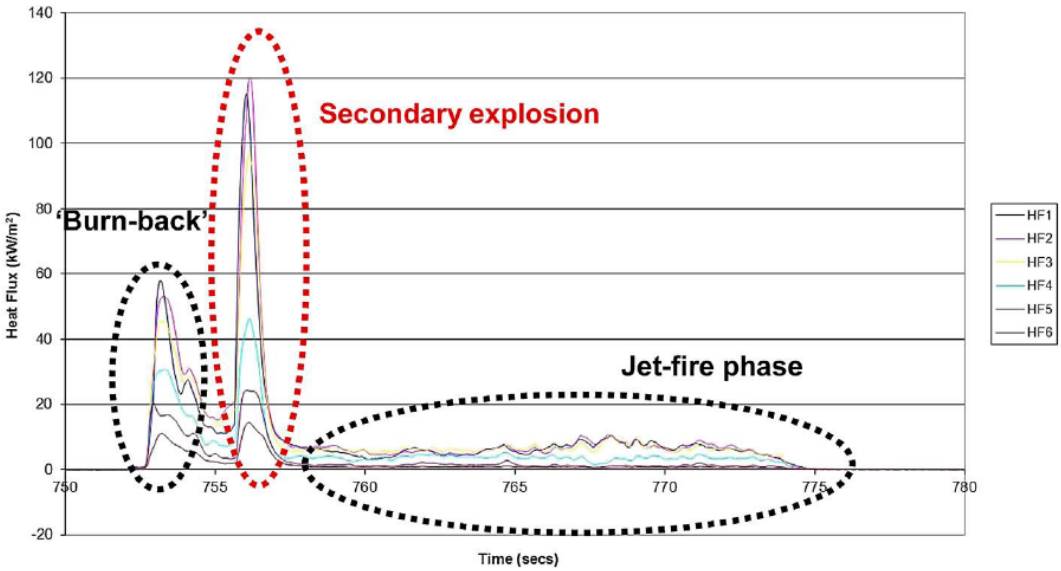
[1] Dvoustěnná láhev z kovu nebo stříbrného skla s vakuem mezi stěnami, která se používá k uchovávání kapalin při teplotě výrazně nižší než teplota okolí.

Obrázek 14. Zapálení mraku par LH_2 za slabého větru (bez sekundární exploze).



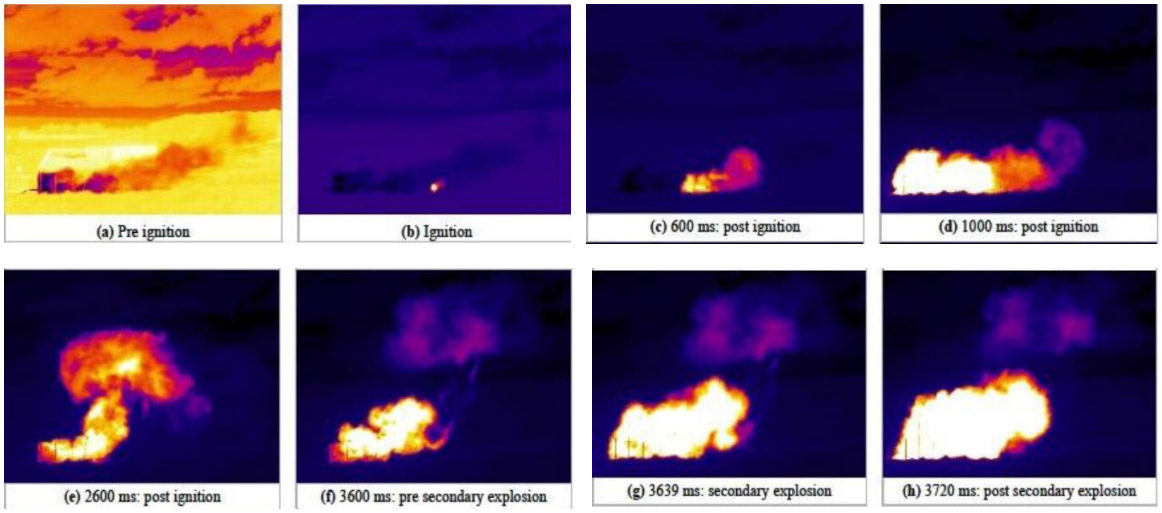
Obrázek 15. Přetlaky naměřené ve vzdálenosti 49 m po zapálení mraku par nad kalužemi LH_2 v závislosti na době zapálení po rozlití [8].

Delší zpoždění zapálení umožňuje vytvoření většího hořlavého mraku a reprodukuje jevy hromadění kapaliny a pevné látky při nezapáleném úniku LH_2 [53]. Rozsah hořlavého mraku se zdál být kongruentní s rozsahem viditelného mraku vodní páry vytvořeného velmi chladným vodíkovým mrakem. Rychlost plamene se pohybovala od 25 m/s do 50 m/s s rostoucí dobou uvolňování.



Obrázek 16. Radiometrické údaje ze zapáleného uvolnění vykazující sekundární výbuch.

V jednom případě zapálený hořlavý mrak prohořel zpět ke zdroji, čímž vznikl tryskový požár a následně došlo k sekundárnímu výbuchu z místa, kde se nacházela kaluž obsahující kapalinu a tuhou látku. Jednotlivé fáze hořícího mraku jsou zvýrazněny na radiometrickém grafu z testu na obrázku 16. První vrchol na grafu představuje počáteční deflagraci mraku zpět k bodu uvolnění neboli „zpětné prohoření"; druhý, větší vrchol představuje sekundární výbuch a delší sálavá fáze po něm představuje výsledný tryskový požár.



Obrázek 17. Snímky z IR videozáznamu pořízeného v rámci testu 6, včetně sekundární exploze.

Při testu 6 došlo k zapálení od zapalovače č. 3 a požár se šířil zpět horizontálním mrakem směrem k bodu uvolnění. Čelo plamene se zrychlilo až na rychlost 50 m/s a po ztrátě hybnosti začalo stoupat vzhůru. Z místa uvolnění pokračoval proud plamene i poté, co byl mrak par spotřebován, stejně jako při předchozím testu. Přibližně 3,6 s po počátečním zapálení mraku však došlo k sekundárnímu výbuchu se zdrojem v místě, kde se nachází kaluž s kapalnou a

pevnou látkou (obrázek 17, snímky f–h). Tato sekundární exploze vytvořila kolem místa, kde se nacházela kaluž s pevnou a kapalnou látkou, ohnivou polokouli o průměru 8 m a způsobila hluk slyšitelný na vzdálenost cca dvou kilometrů. Po sekundárním výbuchu pozorovaném v testu 6 byly provedeny další testy s cílem zopakovat tento jev. Meteorologické podmínky během ostatních testů se však lišily od testu 6 a žádný sekundární výbuch se nepodařilo zopakovat.

Experimentální poznatky z posledních 50 let [15, 54–59] ukazují, že ani velmi velké úniky LH_2 nevytvářejí dlouhodobě nebezpečné situace, které jsou typické pro úniky uhlovodíků. Tepelné zatížení vznikající při požáru kaluže LH_2 je přibližně 3–3,5krát nižší než u stejně velkých kaluží látek na bázi uhlovodíků.

LH_2 není ani v otevřeném prostředí náchylný k detonaci. Nejnebezpečnější jev vzniká, když se ztuhlý vzduch obohacuje kyslíkem a následně přijde do styku s (jinak relativně mírně) hořícím proudem vodíku. Z tohoto pohledu se sekundární výbuch vyvolaný pevným vzduchem obohaceným kyslíkem (jak byl zaznamenán HSL v testu 6) jeví jako nebezpečnější událost než BLEVE (vzhledem k tomu, že k úniku LH_2 a BLEVE dochází na stejně velké nádrži).

Výbuch typu BLEVE, který by měl za následek selhání nádrže a okamžitý únik všech zásob LH_2, by samozřejmě způsobil zmrznutí okolního vzduchu. Protože však množství LH_2 bude dominantní (v porovnání s postupným únikem), nebude mít tento pevný vzduch čas obohatit se kyslíkem, a protože je těžší než LH_2, bude zakryt odpařující se kapalinou. Z experimentů NASA a ADL víme, že ať je kapalina zapálena či nikoli, tato skutečnost nemá vliv na odpařování kaluže LH_2 ani na rychlost její regrese. Jak prokázal Urano [58], jediným skutečným urychlovačem je styk s pevným vzduchem obohaceným kyslíkem. Protože je však za podmínek BLEVE zakryt kapalným vodíkem, nezapojuje se do spalování, dokud se většina kapaliny neodpaří a nevystoupí do atmosféry. Ztuhlý vzduch by tedy ovlivnil jen poměrně malé množství vodíku, a protože není obohacen kyslíkem, „výbuch“ (který by byl rychlou deflagrací) je – jak prokázaly experimenty HSL – nepravděpodobný.

Zkouška nezapáleného úniku HSL provedená ve výšce 86 cm nad podlahou prokázala, že nedochází k tuhnutí vzduchu. Je možné, že se v proudu vzduchu vyskytuje nějaký druh „deště“ nebo kapek. Vzhledem k obsahu vlhkosti ve vzduchu, která ve studeném proudu vodíku kondenzuje společně se vzduchem, je potenciál vzduchu obohaceného kyslíkem výrazně snížen, ne-li zcela vyloučen. V tomto případě by sekundární výbuch nebyl možný. Protože se však vodíkový mrak nachází dostatečně vysoko nad zemí, a tedy není vystaven tření, může se dostat dál než odpařující se mrak z kaluže LH_2. Tento scénář tedy představuje nový stav, který je třeba analyzovat samostatně.

A konečně, nedávná analýza nezapálených experimentů pomocí HSL ukázala, že kaše z plynu a kapaliny vycházející z uvolňovacího otvoru je dvoufázovou kapalinou ještě předtím, než dosáhne ústí. Podle výpočtů tvoří plynná složka na výstupu 96 % objemu a 31 % hmotnosti.

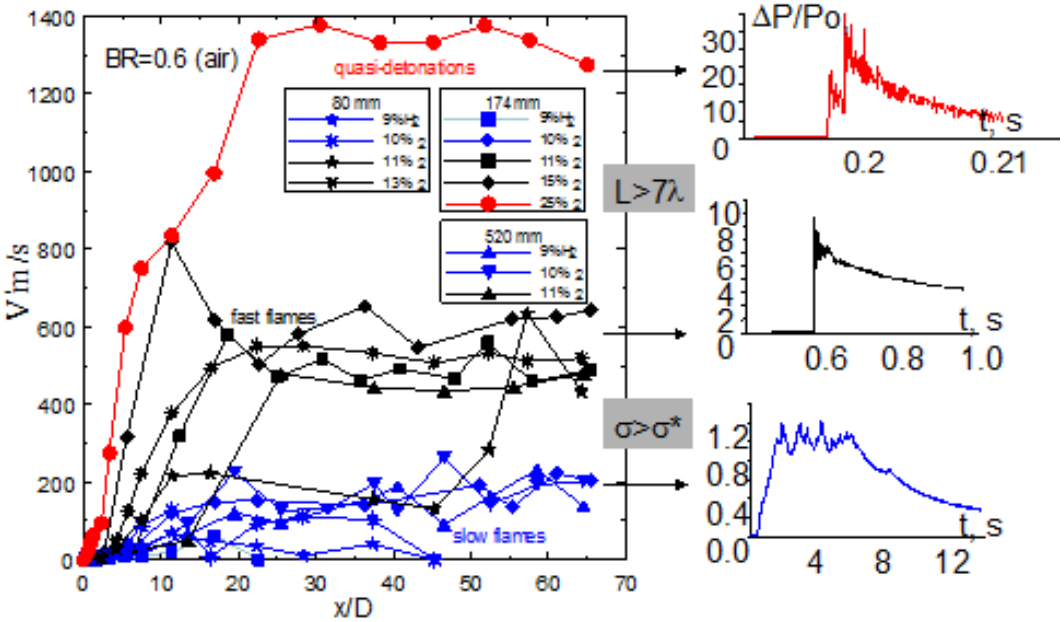
To naznačuje, že analýza úniků (studeného) plynného vodíku je stejně důležitá jako analýza úniků kapaliny.

6.3 Deflagrace studené směsi vodíku se vzduchem

V rámci mezí hořlavosti lze u plynných směsí rozlišit tři režimy šíření plamene:

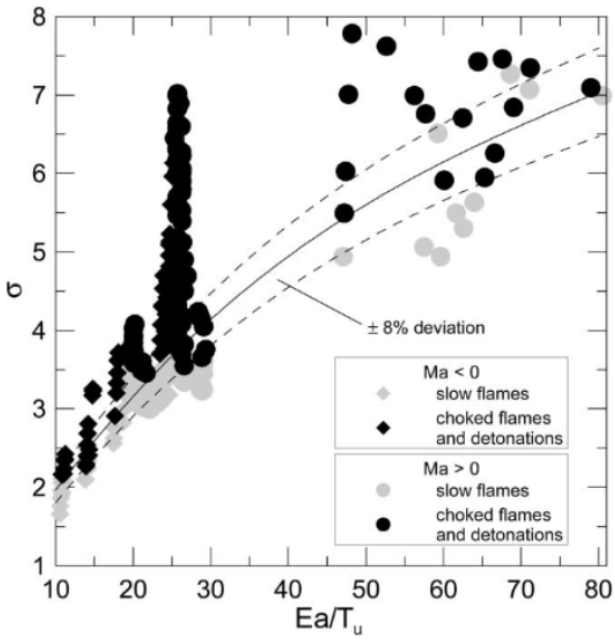
- pomalé podzvukové deflagrace ($v < c_r$ – rychlost plamene v je nižší než rychlost zvuku reaktantů c_r),
- rychlý nadzvukový plamen ($c_r < v < c_p$ – rychlost plamene je nižší než rychlost zvuku produktů c_p, ale vyšší než rychlost zvuku reaktantů),
- detonace ($v = D_{CJ}$).

Obrázek 18 obsahuje možné režimy směsi vodíku se vzduchem při počátečním tlaku 0,1 MPa. Směsi s expanzní rychlostí σ nižší než kritická expanzní rychlost σ* nemohou účinně akcelerovat a může dojít pouze k podzvukovému režimu spalování. V takovém případě se charakteristické tlakové zatížení pohybuje v rozmezí 0,1–0,2 MPa při počátečním tlaku 0,1 MPa. Směsi s σ > σ* mohou účinně akcelerovat a detonovat, je-li verifikována podmínka $L > 7\lambda$, kde L je charakteristická velikost hořlavé oblasti a λ je velikost detonační buňky. V těchto případech se charakteristické tlakové zatížení může pohybovat od 0,6–0,8 MPa v případě sonických plamenů až po 2–4 MPa v případě detonace.



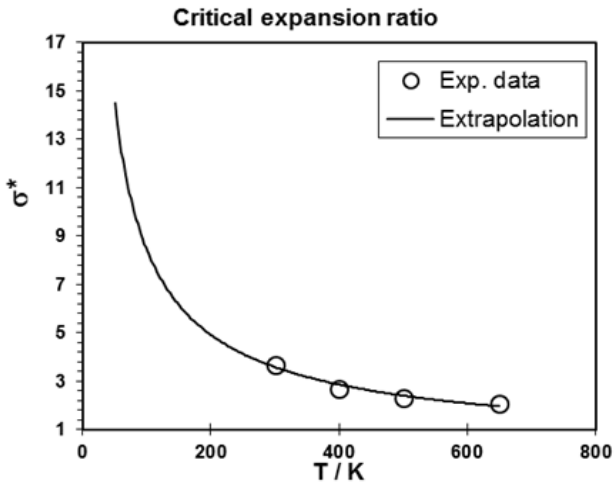
Obrázek 18. Režimy hoření různých směsí vodíku a vzduchu (P = 0,1 MPa, T = 293 K): obrázky vpravo odpovídají tlakovým signálům různých režimů [60, 61].

Kritická expanzní rychlost σ* se snižuje s růstem počáteční teploty T_u a poklesem celkové aktivační energie E_a (E_a/T_u se snižuje) (obrázek 19).



Obrázek 19. Výsledný režim spalování jako funkce expanzního poměru σ a bezrozměrné účinné aktivační energie E_a/RT_u u směsí vodíku a uhlovodíkových paliv [60].

Obrázek 20 (vlevo) ukazuje extrapolaci kritické expanzní rychlosti σ* kryogenní směsi. Na obrázku 20 (vpravo) je uvedena prahová hodnota koncentrace H_2 v mol pro dosažení zrychlení plamene na nadzvukovou rychlost. Bylo zjištěno, že tato prahová hodnota klesá z 11 na 9 % s poklesem teploty z 300 K na 78 K.



T, K	C_{H2}, %mol	σ*
300	11	3.75
200	10.34	4.92
150	10.09	6.14
100	9.58	8.49
78	9.13	10.67
50	8.60	13.89

Obrázek 20. Kritické expanzní rychlosti směsi v závislosti na počáteční teplotě: extrapolace na kryogenní teploty (plná čára) [60].

V rámci projektu PRESLHY provedl HSE rozsáhlou experimentální kampaň s cílem posoudit vliv přetížení nebo zadržení na vznícený vodíkový mrak vznikající při uvolnění LH_2, což může vést k přechodu od deflagrace k detonaci (DDT). Součástí experimentálních měření byly přetlak, tepelný tok a hladina hluku. Bylo provedeno celkem 23 zápalných zkoušek při

uvolňování LH_2 z cisterny o tlaku 1 nebo 5 bar přes trysky s průměrem 6 mm, 12 mm a 25,4 mm.

Přetížení a zadržení zajistila přizpůsobitelná ocelová konstrukce umístěná přímo v dráze uvolňování. Výsledky ukázaly, že nárůst objemového přetížení zvyšuje naměřený přetlak při uvolnění za stejných výchozích podmínek. V případě hustého prostoru s podílem blokovaného objemu 4 % a objemu větším než 15 m^3 lze důvodně předpokládat, že může dojít k výbuchu s vysokým stupněm nebezpečí nebo k DDT. Výsledky rovněž ukázaly, že zvyšující se zásoba vodíku, ať už v důsledku zvýšeného tlaku při uvolňování nebo větší trysky, může mít při zapálení za následek rozsáhlejší událost. Bylo zjištěno, že okolní podmínky, zejména rychlost a směr větru, představují pro výsledek každého zapálení významný faktor (obrázek 21).

Obrázek 21. Obrázky ukazující náhlý poryv bezprostředně před zapálením pro zkoušku s uvolněním: p = 1 bar, d = 12 mm a rychlost větru = 2 m/s.

7. Technologie kapalného vodíku

7.1 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 LH_2, ovšem nevýhodou zkapalňování je stále její nízká energetická účinnost. Historicky se LH_2 používal zejména jako raketové palivo, kde nízká účinnost výroby nepředstavovala překážku. V USA byl v rámci kosmických programů zahájen rozsáhlý program zkapalňování vodíku, který vedl ke konstrukci a výstavbě velkých zkapalňovacích závodů.

Zkapalňování H_2 je energeticky velmi náročný proces. Minimální práce potřebná ke zkapalnění vodíku (při rovnováze orthovodíku a paravodíku) je 3,92 kWh elektřiny/kg H_2 neboli 0,12 kWh / kWh H_2. Typické hodnoty pro celý proces se však u relativně velkých zkapalňovacích jednotek pohybují v rozmezí 8–14 kWh/kg. Snižování spotřeby energie ve zkapalňovacích zařízeních je předmětem aktivního vývoje v odvětví LH_2 (viz například projekt IDEALHy společného podniku FCH).

Velkokapacitní zařízení jsou obvykle realizována Claudovým procesem s předchlazením LN_2, 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 chladivy 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.

Na celém světě je v provozu téměř 30 velkých zkapalňovacích zařízení s výrobní kapacitou od 1 do ~35 t/d LH_2 (viz např. obrázek 22). Nejvíce těchto zařízení a s největší kapacitou je instalováno v USA. V Evropské unii a v Asii, zejména v Japonsku, existuje a roste kapacita pro zkapalňování H_2. Kromě toho je v provozu několik laboratorních zkapalňovačů s kapacitou několika kg/den [62]. Seznam v současnosti provozovaných zkapalňovacích zařízení ve světě je uveden v tabulce 3. Tabulka 4 navíc obsahuje seznam zkapalňovacích zařízení, která jsou ve výstavbě nebo jejichž uvedení do provozu se plánuje v dohledné době.

Obrázek 22. Plnicí stanice Air Liquide LH_2 (vlevo: Little Town, USA; vpravo: Becancour, Kanada).

Tabulka 3. Provoz komerčních zařízení na zkapalňování vodíku na světě.

Místo	**Provozovatel**	**Kapacita (t/d)**	**Provoz od**
Evropa			
Rozenburg, Nizozemsko	Air Products	5,0	1987
Wazier/Lille, Francie	Air Liquide	10,5	1987
Kourou, Francouzská Guyana	Air Liquide	2,5	1990
Ingolstadt, Německo	Linde	4,5	1992
Leuna, Německo	Linde	5,3	2007
Evropa celkem		**27,8**	
Amerika			
Ontario, Kalifornie	Linde-Praxair	20	1962
New Orleans, LA	Air Products	34 + 34	1977
Niagara Falls, NY	Praxair	38	1981/1989
Sarnia, ON	Air Products	29	1982
Bécancour, QU	Air Liquide	11	1986
Montreal, QU	Air Liquide	10	1986
Sacramento, Kalifornie	Air Products	5	1986
Magog, QU	Linde	15	1990
Pace, FL	Air Products	29	1994
McIntosh, AL	Praxair	24	1995
East Chicago, IN	Praxair	30	1999
Amerika celkem		**279**	
Asie			
Peking, Čína	CALT	0,6	1995
Mahendragiri, Indie	ISRO	0,3	1992
Indie	Asiatic Oxygen	1,2	
Indie	Andhra Sugars	1,2	
Ooita, Japonsko	Pacific Hydrogen Co.	1,9	1986
Kimitsu, Japonsko	Nippon Steel Corp.	0,2	2004
Sakai (Ósaka), Japonsko	Hydro Edge Co., Ltd.	5,1 + 5,1	2006
Ichihara (Chiba), Japonsko	Iwatani Industrial Gases Corp	5,1	2009

Shunan (Yamaguchi), Japonsko	Yamaguchi Liquid Hydrogen Corp	5,1	2013
Harima (Akashi), Japonsko	Kawasaki Heavy Ind.	4,2	2015
Bajkonur, Kazachstán	Cryogenmash	4–17	~1960
Plesetsk, Rusko			
Asie celkem		**~47**	
Celkem celosvětově		**~355**	

Tabulka 4. Komerční zařízení na zkapalňování vodíku ve světě ve výstavbě/plánovaná.

Místo	**Provozovatel**	**Kapacita (t/d)**	**Plánované zprovoznění**
Leuna, 2. závod	Linde	5	2021
Carson, CA	Air Products	10	2021
La Porte, TX	Air Products	~28	2021
Las Vegas, NV	Air Liquide	30	2022
USA	Chart Industries	14 + 14	2022
Haiyan/Čína	Air Products	30	2022
Weinan, Čína		8,5	
Chubu Pref, Japonsko	Ituchu-Air Liquide	30	~2025
Ulsan, Korejská republika	Hyosung/Linde	35,6	
Changwon, Korejská republika	Doosan Heavy Ind. / Air Liquide	5	2023
Celkem		**~210**	

Tabulky 3 a 4 jsou k dispozici ve Výstupu 6.1 – Příručka vodíkové bezpečnosti: Kapitola o bezpečnosti LH_2. Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (Prenormativní výzkum bezpečného využití vodíku; PRESLHY). Měrná energetická spotřeba, A, dnešních zkapalňovačů vodíku se pohybuje v řádu 12–15 kWh/kg LH_2, což je v porovnání s minimálním energetickým požadavkem (3,9 kWh/kg) 3–4krát více. To odpovídá energické účinnosti (A_{min}/A) v rozmezí 25–33 %. Cílová hodnota pro optimalizovanou konstrukci zkapalňovacího zařízení činí 6,2 kWh/kg [63]. Zvýšení účinnosti se očekává díky vývoji nových materiálů a nové technologii komprese/expanze. Jako příklad lze uvést nedávno otevřené zařízení v německé Leuně, které udává měrnou spotřebu energie 10,3 kWh/kg (bez vstupní komprese) [64].

7.2 Skladování a přeprava kapalného vodíku

7.2.1 Skladování kapalného vodíku

Zásobníky kapalného vodíku již dávno existují v profesionálním použití. Doposud však neexistuje žádné veřejně dostupné úložiště kapalného vodíku. Zásobníky na LH_2 pojmou více

vodíku než zásobníky na GH_2: objemová kapacita LH_2 činí 0,070 kg/l oproti 0,030 kg/l u zásobníků na GH_2 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. LH_2 se používá na vodíkových čerpacích stanicích a v leteckých aplikacích.

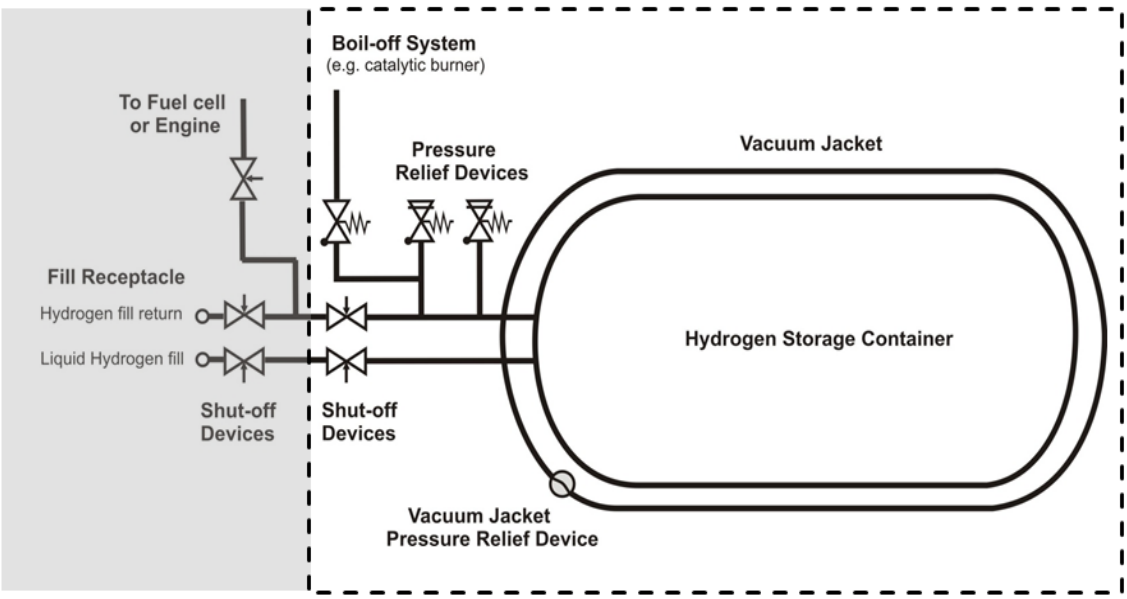
Objemový expanzní poměr LH_2 vůči GH_2 činí 848. LH_2 se skladuje při nízkých (kryogenních) teplotách a tlaku přibližně 0,6 MPa. Aby se zabránilo uvolňování odpařeného plynu, je třeba zajistit vhodnou a dostatečnou úroveň izolace nádrží. Náklady na materiály vhodné pro skladovací nádrže LH_2 i objemy a hmotnosti nádrží jsou výrazně vyšší než u GH_2.

Zásobník LH_2 je Dewarova dvoustěnná, vakuově izolovaná nádoba vyrobená z lehkých ocelových slitin. Nedochází u ní k permeaci, protože dvoustěnná nádrž udržuje mezi stěnami vakuum. Skladování LH_2 je značně náročné. Přirozené teplo z okolí může vést k zahřívání a varu LH_2 uvnitř nádrže. Pokud tlak ve skladovací nádobě zůstává konstantní, páry vznikající při varu LH_2 se nazývají odpařování. Tyto výpary lze uvolňovat odvětráváním. Odpařování LH_2 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 LH_2 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 LH_2 pod vysokým tlakem přečerpává z nákladních vozidel a železničních vagónů do nízkotlaké nádoby.

Hlavní součásti nádrže LH_2 jsou znázorněny na obrázku 23. Patří mezi ně:

- skladovací nádrž na LH_2,
- uzavírací zařízení,
- systém odpařování varem,
- teplotou ovládaná zařízení pro uvolnění přetlaku (TPRD),
- případná propojovací potrubí a armatury mezi výše uvedenými součástmi.



Obrázek 23. Schematické znázornění systému skladování LH_2 z odkazu [65]

Níže uvádíme popis některých bezpečnostních otázek spojených se skladováním LH_2:

1. Ztráta izolace LH_2. 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 LH_2 vytvářet atmosféru obohacenou kyslíkem. Pevné usazeniny tvořené kondenzovaným vzduchem a LH_2 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 LH_2 na HSL [66].
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.

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,

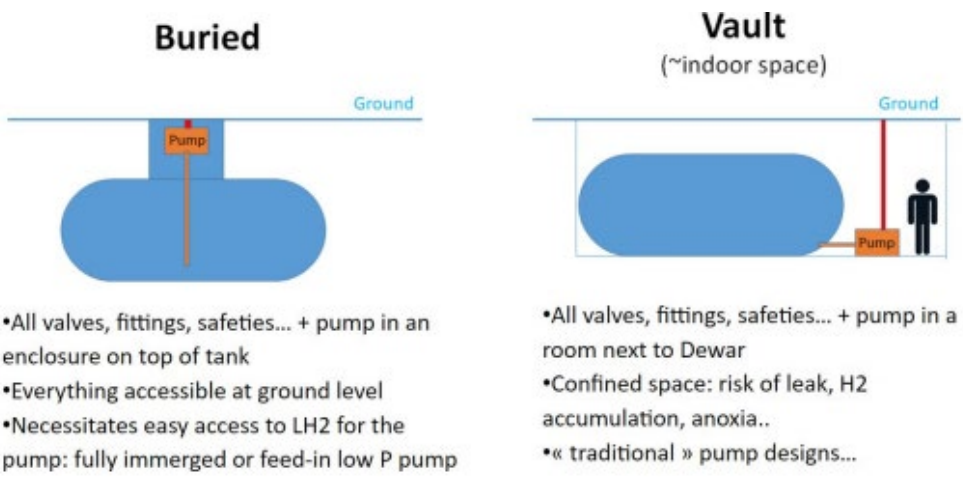
- výrazně nižší teoretická energie kryogenního vodíku v případě protržení nádrže,
- nižší ztráty odpařováním než u nádrží na kapalný vodík a mnohem nižší hmotnost než hydridy kovů.

Tato skladovací zařízení mohou být svislá i vodorovná. Stacionární kryogenní zásobníky mají objem od 10 m^3 do 300 m^3 s vnitřním tlakem okolo 12 bar.

Obrázek 24. Horizontální a vertikální zásobníky kapalného vodíku. (Zdroj Air Liquide).

Pro skladování při teplotě –253 °C se na velké skladovací prostory (>100 m^3 vodního objemu) používají vakuově izolované tlakové nádrže s dvojitou stěnou. Tyto nádoby se skládají z vnitřní tlakové nádoby, vnějšího ochranného pláště a stlačeného perlitu ve vakuu v prostoru mezi vnitřní nádobou a vnějším pláštěm. Perlit je anorganické amorfní vulkanické sklo, které představuje dobrý kompromis mezi cenou a izolačními vlastnostmi. Na menší sklady (<100 m^3) se používá jednostěnná tlaková nádrž s vícevrstvou vnější izolací.

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 25.



Obrázek 25. Dvě hlavní konstrukce podzemních úložišť LH_2.

„Zapuštěná“ konstrukce má bezpečnostní výhodu, ale vyžaduje ponorné čerpadlo na LH_2 (nízkotlaké nebo vysokotlaké), což je technologie, která není příliš dobře zvládnutá. „Komorová“ konstrukce chrání zeminu/výplň proti přímému styku se systémem pomocí stěny.

Nemá žádné technické překážky, ale má omezení z hlediska bezpečnosti (úniky, anoxie) a případně vyšší stavební náklady.

Tabulka 5. Seznam známých podzemních úložišť kapalného vodíku.

Rok	Umístění	Konstrukce	Provozovatel stanice
2004	Washington DC	Vertikální, v plášti	Shell
2005	Londýn	Komorové	BP
2007	Mnichov	Komorové	Celkem
2010	Berlín	Komorové	NA

7.2.2 Kryostat pro stacionární aplikace

Kryogenní nádoby se ke skladování a přepravě kapalného vodíku běžně používají již déle než 70 let. Podobně jako u stlačeného plynu se i skladovací nádoby na LH_2 dělí na dvě hlavní třídy. Existují kryostaty pro stacionární a mobilní aplikace. Nádrž na obrázku 26 je největší nádrž na LH_2 na světě a nachází se v Kennedyho vesmírném středisku (KSC) NASA na Floridě. Nádrž má objem 3 800 m^3 (3 218 m^3 LH_2) a jedná se o vakuovou, izolovanou, kulovou perlitovou nádrž s dvojitou stěnou (tloušťka 1,3 m, průměr vnitř./vnější = 18,75/21,34 m). Nádrž je provozována při tlaku 0,62 MPa a rychlost odpařování varem u ní činí 0,025 % za den.

Obrázek 26. Skladovací nádrž na LH_2 s objemem 3 800 m^3 v Kennedyho vesmírném středisku na Floridě (zdroj NASA).

Pro skladování při teplotě –253 °C se na velké skladovací prostory (>100 m^3 vodního objemu) používají vakuově izolované tlakové nádrže s dvojitou stěnou. Tyto nádoby se skládají z vnitřní tlakové nádoby a vnějšího ochranného pláště. Objem mezi vnitřní nádobou a pláštěm je vyplněn stlačeným perlitem ve vakuu. Perlit je anorganické amorfní vulkanické sklo, které představuje dobrý kompromis mezi cenou a izolačními vlastnostmi.

Ačkoli mnoho velkých nádrží má kulový tvar, aby se minimalizovaly tepelné ztráty směrem ven, nádrže na LH_2 ve výrobních závodech jsou obvykle uspořádány vodorovně. V kosmodromu Kourou ve Francouzské Guyaně provozuje společnost Air Liquide pět polomobilních nádrží s objemem 320 m^3 (0,39 MPa) a jednu nádrž s objemem 110 m^3 (1,1 MPa). Celkový objem činí 22 t. Dalším příkladem na obrázku 27 jsou zásobníky na LH_2 ve zkapalňovacím závodě ve francouzském Waziers (zkapalňovací jednotka = 10 t/den). Společnost AL zde provozuje čtyři horizontální nádrže, každou s objemem 250 m^3 (průměr vnější/vnitřní = 4,02/5,1 m, tloušťka perlitu = 500 mm).

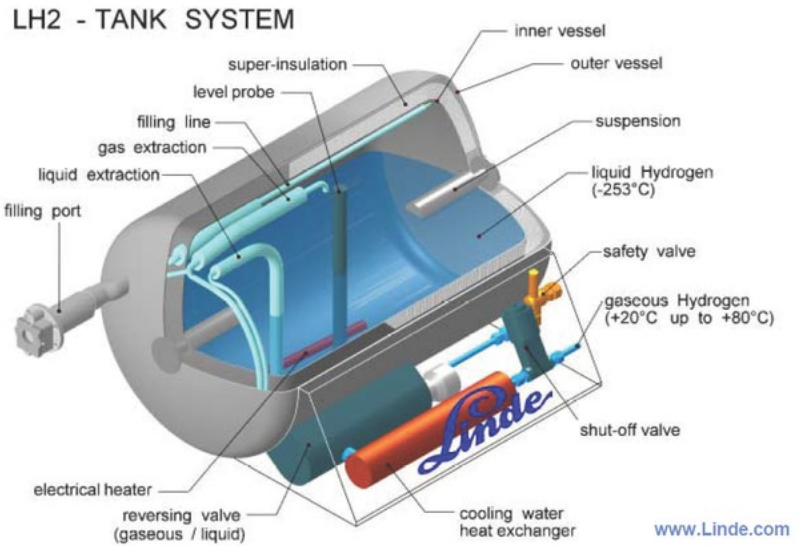
Obrázek 27. Zásobníky na LH_2 ve zkapalňovacím závodě ve francouzském Waziers.

Moderní nádrže na výrobu kapalného vodíku snižují ztráty v důsledku odpařování varem na minimum [67]. Nicméně se předpokládá, že během skladování vodíku v čerpací stanici činní denní ztráta následkem tohoto jevu cca 1 % kapalného vodíku [68]. Průměrná skladovací doba se proto předpokládá přibližně tři dny.

Na menší sklady (<100 m^3) se používají také jednostěnné tlakové nádrže s vícevrstvou izolací (tzv. MLI). Tato technologie je podrobněji popsána v části 6.2.4 – Přeprava kapalného vodíku.

7.2.3 Kryostat pro mobilní aplikace

Absorpce tepla u malého automobilového kryostatu znázorněného na obrázku 28 s vnitřním objemem přibližně 100 ℓ je tak snížena přibližně na 1 W. Tento tepelný příkon vede k odpařování a prostřednictvím ventilu omezujícího tlak k odpaření varem. U malých kryostatů odpovídá úbytek v důsledku odpaření varem 1,5 % uložené energie za den. Pokud by tedy vůz nebyl v této fázi používán, typická uložená hmotnost přibližně 7 kg se odpaří za dva měsíce.



Obrázek 28. Schematické znázornění nádrže na LH_2 pro automobilový průmysl (BMW 750h) od společnosti Magna Steyr (Zdroj: Linde).

Regulace odpařování varem může tyto ztráty snížit, nebo alespoň zmírnit rizika související s uvolněným vodíkem:

- spalováním zastudena se vzduchem v katalytických rekombinátorech,
- ukládáním odpařených plynů do zásobníků s hydridy kovů,
- recyklací při opětovném zkapalnění,
- přímým energetickým využitím, například v palivovém článku.

Není pochyb o tom, že příslušné teploty jsou náročné nejen na konstrukci samotného úložiště, ale také na vzájemnou slučitelnost všech souvisejících technologií, jako jsou měřicí technika, armatury, ventily a potrubí.

7.2.4 Přeprava kapalného vodíku

V závislosti na rozsahu a požadovaném způsobu použití se vodík hromadně přepravuje buď stlačený, nebo zkapalněný. Navzdory vyšší účinnosti, která je dána vyšší hustotou LH_2, se ve většině případů dává přednost vysokotlakému plynnému vodíku před kapalným vodíkem. Důvody jsou celosvětově nízký počet zkapalňovacích zařízení a větší množství energie potřebné ke zkapalnění. Pro přepravu na dlouhé vzdálenosti se tedy zpravidla upřednostňuje kapalný vodík.

7.2.4.1 Silniční přeprava

Silniční přeprava plynného vodíku se v současné době provádí pomocí nákladních vozidel s ocelovými lahvemi s objemem do 90 ℓ při tlaku 20–30 MPa nebo velkými bezešvými lahvemi zvanými „trubky“ do 3 000 ℓ při tlaku 20–25 MPa. Pro přepravu většího objemu lze použít tlak 50–60 MPa nebo i vyšší. Nákladní vozidlo o celkové hmotnosti 40 t, které převáží stlačený

vodík, může kvůli hmotnosti tlakových nádob s provozním tlakem 20 MPa přepravit pouze 400 kg vodíku.

Na delší vzdálenosti je silniční přeprava kapalného vodíku atraktivnější než přeprava plynného vodíku. Kryogenní návěsy na kapalný vodík mohou přepravovat až 5 000 kg vodíku a pracovat s tlakem až 1,2 MPa. Během přepravy může dojít k odpaření vodíku, a to i přes špičkově izolovanou konstrukci těchto cisteren, přičemž může dojít k odpaření až 0,5 % za den. Při přečerpávání kapalného vodíku při dodávce dochází také k odpařování vodíku v důsledku varu až do výše cca 5 %.

Nádrže LH_2 na návěsech jsou izolovány pomocí vakuové superizolace. Tato izolace se používá také u systémů přečerpávacích potrubí (potrubí vakuově izolované pomocí MLI). Vakuová superizolace je systém tepelné izolace, který obsahuje:

- Dvouplášťový izolační prostor (meziprostor), kde statické nebo dynamické (pro velké skladovací prostory) vakuum omezuje přenos tepla kondukcí a konvekcí.
- Tepelná clona, ve které se střídají vrstvy vysoce tepelně odrazivých štítů (například hliníkových) a izolačních distančních vložek (například Lydall), které předcházejí přenosu tepla sáláním i kondukcí mezi štíty.
- Adsorbent (molekulární síto) umístěný ve vakuovém prostoru k dosažení odpovídající úrovně vakua při nízké teplotě adsorpcí zbytkových plynů a vlhkosti.

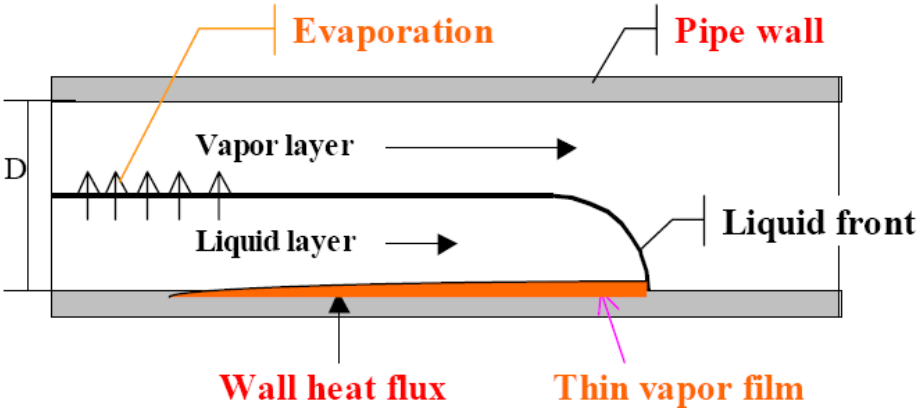
Dva příklady návěsů na LH_2, jak je znázorněno na obrázku 29, jsou omezeny maximálními rozměry silničních dopravních prostředků. Jejich hmotnost činí zpravidla ~25 tun prázdné nádrže a 2 až 3 tuny LH_2.

Obrázek 29. Příklady silniční přepravy LH_2 nákladními vozidly [69].

7.2.4.2 Doprava potrubím

Podobně jako u rozsáhlých sítí zemního plynu se v širokém měřítku již realizuje přeprava vodíku pod vysokým tlakem prostřednictvím soustav potrubí. Naproti tomu potrubní přeprava kapalného vodíku existuje pouze v malém měřítku. Potrubí pro přepravu kryogenního kapalného vodíku musí vyhovovat extrémně nízkým teplotám LH_2 a souvisejícím požadavkům na izolaci. Podobně jako u skladovacích nádrží LH_2 je potrubí dvoustěnné a je vybaveno vakuovým pláštěm. Prototypové přenosové potrubí na LH_2 se proto skládá nejméně ze dvou soustředných trubek ve spojení se superizolačním materiálem ve vakuovém prostoru. Na vnitřní vedení s distančními vložkami s nízkou tepelnou vodivostí se jako podpora ve vakuovém plášti používá nerezová ocel. Vzhledem k vysokým nákladům, které lineárně rostou se vzdáleností, je potrubí LH_2 ekonomicky atraktivní pouze na krátké vzdálenosti. Přečerpávání probíhá pomocí rozdílu tlaků, nikoli pomocí čerpadel. Existují pevné a flexibilní varianty. Kromě úniku tepla představují hlavní problémy mechanické namáhání vnitřního potrubí v důsledku smršťování/roztahování, kolísání tlaku při ochlazování nebo dvoufázové proudění. Proto musí být kryogenní potrubí dostatečně pružné, což lze zajistit vhodným vedením potrubí a dilatačním provedením spojů.

Během období ochlazování vedení LH_2 vzniká dvoufázové proudění, které je u horizontálních toků stratifikované, jak je schematicky znázorněno na obrázku 30. Vzniká tak vrstva páry nad kapalinou v důsledku odpařování a tenký povlak pod vrstvou kapaliny [70]. S tímto jevem se setkáváme zejména v tankovacích potrubích, kde je před zahájením samotného procesu tankování vyžadováno ochlazení, aby se zabránilo vniknutí plynné fáze do nádrže.



Obrázek 30. Dvoufázové proudění v horizontálním vedení [70].

Obrázek 31 obsahuje externí technology a techniky testování a podpory provozu v Kennedyho vesmírném středisku NASA, kteří kontrolují přívodní hadici LH_2 na startovací rampě 39B. Prověřují postupy a připravují kontrolu uložení nové flexibilní hadice pro přepravu LH_2 z nákladního vozidla do nádrže LH_2 na plošině 39B, aby se potvrdilo, že hadice je správně namontovaná a řádně funguje.

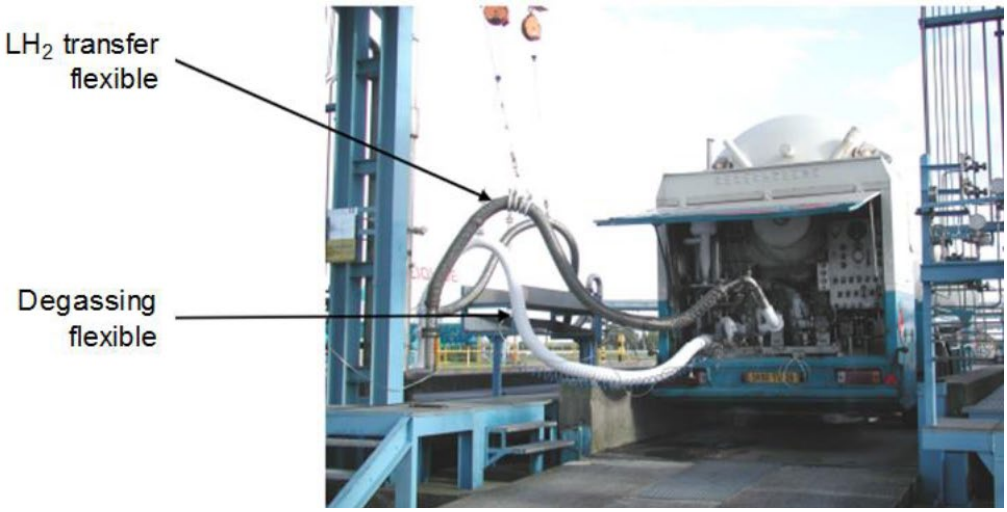
Obrázek 31. Kontrola přívodní hadice LH_2 v Kennedyho vesmírném středisku NASA (Foto: NASA / Frankie Martin).

Program vývoje a provozu pozemních systémů vesmírného střediska dohlíží na modernizaci a úpravy zpracovatelských zařízení rampy 39B, aby bylo zajištěno, že vše je připraveno k podpoře průzkumné mise 1, prvního letu rakety Space Launch System a kosmické lodi Orion, který je v současnosti plánován na listopad 2021. Obě jsou vyvíjeny pro projekt NASA Cesta na Mars.

Pro přepravu LH_2 potrubím z jednoho skladu do druhého (například z velkého stacionárního skladu do nákladního vozidla nebo z návěsu do skladovací nádrže u uživatele) existují dva způsoby:

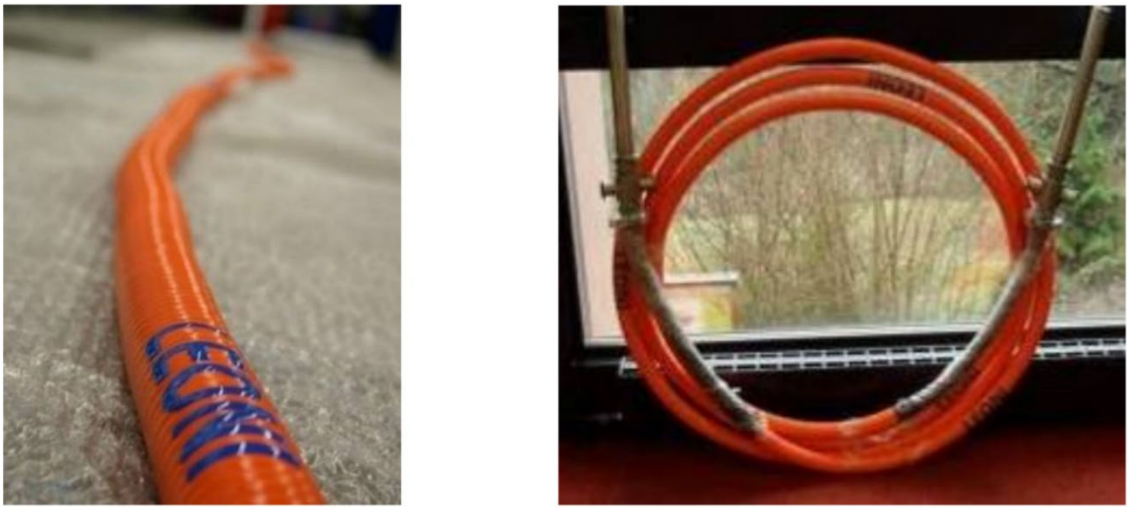
- zvýšení tlaku (přirozené zvýšení tlaku nebo úmyslné odpařování LH_2 prostřednictvím malého externího výměníku tepla). Tlak v „mateřském zásobníku“ je tedy vyšší než tlak v „dceřiném zásobníku“ a přeprava LH_2 je snadná. Hlavní nevýhodou této metody je časová náročnost a zvýšení tlaku v „mateřském“ skladu, což někdy vede k nutnosti odtlakování;
- čerpání v „mateřském skladu“ pomocí vhodného odstředivého kryogenního čerpadla. Hlavními nevýhodami této metody jsou cena čerpadla a nutnost jeho časté údržby, většinou z důvodu kavitace (nízká dostupná NPSH – čistá kladná sací výška: rozdíl mezi tlakem kapaliny a tlakem nasycených par uvažované sloučeniny – v důsledku nízké hustoty LH_2).

Na vodíkovou čerpací stanici na bázi LH_2 je LH_2 obvykle dodáván nákladním vozidlem. Toto nákladní vozidlo s LH_2 se skládá z horizontální nádrže o objemu 40 m^3 a pracovním tlaku 0,1 až 1,2 MPa. Spojení mezi zásobníkem a nákladním vozidlem se provádí pomocí flexibilního přečerpávacího vedení (obrázek 33). Přečerpávání probíhá bez čerpadla. Na návěsu se nachází malý odpařovač, který vytváří tlak v nádrži nákladního vozidla a umožňuje přečerpávání kapalného H_2 do stacionárního vertikálního zásobníku.



Obrázek 32. Přenosové vedení LH_2 z návěsu s LH_2.

V rámci projektu výzkumu a vývoje „icefuel“, na němž se podíleli hlavní průmysloví partneři, společnosti Evonik a LEONI, bylo testováno flexibilní plastové potrubí pro kombinovanou přepravu LH_2 a elektrické energie prostřednictvím vysokoteplotního supravodiče (obrázek 33). K izolaci byl použit superizolační materiál a štít z kapalného dusíku. Flexibilní potrubí by mohlo být použito k zásobování obytné oblasti chemickou a elektrickou energií a informační technologií vedením s vnějším průměrem pouhých 40 mm. Maximální přepravní výkon činí 100–200 kW (výhřevnost) [71].



Obrázek 34. Kabel z projektu icefuel (se svolením společnosti LEONI, Norimberk).

7.2.4.3 Lodní doprava

Nákladní čluny s kapalným vodíkem se používají k zásobování palivem v rámci amerického a francouzského vesmírného programu. Skladovací kontejnery s objemovou kapacitou 947 m^3 LH_2 (obrázek 34) se používají na trase z Louisiany na Floridu od dob projektu NASA Apollo a dnes zásobují raketoplány. Evropský projekt Ariane byl zásobován LH_2 námořní dopravou z New Orleans do Kourou ve Francouzské Guyaně. Použity byly zásobníky s objemem 20 m^3 s vícevrstvou izolací chlazenou párou nebo LN_2 [72]. Tento způsob přepravy byl ukončen v roce 1990 se zahájením provozu zkapalňovacího zařízení s kapacitou 5 t/den přímo na místě.

Obrázek 34. Flotila člunů NASA na kapalný vodík. (Zdroj: NASA)

Jako důležitý projekt v rámci vývoje „vodíkového dodavatelského řetězce bez CO_2“ HySTRA plánuje společnost Kawasaki Heavy Industries (KHI) předvedení všech potřebných technologií v pilotním měřítku v roce 2017 a zkoumání optimalizovaných míst, měřítek, konfigurací a nákladové efektivity jednotlivých článků řetězce [73]. Mezi ně se řadí:

- výroba vodíku v Austrálii zplyňováním hnědého uhlí i elektrolýzou s celkovou kapacitou 2 660 t/rok,
- zkapalňování vodíku rychlostí 4,2 t/den,
- loď na přepravu kapalného vodíku s objemem 2 500 m^3 pro námořní přepravu 873 t/rok z Austrálie do Japonska (což odpovídá pěti plavbám tam a zpět ročně),
- stacionární skladovací zařízení na kapalný vodík s objemem 3 400 m^3,
- vodíková elektrárna s plynovou turbínou se spotřebou paliva 4,2 t/den.

Zásadního milníku projektu HySTRA bylo nedávno dosaženo stavbou a dokončením první nákladní lodi LH_2 na světě, SUISO FRONTIER, která byla spuštěna na vodu v prosinci 2019 v japonském Kóbe (obrázek 35). Loď má celkovou délku 116 m, šířku 19 m, výtlak 8 000 t a je vybavena dieselelektrickým pohonným systémem, který plavidlu uděluje rychlost 13,0

námořních uzlů (~24 km/h) [74]. Na lodi je v současné době instalována jediná nádrž na LH_2 s objemem 1 250 m^3 s dvouplášťovou konstrukcí a vakuovou izolací mezi plášti [75].

Obrázek 35. Loď SUISO FRONTIER, první přepravní loď na LH_2 na světě spuštěná na vodu v roce 2019 a její zásobník na LH_2 [75].

Dalšího významného milníku bylo dosaženo dokončením přejímacího terminálu LH_2 v Kóbe (obr. 2–13), který je rovněž první svého druhu na světě a je určen k vyložení nákladu s objemem 2 500 m^3 LH_2. Součástí terminálu je stacionární kulová nádrž na LH_2 s objemem 2 500 ^{3} pro dlouhodobější skladování [76].
Terminál byl postaven pro výzkumné sdružení HySTRA (Hydrogen Energy Supply-chain Technology Research Association), které se zabývá dodavatelskými řetězci bez CO_2. Vodíkový energetický dodavatelský řetězec (HESC) je společným podnikem Japonska a Austrálie.

Obrázek 36. Přejímací terminál KHI LH_2 v Kóbe [76].

V komerčním měřítku by bylo třeba vyvinout mnohem větší plavidla, podobná dnešním lodím k přepravě LNG s objemem 160 000 m^3 a větším. V rámci projektu Euro-Quebec byly vyvinuty různé konstrukce lodí pro budoucí námořní dopravu (mezi Kanadou a Evropou) [77, 78]. V první fázi byla uvažována nákladní loď, která byla navržen jako přístavní loď s celkovou

délkou 180 m a šířkou 29 m a která ponese pět člunů (viz také předchozí kapitolu), jež mají obsahovat celkem 15 000 m^3 LH_2. Následně byly uvažovány tankery na LH_2: dokovací loď a takzvaná loď SWATH (Small Waterplane Area Twin Hull) vyvinutá německými společnostmi Howaldtswerke Deutsche Werft, Noell-LGA Gastechnik a Germanischer Lloyd [78]. Obě byly navrženy pro nákladový prostor 125 000 m^3, který měl pojmout 8 150 tun LH_2. Loď SWATH o délce více než 300 m nese čtyři kulové nádrže na LH_2. Navrhovaný vodíkový pohonný systém, který má využívat LH_2 i ztráty odpařování varem (~0,1 %/den), je plynová turbína se vstřikováním páry o výkonu 41 MW.

7.2.4.4 Železniční doprava

Přeprava kryogenů v železničních cisternách začala na počátku 40. let 20. století, kdy bylo stále více zapotřebí LOX pro výrobu oceli. Přepravu kapalného vodíku v železničních vagónech zahájila v 60. letech 20. století společnost Linde s použitím nádrže s objemem 107 m^3. Prstencovitý prostor mezi vnitřní a vnější nádrží je vyplněn vakuem a je vybaven izolačním systémem s použitím granulovaného perlitu nebo pláště zhotoveného z několika vrstev hliníkové fólie a papíru. Naměřená rychlost odpařování varem činila 0,2 % denně. Americká společnost Praxair provozuje flotilu 16 železničních vagónů na vodík. Ty jsou provozovány při pracovním přetlaku 55 kPa se systémem regulace tlaku, který otevírá pojistný ventil při přetlaku 117 kPa. Množství LH_2 přepravovaného v železničních vagónech na velké vzdálenosti (>1 000 km) činí přibližně 70 tun [79].

V kosmodromu Bajkonuru existuje rozsáhlý železniční systém, po kterém se kryogenní látky přepravují ze skladovacích nádrží na startovací rampu v železničních vagónech.

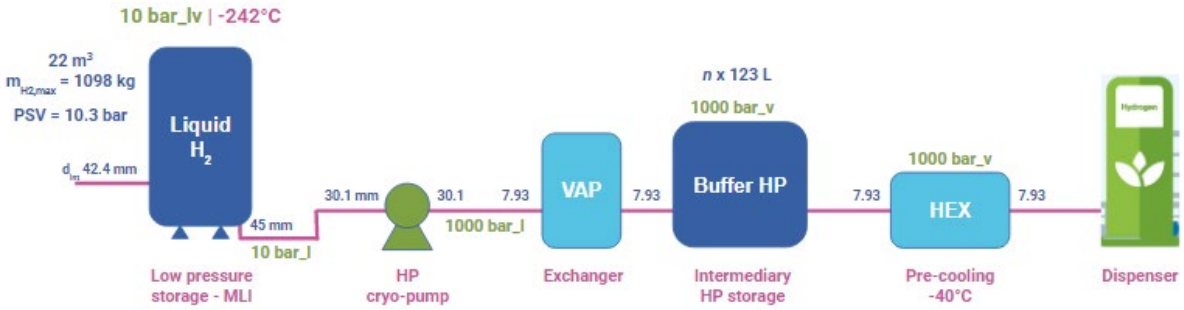
Na obrázku 37 je konstrukce železničního vagónu pro přepravu kapalného vodíku (a dalších kryogenních komodit), který vyrábí čínská společnost CRRC Xi'an Co., Ltd., tradiční výrobce vybavení pro železniční dopravu. Tepelně izolovanou nádrž s celkovým objemem 85 m^3 pro přepravu užitečného nákladu 5 t lze použít pro přímou nakládku, vykládku i překládku [80].

Obrázek 37. Cisternový železniční vůz typu T85 na kapalný vodík [80].

7.3 Čerpací stanice na zkapalněný vodík

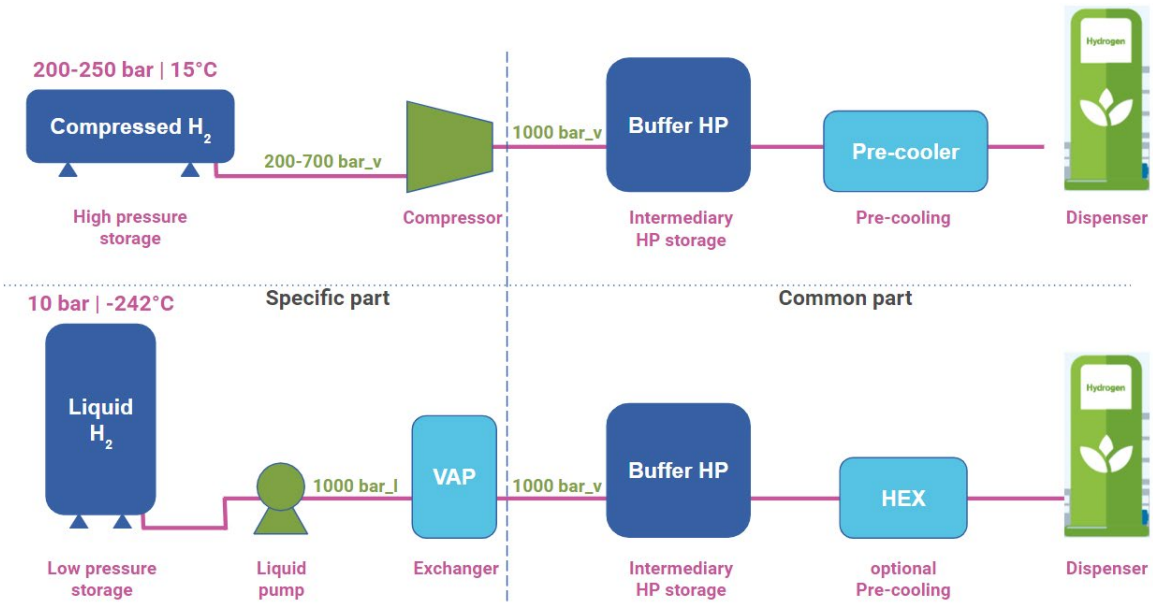
Čerpací stanice na LH_2 se skládá v zásadě ze součástí uvedených na obrázku 38:

- nádrž na LH_2 (cca 20 m^3 – 1 000 kg H_2) s maximálním provozním tlakem 10,3 bar,
- izolované technologické potrubí ze dna zásobníku k čerpadlu LH_2, které žene LH_2 ze zásobníku do odpařovače; toto zařízení umožňuje čerpat LH_2 až do tlaku 1 000 bar,
- ohřívač (pojmenovaný VAP: horký olej, elektrický pro ohřev vodíku při tlaku 1 000 bar),
- Tlumiče 1 000 bar (několik m^3); 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.

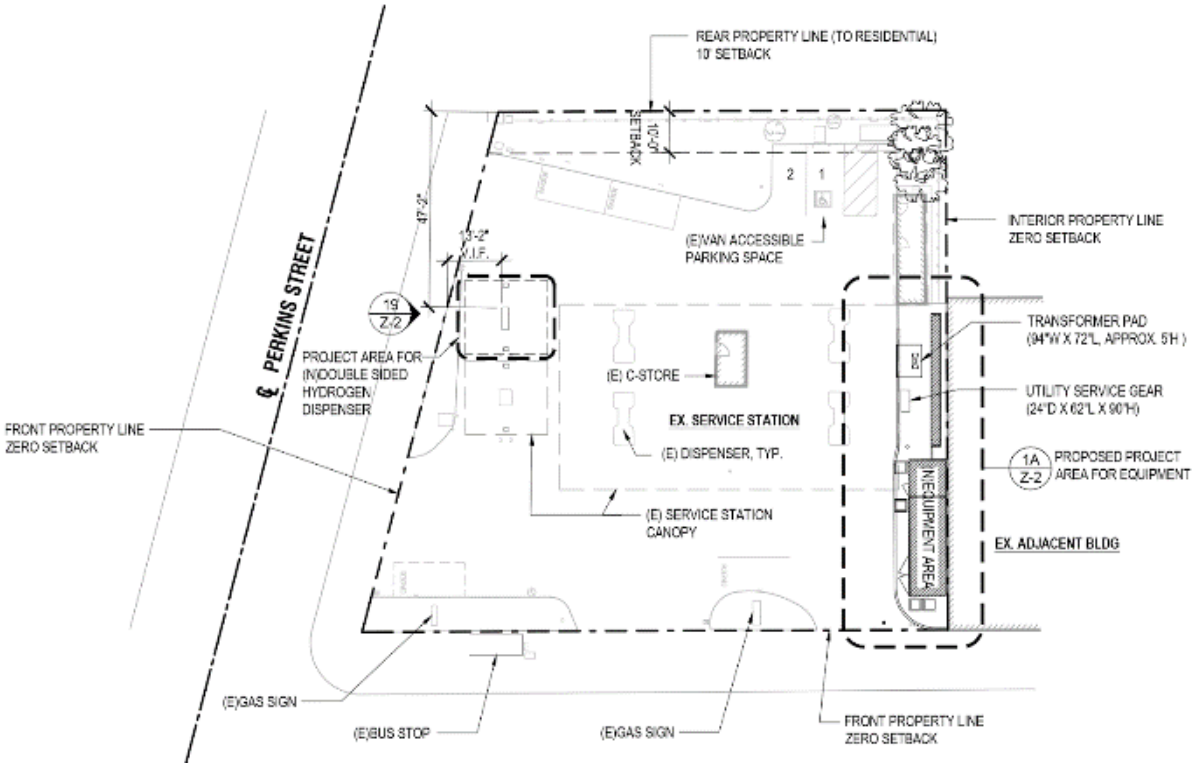
Všechny ostatní části (např. výdejní stojan, plnicí hadice atd.) čerpací stanice jsou podobné klasické plynové čerpací stanici (viz srovnání na obrázku 39).



Obrázek 39. Zjednodušené srovnání čerpacích stanic na plynný a kapalný vodík. Nahoře čerpací stanice na plynný vodík, dole čerpací stanice na kapalný vodík.

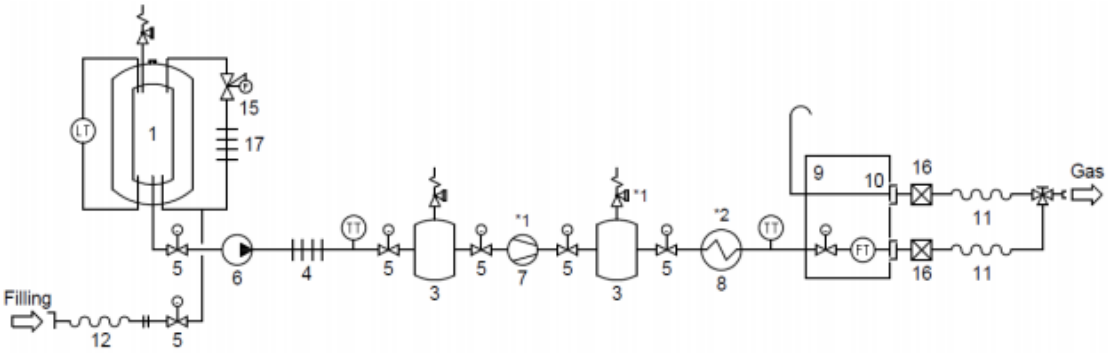
LH_2 je doplňováno nákladním vozidlem s LH_2. Toto nákladní vozidlo s LH_2 se skládá z horizontální nádrže o objemu 40 m^3 a pracovním tlaku 1 až 12 bar (zásoba: 4 t H_2). Spojení mezi zásobníkem a nákladním vozidlem se provádí pomocí flexibilního přečerpávacího vedení. Přečerpávání probíhá bez čerpadla. 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 40).



Obrázek 40. Uspořádání čerpací stanice Linde na kapalný vodík v Oaklandu. (Zdroj: společnost Linde)

Obecné prvky procesní bezpečnosti jsou znázorněny a shrnuty na obrázku 41 níže.



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 41. Průběh procesu u čerpací stanice na LH_2.

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 6).

Tabulka 6. Bezpečnostní prvky čerpacích stanic na plynný/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
Uzemněná 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

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

Tabulka 7 obsahuje stručný přehled dostupných informací o předpisech, které se týkají čerpacích stanic na kapalný vodík.

Tabulka 7. Přehled předpisů pro čerpací stanice na kapalný vodík.

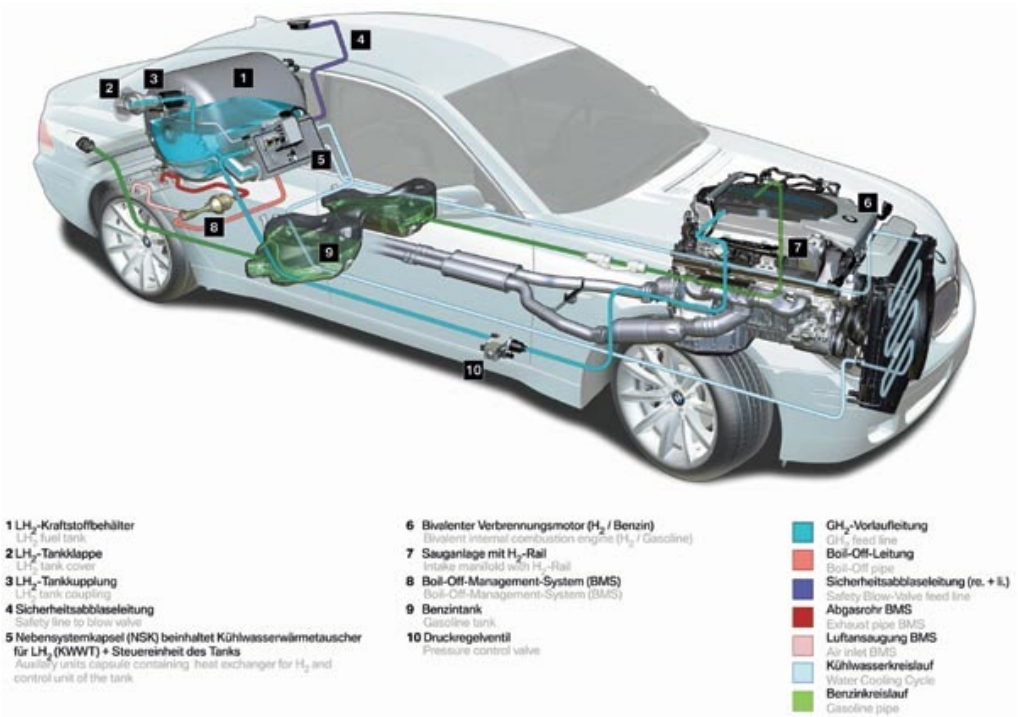
Země	**Stav**	**Vzdálenost od hranic nemovitosti**
USA	Povolení vydané HZS NFPA55 „doporučení“	Hranice pozemku ⇒ 15 m Stavební objekty ⇒ 23 m
Francie	Skladování > 1 t (Evropa 5 t) ⇒ povolení udělené prefekturou	LH_2 ⇒ 20 m Výdejní stojan (60–120 $g.s^{-1}$) ⇒ 10 m
Německo	Žádná zvláštní regulace pro LH_2 v případě <5 t (Low Seveso)	LH_2 ⇒ 5 m Výdejní stojan ⇒ 2 m
Japonsko	Specifická regulace LH_2	LH_2 ⇒ 10 m Výdejní stojan ⇒ 8 m
Čína	Přísně omezeno na vojenské použití do roku 2018	Nedostatečný rozvoj

Z těchto předpisů vyplývá, že schází harmonizace postupů i opatření na mezinárodní úrovni (např. vyžadované povolení, pouze doporučení nebo žádné specifikace; nestejné bezpečnostní vzdálenosti atd.).

7.4 Systémy s kapalným vodíkem pro mobilitu

7.4.1 Automobily

Německá automobilka BMW zahájila již v roce 1978 výzkum automobilů na vodíkový pohon s prototypem spalovacího pístového motoru (ICE). Společnost BMW představila řešení pro skladování kapalného vodíku, včetně bezpečnostních zkoušek za podmínek nehody. Nejnovější generací vozidla s pohonem na H_2 je BMW Hydrogen 7 (základ: BMW 760iL) z roku 2006, první vůz s pohonem na H_2, pro který byl použit sériový vývojový proces (obrázek 42).



Obrázek 42. BMW řady 7 s nádrží na LH_2 a spalovacím motorem na dvě paliva (H_2 a benzín) (S laskavým svolením BMW CleanEnergy).

Vozidlo BMW Hydrogen 7 je vybaveno nádrží na 8 kg LH_2, která umožňuje dojezd přibližně 200 km s průměrnou spotřebou 3,6 kg H_2 na 100 km. Ačkoli H_2 nabízí určité výhody díky nízkému tlaku a vysoké hustotě, představuje u něj značný problém odpařování varem.

Současné koncepce skladování paliva pro vozidla s vodíkovým pohonem zahrnují jak vysokotlaké skladování v plynném stavu, tak kryogenní skladování v kapalném stavu, což vyžaduje vhodnou infrastrukturu, jejíž součástí jsou i zařízení pro doplňování paliva oběma způsoby. V roce 2004 byly výdejní stojany na GH_2 a LH_2 plně integrovány do konvenční čerpací stanice v Berlíně (obrázek 43), kterou využívá 17 vozidel s pohonem na H_2 (v květnu 2007), ale s celkovou kapacitou 100 vozidel denně. Zatímco plynný H_2 se vyrábí na místě elektrolýzou, kapalný H_2 se přiváží cisternami. Tato čerpací stanice na H_2 je provozována v rámci pětiletého projektu CEP, na kterém se podílejí veřejný i soukromý sektor a jehož cílem je demonstrovat výrobu, skladování a distribuci H_2, jakož i provoz, tankování a údržbu vozidel s pohonem na H_2.

Obrázek 43. Čerpací stanice na GHH_2 i LHH_2 v Berlíně (se svolením BMW Group).

Výhodou systémů s kapalným vodíkem je možnost čerpat 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 plynný 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.

První veřejná čerpací stanice na kapalný a plynný vodík byla otevřena v roce 1999 na letišti v německém Mnichově a fungovala až do roku 2006 (kdy byl projekt „ARGEMUC“ ukončen). LH_2 přivezený nákladním automobilem byl naplněn do skladovací nádoby s objemem 12 m^3. Doplňování paliva do vozidla probíhalo automaticky pomocí robotického systému. Během prvních dvou let bylo do nádrží vozidel přečerpáno cca 49 m^3 LH_2 ve více než 4 000 tankovacích cyklech. V roce 2007 byla v Mnichově otevřena nová veřejná čerpací stanice na LH_2 se zásobníkem umístěným pod zemí. Tato stanice je jednou ze tří stanic určených především pro flotilu vozidel BMW Hydrogen 7.

„Nejslabším článkem“ v přepravním potrubí mezi automobilovou cisternou a výdejním zařízením, tj. místem s maximální ztrátou H_2, je kryogenní spojení. Nádrž musí mít dvojitou stěnu a vakuovou izolaci. K přenosu kryogenního paliva a k prevenci vnikání vzduchu jsou nutné speciální konstrukce. Dnešní spojky pracují s propustí, která je proplachována a čištěna heliem, aby se odstranil veškerý vzduch před současným otevřením ventilů na obou koncích. Tankování se provádí prostřednictvím izolovaného potrubí (tzv. „chladicího prstu“) uvnitř výdejního stojanu, která se pneumaticky zasouvá do plnicího potrubí nádrže. Plynný H_2 se z

nádrže odebírá a může být – jako v případě berlínské čerpací stanice – veden do elektrárny s palivovými články pro výrobu elektřiny.

Problém spojený s odpařování varem lze v zásadě zmírnit kryokompresním skladováním, které zpravidla probíhá při teplotě 50 K a jmenovitém tlaku 35 MPa. Takový systém může být naplněn kryokompresním vodíkem, LH_2 nebo stlačeným 35 MPa a představuje poměrně univerzální řešení.

Řešení pro skladování vodíku v pevných látkách, zejména konvenční hydridy kovů (skladovací materiál na bázi Fe a Ti), jsou považována za příliš těžká pro lehká užitková i nákladní vozidla. Přestože se hydridy lehkých kovů blíží 7% hmotnosti (hmotnost vodíku / hmotnost skladovacího systému), vyžadují složité termodynamické řízení tepla vznikajícího při doplňování a potřebného pro získávání vodíku.

7.4.2 Autobusy

Většina autobusů používá vodík ve formě stlačeného plynu. Existuje však několik příkladů, kdy byl vodík skladován i v kapalném stavu. Ze tří městských autobusů testovaných v rámci projektu Euro-Quebec v letech 1995–1997 fungovaly dva na principu pístového motoru s vnitřním spalováním, který jako palivo používal LH_2. Jedním z nich byl autobus MAN se třemi superizolovanými eliptickými kryonádržemi o geometrickém objemu 200 ℓ, z nichž každý obsahoval celkem 570 ℓ LH_2. Tento objem umožňoval dosažení dojezdu 250 km (obrázek 44). Od roku 1996 byl autobus po dobu dvou let testován na letišti v Mnichově a v německém Erlangenu. Druhý autobus byl typu Van Hool a byl vybaven dvěma střešními nádržemi LH_2 s objemem 200 ℓ, které sloužily jako systém zásobování palivem. V rámci projektu EU EUREKA byl od roku 1995 provozován ukázkový vodíkový autobus s nádrží na 700 ℓ LH_2 v zadní části autobusu. Ta napájela palivový článek s výkonem 78 kW a dojezdem 200 km.

Obrázek 44. Autobus MAN na vodíkové palivové články z roku 1996 se zásobníky na LH_2

7.4.3 Nákladní vozidla

Technologický institut Musashi, který je součástí Tokijské univerzity, se již dlouhou dobu (od roku 1970) zabývá vývojem a testováním vozidel se spalovacím pístovým motorem na

vodíkové palivo. Na obrázku 45 je uvedena 9. generace z roku 1996, Musashi-9, chladicí vůz na LH_2, kde se studený vodík používá také k chlazení nákladu [81].

Prvním nákladním vozidlem na vodíkový pohon na světě byl Musashi-7, upravený středně těžký nákladní vůz představený v roce 1986. Vozidlo bylo vybaveno vodíkovým motorem a nádrží na 150 ℓ LH_2. Palivo do motoru dodávalo vysokotlaké čerpadlo na LH_2. Čerpadlo dodávalo do motoru vodík pod tlakem 8 MPa a palivo bylo vstřikováno do horkého zapalovacího modulu s horkým povrchem ve spalovací komoře DI [82].

Obrázek 45. Nákladní automobil Musashi-9 na LH_2 od Musashi Institute of Technology [81].

Pro skladování až 100 kg vodíku se v současnosti zkoumá stlačený plynný vodík při tlaku 35 až 70 MPa, kryokompresní vodík a kapalný vodík. Referenčním řešením je plynná forma s nádobou typu 4 s tlakem 35 MPa, která je obvykle integrována za kabinou řidiče nebo nad zadní nápravou. Kryostaty na LH_2 by mohly být umístěny na stejných místech, kde se skladuje konvenční motorová nafta. Je třeba použít dva kryostaty, každý s prázdným objemem přibližně 500 ℓ. Pro přeměnu energie mohou být v závislosti na konkrétním použití a dalších kritériích zvoleny palivové články PEM nebo pístový motor spalující H_2. Technologie lze v zásadě snadno odvodit od autobusové aplikace, kde je k dispozici více zkušeností.

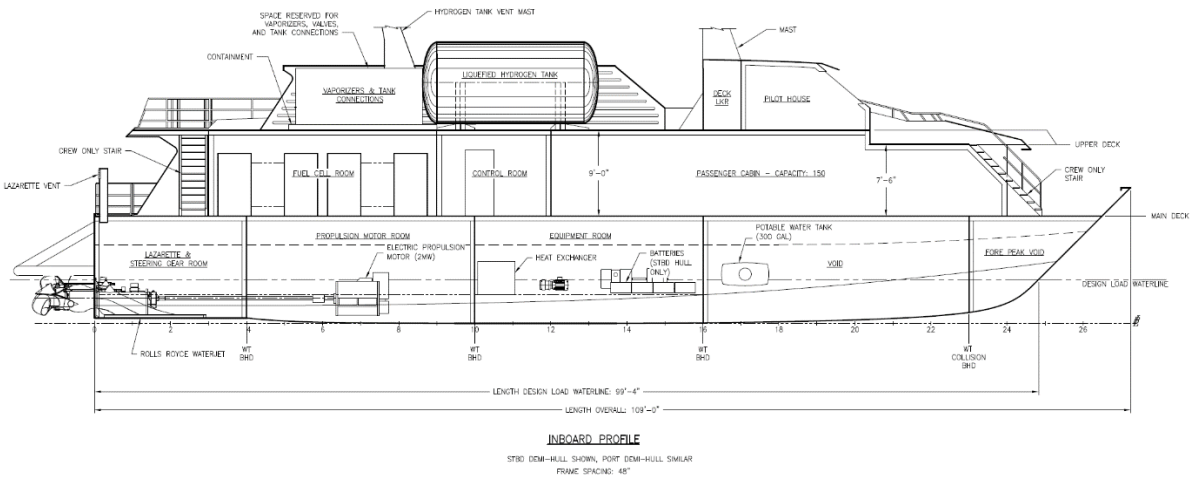
V červnu 2017 získala curyšská strojírenská společnost ESORO homologaci k provozu prvního těžkého nákladního vozidla s palivovými články na světě. Vyvinula a postavila nákladní automobil s palivovými články v kategorii 35 tun. Zásobník na vysokotlaký plynný vodík je tvořen sedmi nádržemi o celkové kapacitě 34,5 kg vodíku [83].

Společnost Daimler Trucks oznámila na rok 2020 vývoj nákladního vozidla s palivovými články GenH2 (obr. 46), které využívá palubní nádrž na kapalný vodík. Nákladní vozidlo GenH2 je navrženo tak, aby mohlo provozovat dvě palivové nádrže, z nichž každá obsahuje 200 článků s celkovým výkonem 300 kW. Očekává se, že dojezd na jedno čerpání paliva se bude pohybovat okolo 1 000 km. Ve spolupráci se společností Linde bude vyvinuta nová generace tankovací technologie založená na podchlazeném kapalném vodíku (sLH_2). Společnost Daimler Truck AG plánuje zahájit zákaznické zkoušky nákladního vozidla GenH2 v roce 2023. Jeho sériová výroba může začít v druhé polovině desetiletí.

Obrázek 46. Koncept nákladního vozidla Mercedes FC GenH2 se zásobníkem na LH_2.

7.4.4 Lodě

V návaznosti na myšlenku z roku 2014 výrazně snížit znečištění v Sanfranciském zálivu nahrazením trajektů poháněných naftovými motory loděmi na vodíkové palivo bez emisí CO_2 provedla laboratoř Sandia National Laboratory studii proveditelnosti vysokorychlostního osobního trajektu s vodíkovými palivovými články a nulovými emisemi SF-BREEZE [84]. Loď je navržena jako příměstský trajekt pro 150 cestujících, kteří denně absolvují čtyři okružní plavby dlouhé 50 námořních mil (cca 93 km) maximální rychlostí 35 uzlů (cca 65 km/h). Schéma systému SF-BREEZE [84] je uvedeno na obrázku 47. Pro skladování paliva na palubě byl zvolen kapalný vodík, aby se minimalizovala hmotnost a zvýšil se výkon lodi. Celkem 1 200 kg (neboli 17 m^3) LH_2 je uloženo v jediné nádrži umístěné na střeše plavidla. Napájení zajišťuje 41 skříní PEMFC, přičemž každá skříň se skládá ze čtyř 30kW FC svazků s celkovým výkonem 4,92 MW.

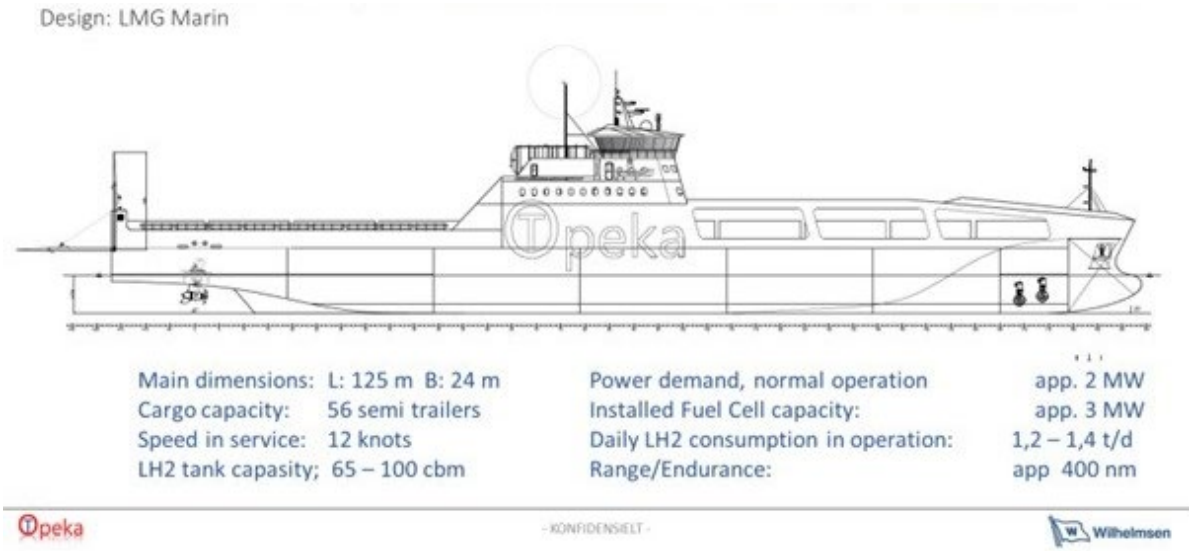


Obrázek 47. Vysokorychlostní osobní trajekt SF-BREEZE na vodíkové palivové články [86].

Norská lodní společnost Norled zahájila vývoj trajektů na vodíkový pohon, přičemž zvažuje dvě možnosti skladování vodíkového paliva: kapalném, nebo stlačeném stavu (obrázek 48). Pro kryogenní verzi dodá kapalný vodík i související infrastrukturu společnost Linde. Napájení zajišťují dva 200kW moduly palivových článků. Nádrž na LH_2 bude umístěna na střeše [85].

Obrázek 48. Uspořádání zásobníku na LH_2, palivového článku a ventilačního sloupu na palubě trajektu NORLED [85].

Projekt EU HySHIP, který začíná v roce 2021 a na němž se podílí 14 partnerů a který vede norský provozovatel lodní dopravy, společnost Wilhelmsen, se zaměřuje na vývoj prototypu lodi s nulovými emisemi a vodíkovým pohonem. Vychází z takzvané koncepce „Topeka“ (obrázek 49), která je zamýšlena k provozu mezi námořními zásobovacími základnami na západním pobřeží Norska. Loď bude vybavena soustavou palivových článků PEM s výkonem 3 MW, který podpoří baterie s kapacitou 1 MWh za účelem optimalizace zatížení a účinnosti palivových článků. Na palubě bude vodík skladován v jedné nádrži LH_2 umístěné na střeše.

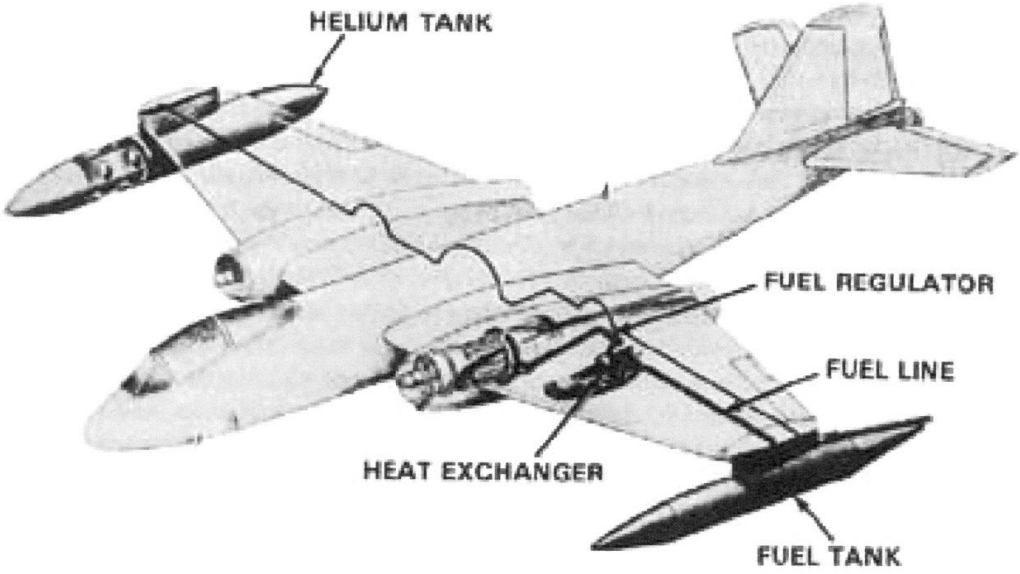


Obrázek 49. Návrh prototypu lodi TOPEKA FC s palubní nádrží na LH_2 [86].

7.4.5 Letadla

Myšlenka používat LH_2 jako letecké palivo se zvažovala již od počátku 20. století, přičemž se zdůrazňovalo, že H_2 má vyšší tepelný obsah než jakékoli jiné palivo, vyšší letovou účinnost, nižší hmotnost, nižší hlučnost a menší znečištění. Z hlediska bezpečnosti se očekává, že LH_2 bude bezpečnější než konvenční kerosin díky menší nebezpečné oblasti a kratší době trvání požáru.

V USA se uskutečnila první úspěšná letová zkouška experimentálního letadla na vodíkový pohon. Ve dvoumotorovém letounu B-57B byl jeden proudový motor upraven pro pohon JP-4 i vodíkovým palivem (obrázek 50). Nádrž z nerezové oceli na LH_2 na konci levého křídla byla dlouhá 6,2 m, měla objem 1,7 m^3 a izolaci z 50 mm plastové pěny. Letoun měl startovat s konvenčním palivem JP-4, ve výšce cca16 400 m přejít na palivo H_2 , poté se vrátit zpět na JP-4 a přistát za normálních provozních podmínek [87]. Vzhledem ke značným ztrátám paliva LH_2 během ochlazování všech vedení LH_2 bylo považováno za rozumné, aby proces ochlazování na zemi před odletem zajišťovalo kapalné hélium [88]. 13. února 1957 se uskutečnil první ze tří úspěšných letů. Jeden motor pracoval na H_2 asi 20 minut při rychlosti 0,72j Mach, než se palivová nádrž vyprázdnila [87].



Obrázek 50. Dvoumotorový letoun B-57B s jedním motorem poháněným LH_2 byl poprvé úspěšně vyzkoušen v roce 1956 [87].

V roce 1988 se čtyřmístný letoun Grumman Cheetah se spalovacím motorem na LH_2 stal prvním a zatím jediným letadlem, které vzlétlo, letělo a přistálo pouze na vodíkový pohon [89], ačkoli se jednalo pouze o 36sekundový let.

Ve stejném roce ruská společnost ANTK-Tupolev vyzkoušela tzv. „létající laboratoř“ Tu-155 (obrázek 51), což je hybridní verze letounu Tu-154 [90]. Jeden, prostřední, ze tří motorů („NK-88“) mohl být poháněn vodíkem nebo zemním plynem uloženým v nádrži s objemem 17,5 m^3. První let dne 15. dubna 1988 trval 21 minut; celkové provozní zkušenosti s LH_2 dosáhly 10 letových hodin [91].

Obrázek 51. „Létající laboratoř“ Tupolev 155 z roku 1988 s prostředním motorem poháněným LH_2 nebo LNG [91].

Společnost Airbus nedávno představila tři koncepce letounu „ZEROe“ na vodíkové palivo, které využívají kapalný vodík k pohonu upravených motorů s plynovou turbínou. Na obrázku 52 je znázorněna koncepce turbovrtulového letounu pro lety na krátké vzdálenosti s doletem přes 1 000 námořních mil (cca 1 852 km).

Obrázek 52. Jeden z návrhů Airbusu s nulovými emisemi [92].

Dne 21. září 2020 společnost Airbus odhalila tři koncepce (turbodmychadlový, turbovrtulový a křídla splývající s trupem) prvního komerčního letadla s nulovými emisemi na světě, které by mohlo být uvedeno do běžného provozu do roku 2035. Každá z těchto koncepcí představuje jiný přístup k dosažení letu s nulovými emisemi a zkoumá různé technologické cesty a aerodynamické konfigurace s cílem podpořit ambici společnosti stát se lídrem na poli dekarbonizace celého leteckého průmyslu. (Viz obrázek 53.)

Všechny tyto koncepce jsou založeny na vodíku jako primárním zdroji energie. U turbodmychadlových a turbovrtulových konfigurací zajišťují tah dva hybridní vodíkové turbodmychadlové motory. Systém pro skladování a distribuci kapalného vodíku je umístěn za zadní tlakovou přepážkou. Tato volba se dle společnosti Airbus jeví jakožto mimořádně slibná k použití coby čistého leteckého paliva a pravděpodobně bude pro letecký průmysl a mnoho dalších odvětví řešením, jak splnit cíle v dosažení klimatické neutrality.

Obrázek 53 Koncepční letouny Airbus ZEROe. Konstrukce turbodmychadlových a turbovrtulových motorů a letadel s křídly splývajícími s trupem: shora dolů.

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

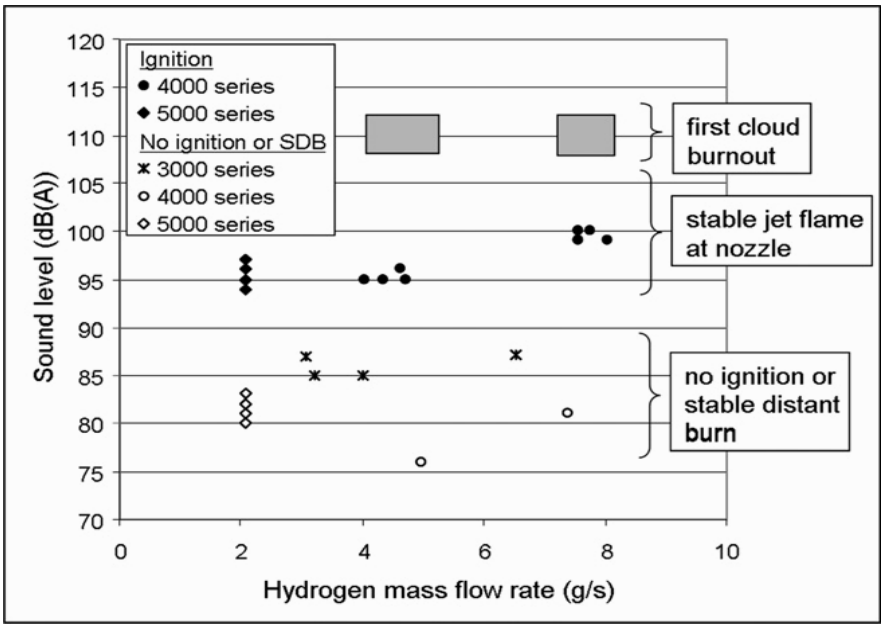
Zdravotní rizika související s únikem kapalného vodíku jsou uvedena níže.

- 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 plynný vodík může vytvořit ochranný film. Nebezpečí umrznutí hrozí při úniku velkého množství a dlouhodobé expozici[2].
- Zaměstnanci by se neměli dotýkat studených kovových částí a měli by nosit *ochranný oděv*. Postiženou oblast musí také chránit volným krytím.

[2] Účinek kapalného dusíku: https://www.youtube.com/watch?v=F9dhZJQk80A&feature=youtu.be&t=291

- 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.

Friedrich a kol. [42] měřili hladinu hluku nezapálených a zapálených kryogenních proudů (průměr trysky 1 mm, tlak do 30 bar, hmotnostní průtok vodíku do 8 g/s, teplota 34–65 K). Pamatujte, že hladina hluku závisí na tlaku tryskání a hmotnostním průtoku. Čtyři různé měřiče pro vyhodnocení hladiny hluku byly instalovány ve vzdálenostech 1,23 m, 1,65 m, 2,91 m a 4,55 m od vypouštěcí trysky uvnitř zkušební komory [42]. Ustálené hladiny signálů hlukoměru jsou znázorněny na obrázku 54. „Zapálené proudy vytvářely o 10 dB (A) vyšší hladinu hluku než nezapálené proudy. Zdá se, že s rostoucím hmotnostním průtokem vodíku dochází k mírnému růstu hladiny hluku. Počáteční vyhoření zásob vodíku v nezreagovaném proudu způsobuje nejvyšší emise hluku“ [42].



Obrázek 54. Naměřené hladiny hluku ze zapálených a nezapálených stacionárních kryogenních vodíkových proudů [42]

Hladiny hluku naměřené v této studii (≤112 dB(A)) jsou považovány za nebezpečné pouze v případě trvalé nebo dlouhodobé expozice. Poškození sluchu krátkými zvukovými vlnami je možné při 120 dB(A) a více. „Hladiny hluku nezapálených a zapálených kryogenních vodíkových proudů naměřené v této studii tedy nepředstavují žádné zdravotní riziko, a to ani v blízkých zkoumaných vzdálenostech (1,2–4,5 m). Na druhé straně jsou naměřené hladiny hluku dostatečně hlasité na to, aby umožnily včasnou identifikaci a lokalizaci volného vodíkového proudu nebo tryskového plamene pomocí hlukoměrů“ [42].

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 plynným 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.

9. 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.

Na vnější straně špatně izolovaných kontejnerů nebo potrubí může vlivem kryogenních teplot dojít ke kondenzaci vzduchu s významným obohacením kyslíkem. Kapalný nebo zmrzlý pevný kyslík podporuje zapálení a snadno oxiduje materiály, které jsou obvykle nehořlavé.

Extrémně nízké teploty vyžadují pečlivý výběr materiálů. U běžných uhlíkových ocelí dochází k přechodu k nulové tažnosti (NDTT). Hliník nebo nerezová ocel jsou obvykle vhodnými konstrukčními materiály pro kryogenní vodík a svařované spoje se upřednostňují před šroubovými spoji. Únik kryogenního vodíku však může vést také ke kondenzaci vzduchu a nebezpečnému obohacení kyslíkem. Unikající kryogenní vodík je stejně těžký jako okolní vzduch. Tím jsou potlačeny vztlakové účinky a podpořen rozptyl hořlavých směsí na úrovni podlahy.

Protiopatřením je pečlivá kontrola čistoty přiváděného vodíku a proplachování chladicích boxů heliem. Netěsnosti lze zjistit poklesem teploty a vizuálně je lze identifikovat pomocí mlhy, která vzniká kondenzací okolní vlhkosti.

Bezpečnostní hlediska se týkají oddělení zařízení obsahujících LH_2 od silnic, budov nebo vzletových a přistávacích drah, větrání uzavřených prostor, vyloučení přístupu vzduchu, automatického vypínání systému, omezení a kontroly rozsáhlých úniků nebo použití nejiskřících elektrických zařízení. Zvláště četné procesy doplňování LH_2 zvyšují možnost potenciální akumulace nečistot, pevného N_2 nebo O_2, které zvyšují riziko poškození součástí palivového systému a výbuchu. Běžné zahřívání za účelem odpaření nečistot není u často používaných nádrží proveditelné.

Oba druhy analýz obvykle vycházejí z definice stromu událostí, který umožňuje vybrat a soustředit se na reprezentativnější a rizikovější kombinace. Možné iniciační události jsou ty, které mohou ovlivnit plynovody na zemní plyn (např. vnější události, nárazy, mechanické nebo servisní poruchy atd.). Analytici zohlednili dobrý vztlak vodíku k předpovědi chování plynu při úniku do atmosféry. Obzvláště důležité jsou zde směr a rychlost větru. Velmi široký rozsah hořlavosti nepůsobí ve prospěch bezpečnosti, ale vztlak snižuje možnost vzniku mraků v malých výškách (kde jsou blíže lidské receptory). V případě, že se vytvoří velké mraky, mohou se později zapálit a způsobit výbuch. Další možností je vznik požáru v důsledku netěsností tlakového potrubí se zdrojem zapálení, které není příliš opožděné. Bezpečná vzdálenost pro receptory, lidské i stavební, závisí na mnoha faktorech.

Stejně jako v běžné praxi prevence rizik mohou být vytvořeny umělé bariéry ke zkrácení nebezpečné vzdálenosti od místa možného úniku k receptoru. V případě vodíku byly studovány a navrženy bariéry, které se liší velikostí, výškou a sklonem. Například norma NFPA 55 [93] navrhuje pro ochranu proti proudovým požárům ze skladovacího zařízení bariéru se sklonem 60°. V práci Royle a Willoughbyho [41] byly tyto bariéry testovány ve srovnání s vertikálními bariérami a ukázaly smíšené reakce, neboť byly vhodnější pro ochranu oblasti úniku proti přetlaku a tepelnému toku, ale méně účinné pro ochranu proti tepelnému toku v oblasti za bariérou. Vertikální bariéra se ukázala jako účinnější při ochraně receptorů za ní.

Je třeba poznamenat, že obsah této přednášky je převzat z výstupu D6.1 „Příručka vodíkové bezpečnosti: Kapitola o bezpečnosti LH_2“ [94]. V rámci projektu PRESLHY byl aspektům bezpečnosti LH2 věnován celý výstup D6.2 „Příručka pro bezpečnou konstrukci a provoz infrastruktury LH_2“.

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.
3. Klier J. a kol., A new cryogenic high-pressure H_2 test area: First results (Nová kryogenní vysokotlaká zkušební oblast H_2: První výsledky). Sborník příspěvků 12. mezinárodní konference IIR, Drážďany (2012).
4. Edeskuty F.J., Stewart W.F., Safety in the handling of cryogenic fluids (Bezpečnost při manipulaci s kryogenními kapalinami). The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York (1996).
5. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff (Experimenty s paravodíkem a orthovodíkem). Naturwissenschaften 17, 182 (1929).

6. 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]

7. Astbury G.R., Hawksworth S.J., Spontaneous ignition of hydrogen leaks: A review of postulated mechanisms (Samovolné vznícení vodíkových úniků: přezkum předpokládaných mechanismů). 1. mezinárodní konference o vodíkové bezpečnosti (ICHS-1), Pisa (2005).

8. Zabetakis M.G., Safety with cryogenic fluids (Bezpečnost kryogenních kapalin). Plenum Press, New York (1967).

9. Eichert H. a kol. Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz (Potenciál nebezpečí při rozšířeném používání vodíku). Studie pro Kancelář Německého spolkového sněmu pro posuzování technologií, Německé centrum pro letectví a kosmonautiku (DLR), Stuttgart (1992).

10. Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan T., Effect of temperature on laminar flame velocity for hydrogen-air mixtures at reduced pressures (Vliv teploty na laminární rychlost plamene u směsí vodíku se vzduchem za nižšího tlaku). Sborník příspěvků 5. mezinárodní konference o vodíkové bezpečnosti (ICHS-5), Brusel (2013), příspěvek 231.

11. 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).

12. 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]

13. Cirrone DMC, Makarov D, Molkov V. Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire (Simulace tepelné nebezpečnosti nedostatečně roztříštěného tryskového požáru vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii International Journal of Hydrogen Energy, 44(17), 2019, 8886–8892.

14. 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.

15. 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).

16. 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.

17. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis (Analýza následků vodíkové ohnivé koule). Chemical Engineering Transactions 82 (2020) 211–216.

18. Ustolin F., Paltrinieri N., Landucci G., An innovative and comprehensive approach for the consequence analysis of liquid hydrogen vessel explosions (Inovativní a komplexní přístup k analýze následků výbuchů nádob s kapalným vodíkem). Časopis Loss Prevention in the Process Industries 68 (Prevence ztrát ve zpracovatelském průmyslu) (2020) 104323.

19. Pehr K., Aspects of safety and acceptance of LH_2 tank systems in passenger cars (Aspekty bezpečnosti a přijatelnosti systémů nádrží na LH_2 v osobních automobilech). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 21(5) (1996) 387–395.

20. Kobayashi H. a kol., Experiment of cryo-compressed (90-MPa) hydrogen leakage diffusion (Experiment s difuzí úniku kryokompresního vodíku (90 MPa)). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 43(37) (2018) 17928–17937.

21. Molkov V., Makarov V., Bragin M.V., Physics and modelling of underexpanded jets and hydrogen dispersion in atmosphere (Fyzika a modelování nedostatečně roztříštěných proudů a rozptylu vodíku v atmosféře). Physics of Extreme States of Matter (Fyzika extrémních stavů hmoty) (2009) 146–149.

22. Hecht E.S., Panda P.P., Mixing and warming of cryogenic hydrogen releases (Směšování a zahřívání úniků kryogenního vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 44(17) (2019) 8960–8970.

23. Simoneau R., Hendricks R., Two-phase choked flow of cryogenic fluids in converging-diverging nozzles (Dvoufázové škrcené proudění kryogenních kapalin v konvergentně-divergentních tryskách). Technická zpráva NASA 1484 (1979).

24. Travis J.R., Piccioni Koch D., Breitung W., A homogeneous non-equilibrium two-phase critical flow model (Homogenní, nerovnovážný, dvoufázový model kritického toku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 37(22) (2012) 17373–17379.

25. Venetsanos A.G., Homogeneous non-equilibrium two-phase choked flow modeling (Modelování homogenního nerovnovážného dvoufázového škrceného proudění). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 43(50) (2018) 22715–22726.

26. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W., Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen (Základní stavové rovnice paravodíku, normálního vodíku a orthovodíku). Časopis Physical and Chemical Reference Data (Fyzikální a chemická referenční data) 38 (2009) 721.

27. Venetsanos A.G., Bartzis J.G., CFD modeling of large-scale LH_2 spills in open environment (CFD modelování rozsáhlých úniků LH_2 v otevřeném prostředí). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 32(13) (2007) 2171–2177.

28. Venetsanos A.G., Giannissi S.G., Release and dispersion modeling of cryogenic under-expanded hydrogen jets (Modelování uvolňování a rozptylu kryogenních, nedostatečně roztříštěných vodíkových proudů). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 42(11) (2017) 7672–7682.

29. Friedrich A. a kol., Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets (Zapálení a tepelné záření proudů kryogenního vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 37(22) (2012) 17589–17598.

30. Lachance J., Tchouvelev A., Engebo A., Development of uniform harm criteria for use in quantitative risk analysis of the hydrogen infrastructure (Vývoj jednotných kritérií škodlivosti pro použití v kvantitativní analýze rizik vodíkové infrastruktury). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 36(3) (2011) 2381–2388.

31. Panda P.P., Hecht E.S., Ignition and flame characteristics of cryogenic hydrogen releases (Zapálení a vlastnosti plamenů úniků kryogenního vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 42(1) (2017) 775–785.

32. Saffers J.B., Molkov V.V., Towards hydrogen safety engineering for reacting and non-reacting hydrogen releases (Cesta k vodíkovému bezpečnostnímu inženýrství pro úniky reagujícího a nereagujícího vodíku). Časopis Loss Prevention in the Process Industries 26(29) (Prevence ztrát ve zpracovatelském průmyslu) (2013) 344–350.

33. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Cryogenic hydrogen jets: Flammable envelope size and hazard distances for jet fire (Proudy kryogenního vodíku: velikost hořlavé obálky a nebezpečné vzdálenosti tryskových požárů). Sborník příspěvků 8. mezinárodní konference o vodíkové bezpečnosti (ICHS2019), Adelaide, Austrálie, příspěvek 191.

34. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Thermal radiation from cryogenic hydrogen jet fires (Tepelné vyzařování tryskových požárů kryogenního vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 44(17) (2019) 8874–8885.

35. Breitung W., et al., Experimental and theoretical investigations of sonic hydrogen discharge and jet flames from small breaks (Experimentální a teoretické zkoumání sonického uvolnění vodíku a tryskových plamenů z malých trhlin). Závěrečná zpráva projektu ICEFUEL, Technologický institut v Karlsruhe (2009).

36. Hankinson G a Lowesmith B J (2012) A consideration of methods of determining the radiative characteristics of jet fires (Úvaha o metodách stanovení radiačních vlastností tryskových požárů). Combust Flame 159:1165–1177.

37. Ekoto I.W. a kol., Updated jet flame radiation modeling with buoyancy corrections (Aktualizované modelování radiace tryskového plamene s korekcemi vztlaku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 39(35) (2014) 20570–20577.

38. Molina A., Schefer R.W., Houf W.G., Radiative fraction and optical thickness in large-scale hydrogen-jet fires (Radiační podíl a optická tloušťka při rozsáhlých tryskových požárech vodíku). Proc Combustion Institute 31(2) (2007) 2565–2572.

39. Takeno K. a kol., Dispersion and explosion field tests for 40 MPa pressurized hydrogen (Terénní zkoušky rozptylu a exploze vodíku pod tlakem 40 MPa). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 32 (2007) 2144–2153.

40. Grune J., Sempert K., Kuznetsov M., Jordan T., Experimental study of ignited unsteady hydrogen releases from a high pressure reservoir (Experimentální studie nezapáleného, nestálého úniku vodíku z vysokotlakého zásobníku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 39(11) (2013) 6176–6183.

41. Royle M., Willoughby D.B., Consequences of catastrophic releases of ignited and unignited hydrogen jet releases (Důsledky katastrofického zapáleného i nezapáleného úniku vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 36(3) (2010) 2688–2692.

42. Friedrich, A. a kol. (2012). Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets (Zapálení a tepelné záření proudů kryogenního vodíku). Mezinárodní časopis o energii získávané z vodíku International Journal of Hydrogen Energy. Svazek 31, s. 17589–17598.

43. Brennan S., Molkov V., Safety assessment of unignited hydrogen discharge from onboard storage in garages with low levels of natural ventilation (Posouzení bezpečnosti nezapáleného úniku vodíku z palubních zásobníků v garážích s nízkou úrovní přirozené ventilace). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 38(19) (2013) 8159–8166.

44. Brennan S., Molkov V., Pressure peaking phenomenon for indoor hydrogen releases (Jev tlakové špičky v případě úniku vodíku v uzavřených prostorách). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 43(39) (2018) 18530–18541.

45. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Pressure peaking phenomenon: Model validation against unignited release and jet fire experiments (Jev tlakové špičky: Validace modelu na základě experimentů s nezapáleným uvolněním a tryskovým požárem). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 43(19) (2018) 9454–9469.

46. Lach A.W., Gaathaug A.V., Vaagsaether K., Pressure peaking phenomena: Unignited hydrogen releases in confined spaces – Large-scale experiments (Jevy tlakové špičky: Úniky nezapáleného vodíku v uzavřených prostorách – rozsáhlé experimenty). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 45(56) (2020) 32702–32712.

47. Lach A.W., Gaathaug A.V., Large scale experiments and model validation of Pressure Peaking Phenomena-ignited hydrogen releases (Rozsáhlé experimenty a validace modelů

jevů tlakové špičky – únik zapáleného vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 46(11) (2021) 8317–8328.

48. Hussein H.G., Brennan S., Shentsov V., Makarov D., Molkov V., Numerical validation of pressure peaking from an ignited hydrogen release in a laboratory-scale enclosure and application to a garage scenario (Numerická validace tlakových špiček při úniku zapáleného vodíku v laboratorním měřítku a aplikace na scénář v garáži). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 43(37) (2018) 17954–17968.
49. Brennan S., Hussein H.G., Makarov D., Shentsov V., Molkov V., Pressure effects of an ignited release from onboard storage in a garage with a single vent (Tlakové účinky zapáleného úniku z palubní nádrže s jedním ventilačním otvorem). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 44(17) (2019) 8927–8934.
50. Babrauskas V., Estimating large pool fire burning rates (Odhad rychlosti hoření požárů velkých kaluží). Fire Technology (Požární technologie), 19 (1983) 251-261.
51. Rew P.J., Hulbert W.G., Development of pool fire thermal radiation model (Vývoj modelu tepelného záření u požáru kaluže). Dodavatelská zpráva o bezpečnosti, zdraví a ochraně životního prostředí WSA/RSU8000/018, Spojené království (1995).
52. Luketa-Hanlin A., A review of large-scale LNG spills: Experimenty a modelování (Velkoobjemové úniky zkapalněného zemního plynu: experimenty a modelování). Časopis Hazardous Materials (Nebezpečné materiály) 132(2–3) (2006) 119–140.
53. Hall J.E., Hooker P., Willoughby D. Ignited releases of liquid hydrogen: Safety considerations of thermal and overpressure effects (Zapálené úniky kapalného vodíku: bezpečnostní hlediska tepelných a přetlakových účinků). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 39 (2014) 20547–20553.
54. Cassut L.H. a kol., A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen (Studie nebezpečí při skladování a manipulace s kapalným vodíkem). Advances in Cryogenic Engineering (Pokrok v kryogenních technologiích) 5 (1960) 55–61.
55. ADL. Závěrečná zpráva z vyšetřování nebezpečí souvisejících se skladováním a manipulace s kapalným vodíkem. Zpráva C-61092, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA (1960).
56. Zabetakis M.G. a kol., Explosion hazards of liquid hydrogen (Nebezpečí související s kapalným vodíkem). Advances in Cryogenic Engineering (Pokrok v kryogenních technologiích) 6 (1961) 185–194.
57. Witcofski R.D., Chirivella J.E., Experimental and analytical analyses of the mechanisms govering the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills (Experimentální a analytické analýzy mechanismů, kterými se řídí rozptyl hořlavých mraků

vznikajících při úniku kapalného vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 9(5) (1984) 425–435.

58. Urano Y. a kol. Nebezpečí při spalování zkapalněného vodíku. 1. část: Plamen stabilního hoření. 2. část: Plamen abnormálního hoření. National Chemical Laboratory for Industry 81 (1986) 143–157 (v japonštině).

59. Verfondern K., Dienhart B., Experimental and theoretical investigation of liquid hydrogen pool spreading and vaporization (Experimentální a teoretické zkoumání šíření a odpařování kaluže kapalného vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 22(7) (1997) 649–660.

60. Dorofeev S.B., Kuznetsov M.S., Alekseev V.I., Efimenko A.A., Breitung W., Evaluation of limits for effective flame acceleration in hydrogen mixtures (Posuzování mezních hodnot účinného urychlení plamene ve vodíkových směsích). Časopis Loss Prevention in the Process Industries 14(6)) (Prevence ztrát ve zpracovatelském průmyslu) (2001) 583–589.

61. Dorofeev S.B., Sidorov V.P., Kuznetsov M.S., Matsukov I.D., Alekseev V.I., Effect of scale on the onset of detonations (Vliv měřítka na počátek detonace). Shock Waves (Rázové vlny) 10 (2000) 137–149.

62. Asadnia, Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review (Metody a přístupy k výrobě kapalného vodíku ve velkém měřítku: Přehled). Applied Energy (Aplikovaná energie) 212; 2018:57–83.

63. Funke T., Development of large scale hydrogen liquefaction (Vývoj velkoobjemového zkapalňování vodíku). Prezentace na Sympoziu o zkapalňování a skladování vodíku, Perth (2019).

64. Decker L., Latest global trend in liquid hydrogen production (Nejnovější globální trend ve výrobě kapalného vodíku). Prezentace na závěrečném semináři HYPER, Brusel (2019).

65. 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.

66. 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.

67. Decker L., Liquid hydrogen distribution technology (Technologie distribuce kapalného vodíku). Prezentace na závěrečném semináři HYPER, Brusel (2019).

68. Krieg D., Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff (Koncepce a náklady na vybudování potrubní soustavy k zásobování silniční dopravy v Německu vodíkem). Série Energy&Environment Sv. 144, Výzkumné středisko v Jülichu (2012).

69. Zittel W., Wurster R., Bölkow L., Hydrogen in the energy sector (Vodík v energetice). TÜV SÜD Industrie Service GmbH (1996). K dispozici na adrese http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energiew-eng.html}.(BibTeX) [přístup k datu 04.04.2021]

70. Mei R.W., Klausner J., Název projektu: Chill down processes of hydrogen transport pipelines (Procesy ochlazování potrubí pro přepravu vodíku). Zpráva NASA/CR-2006-214091, Národní úřad pro letectví a vesmír, Washington DC (2006).

71. Markowz G., Dylla A., Elliger T., icefuel® – An infrastructure system for cryogenic hydrogen storage, distribution and decentral use (icefuel® – systém infrastruktury pro skladování, distribuci a decentralizované využití kryogenního vodíku). Sborník příspěvků z 18. světové konference o vodíku (WHEC-18), Essen, zpráva Energie a životní prostředí, svazek. 78-1, Výzkumné středisko v Jülichu (2010).

72. Peschka W. Liquid hydrogen: Fuel of the future (Vodík: palivo budoucnosti). Springer-Verlag Wien New York (1992).

73. Oyama S., Kamiya S., Harada E., Inoue K., Nishimura M., CO_2-free hydrogen supply chain project and risk assessment for the safety design (Projekt dodavatelského řetězce bez CO_2 a posouzení rizik pro bezpečný návrh). Sborník příspěvků 5. mezinárodní konference o vodíkové bezpečnosti (ICHS-5), Hamburk (2013), příspěvek 171.

74. Společnost KHI, první přepravce zkapalněného vodíku na světě SUISO FRONTIER zahajuje budování mezinárodního dodavatelského řetězce vodíkové energie zaměřeného na bezuhlíkovou společnost (2019). K dispozici na adrese https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487 [přístup k datu 04.04.2021]

75. Společnost KHI dokončuje instalaci zásobníku na zkapalněný vodík pro námořní dopravu na první lodi na zkapalněný vodík na světě. (2020). K dispozici https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20200309_3090 [přístup k datu 04.04.2021]

76. Společnost Kawasaki dokončuje v Kóbe první přijímací terminál na LH_2 na světě (Hytouch Kobe). (2020). K dispozici na adrese https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20201203_2378 [přístup k datu 04.04.2021]

77. Giacomazzi G., Gretz G., Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Project (EQHHPP): A challenge to cryogenic technology (Výzva pro kryogenní technologie). Cryogenics (Kryogenika) 33 (1993) 767–771.

78. Petersen U. a kol., Design and safety considerations for large-scale sea-borne hydrogen transport (Konstrukční a bezpečnostní hlediska velkoobjemové námořní přepravy vodíku). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 19 (1994) 597–604.

79. Hudders R.S., Dorf C.J., Holcombe A.H., Railway tank car for transcontinental shipment of liquefied hydrogen (Železniční vagón pro mezikontinentální přepravu zkapalněného vodíku). Uvedeno v: Timmerhaus K.D. (ed), Advances in Cryogenic Engineering (Pokrok v kryogenních technologiích) 8 (1963) 461–466.

80. CRRCGC, T85 Type Liquefied Hydrogen Tank Car (Cisternový vůz na zkapalněný vodík). (2016). K dispozici na adrese https://www.crrcgc.cc/xaen/g11117/s21282/t271695.aspx [přístup k datu 04.04.2021]

81. Yamane K. a kol., Some performance of engine and cooling system of LH_2 refrigerator van Musashi-9 (Výkon motoru a chladicí soustavy užitkového vozidla s chladicí nástavbou Musashi-9 na LH_2). Mezinárodní časopis o vodíkové energii 21(9) (1996) 807–811.

82. Takiguchi M., Furuhama S., Suzuki T., Tsujita M., Combustion improvement of liquid hydrogen fueled engine for medium-duty trucks (Zlepšení spalování vodíkového motoru ve středně těžkých nákladních vozidlech). Sborník příspěvků ze 4. mezinárodní pacifické konference o automobilovém inženýrství, Melbourne (1987).

83. FCB, Fuel Cells Bulletin (Věstník o palivových článcích) 2016 (12) 14–15.

84. Pratt J.W., Klebanoff L.E., Feasibility of the SF-BREEZE: a Zero-Emission, Hydrogen Fuel Cell, High-Speed Passenger Ferry (Proveditelnost projektu SF-BREEZE: bezemisního, vysokorychlostního osobního trajektu s vodíkovými palivovými články). Zpráva SAND2016-9719, Sandia National Laboratory, Livermore CA (2016).

85. NORLED, první loď na světě poháněná LH_2. Prezentace na workshopu GCE Ocean Technology, Floro, Norsko (2019). K dispozici na adrese https://www.gceocean.no/media/2683/norled.pdf [přístup k datu 04.04.2021].

86. Turner J., HySHIP: inside Europe's flagship hydrogen ship demonstrator project (HySHIP: uvnitř vlajkového evropského projektu plavidla na vodíkový pohon). (2020). K dispozici na adrese https://www.ship-technology.com/features/hydrogen-vessel/ [přístup k datu 04.04.2021].

87. Sloop J.L., Liquid hydrogen as a propulsion fuel (Kapalný vodík jako pohonná hmota), 1945–1959. Kancelář historie NASA. Zpráva NASA SP-4404. Národní úřad pro letectví a vesmír, Washington DC (1978).

88. Dawson V.P., Bowles M.D., Taming liquid hydrogen: The Centaur upper stage rocket (Zkrocení kapalného vodíku: Horní stupeň rakety Centaur) 1958–2002. Historie NASA, zpráva NASA SP-2004-4230. Národní úřad pro letectví a vesmír, Washington DC (2004).

89. Peschka W. Liquid hydrogen: Fuel of the future (Vodík: palivo budoucnosti). Springer-Verlag Wien New York (1992).

90. DASA. CRYOPLANE – Deutsch-Russisches Gemeinschaftsprojekt zum Einsatz kryogener Treibstoffe in der zivilen Luftfahrt – Realisierbarkeitsstudie (Německo-ruský

společný projekt o využití kryogenních pohonných hmot v civilním letectví – studie proveditelnosti) 1990/91/92. Zpráva, Deutsche Aerospace Airbus GmbH, Hamburk (1992).

91. Tupolev. Vývoj letounů s kryogenním palivem. (2008). K dispozici na adrese http://www.tupolev.ru/English/Show.asp? SectionID=82 [přístup k datu 04.04.2021]

92. Airbus, Airbus odhaluje novou koncepci letounu nulovými emisemi. (2020). K dispozici na adrese https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2020/09/airbus-reveals-new-zeroemission-concept-aircraft.html [přístup k datu 04.04.2021]

93. Zprávy NFPA. 9 (2005) 1–3.

94. Výstup 6.1 – Příručka vodíkové bezpečnosti: Kapitola o bezpečnosti LH_2. Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (Prenormativní výzkum bezpečného využití vodíku; PRESLHY). https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/04/D39_2021-01-PRESLHY_ChapterLH2-v3.pdf [přístup k datu 10.05.2021].