



Łukasiewicz

Instytut Organizacji i Zarządzania
w Przemśle ORGMASZ



BEZPIECZEŃSTWO W TECHNOLOGIACH WODOROWYCH

**VI - ZAGADNIENIA BEZPIECZEŃSTWA
ZWIĄZANE Z WYKORZYSTANIEM WODORU**

BEZPIECZEŃSTWO W TECHNOLOGIACH WODOROWYCH

VI

ZAGADNIENIA BEZPIECZEŃSTWA ZWIĄZANE Z WYKORZYSTANIEM WODORU

Warszawa, czerwiec 2023 r.

Recenzenci: prof. dr. hab. inż. Piotr Wolański, dr inż. Katarzyna Stec, dr inż. Renata Kulesza, dr hab. inż. Grzegorz Wojtasiewicz, dr inż. Antoni Migdał, dr inż. Piotr Wieczorek, Damian Wijatyk, dr inż. Kamil Kulesza.

Kierownik projektu: dr Katarzyna Iwińska.

Zespół projektu: dr Katarzyna Iwińska, dr inż. Kamil Kulesza, dr hab. Michał Wróblewski, Joanna Grudowska.

Publikacja dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS 545480/2022/2022, kwota dofinansowania 1 410 152 zł, całkowita wartość projektu 1 410 152 zł.



Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Organizacji i Zarządzania w Przemśle ORGMASZ
ul. Żelazna 87 00-879 Warszawa

SPIS TREŚCI.

SPIS TREŚCI.....	2
1. Wstęp – cel opracowania	3
2. Analiza obowiązujących przepisów prawa, standardów, wytycznych oraz kryteriów oceny, w tematyce związanej z wykorzystaniem wodoru	4
3. Definiowanie obszaru projektowego i jego elementów	4
4. Analiza podsystemów technicznych w procesie projektowym dla wodorowej inżynierii bezpieczeństwa	14
5. Zagadnienia związane z oddziaływaniem na otoczenie.....	15
6. Metody minimalizowania zagrożeń oraz ich skutków.	16
7. Analiza jakościowa w procesie projektowym dla wodorowej inżynierii bezpieczeństwa. 19	
8. Techniki inżynierskie: scenariusze kryzysowe (w ujęciu jakościowym i ilościowym) .	20
9. Podsumowanie	22
Bibliografia	23

1. WSTĘP – CEL OPRACOWANIA

Celem opracowania jest analiza zagadnień bezpieczeństwa związanych z wykorzystaniem wodoru. Wykorzystanie wodoru można podzielić na przemysłowe oraz detaliczne^a. Obecnie głównym źródłem wodoru w Polsce jest przetwarzanie gazu ziemnego¹, jednakże zgodnie z dokumentem Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040 r., opublikowanym 2 listopada 2021 r., planowany jest wzrost udziału technologii wodorowych w gospodarce wraz ze zwiększeniem udziału zielonego wodoru w tym procesie do 2 GW wytworzonej mocy, do roku 2030². Z punktu widzenia polskiej gospodarki obecnie, najbardziej właściwe jest znalezienie uzasadnionej ekonomicznie metody zagospodarowania CO₂ w procesie wytwarzania wodoru metodą reformingu parowego metanu, co pozwoli na znaczne obniżenie jego emisyjności. Główne, najszerzej obecnie dyskutowane kierunki wykorzystania zielonego wodoru to:

- transport lądowy i morski,
- rozwiązania kogeneracyjne w procesach wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej,
- dekarbonizacja przemysłu.

W tabeli 1 przedstawiono zastosowanie wodoru w różnych sektorach przemysłu.

Tabela 1 Zastosowanie wodoru w różnych sektorach przemysłu, opracowanie na podstawie³.

Sektor	Możliwe wykorzystanie wodoru
Transport lądowy (drogowy i kolejowy).	Transport oparty na ogniwach paliwowych (auta osobowe, ciężarówki, lokomotywy, samoloty etc.).
Transport morski i powietrzny.	Amoniak i metanol, jako paliwo.
	W procesie wytwarzania ciekłych paliw syntetycznych
Energetyczny.	Ogniwa paliwowe
	Mieszanie wodoru z gazem naturalnym w turbinach spalinowych.
	Spalanie w turbinach wodorowych (100% H ₂).
	Spalanie w zasilanych węglem elektrowni w udziale z amoniakiem.
	Sezonowy magazyn energii.
	Mieszanie wodoru z gazem naturalnym w celach grzewczych
Przemysł.	Hydrorafinacja i hydrokraking w przerobie ropy naftowej.
	Produkcja amoniaku i metanolu.
	Produkcja żelaza i stali.
	Mieszanie z gazem naturalnym w procesie spalania w piecach oraz systemach dostarczających energię do kotłów
	Mieszanie z gazem naturalnym w procesie spalania w turbinach spalinowych

W raporcie tym opisane zostały zagadnienia bezpieczeństwa związanego z obszarami wykorzystania wodoru.

^a Detaliczny – dla odbiorców indywidualnych.

2. ANALIZA OBOWIĄZUJĄCYCH PRZEPISÓW PRAWA, STANDARDÓW, WYTYCZNYCH ORAZ KRYTERIÓW OCENY, W TEMATYCE ZWIĄZANEJ Z WYKORZYSTANIEM WODORU

Aspekty związane z przepisami prawa, standardami, wytycznych oraz kryteriami oceny bezpieczeństwa opisano w raporcie nr 3, pt. „Inżynieria bezpieczeństwa technologii wodorowych – bezpieczeństwo w obszarze otrzymywania wodoru.”.

W przypadku wykorzystania wodoru ustawy, normy i wytyczne należy traktować interdyscyplinarnie oraz stosować się do wytycznych jednostek odpowiedzialnych za dopuszczenia infrastruktury wodorowej do użytkowania, ponieważ mogą one obejmować one zarówno kwestie wytwarzania, magazynowania, transportu oraz dystrybucji wodoru.

3. DEFINIOWANIE OBSZARU PROJEKTOWEGO I JEGO ELEMENTÓW

Definiowanie obszaru projektowego oraz jego elementów w zakresie bezpieczeństwa wodorowego w obszarze wykorzystania wodoru opiera się na przedstawieniu głównych wyzwań technologicznych stojących przed rynkiem wodorowym w ujęciu wykorzystania wodoru dla głównych obszarów jego wykorzystania.

W przemyśle transportowym wykorzystanie wodoru jako paliwa może odbywać się w dwojaki sposób. Po pierwsze, wodór może stanowić paliwo zasilające ogniwo wodorowe, a sam środek transportu wyposażony jest w silnik elektryczny. Drugą metodą jest wyposażenie środka transportu w silnik z wewnętrzną komorą spalania paliwa z udziałem. Jako pojazdy można tutaj wskazać między innymi samochody osobowe, ciągniki siodłowe, wózki widłowe, pojazdy szynowe, czy jednostki pływające.

Główne technologie wykorzystywania wodoru do napędu środków lokomocji:

- pojazdy elektryczne napędzane wodorowymi ogniwami paliwowymi (FCEV^b),
- silniki spalinowe napędzane wodorem (H2ICE^c).

Jak wspomniano powyżej, wodorowe ogniwa paliwowe wytwarzają energię elektryczną z wodoru w urządzeniu zwanym ogniwem paliwowym, które służy do zasilania silnika elektrycznego, jest to technologia FCEV, podczas gdy technologia H2ICE polega na spalaniu wodoru bezpośrednio w silniku spalinowym.

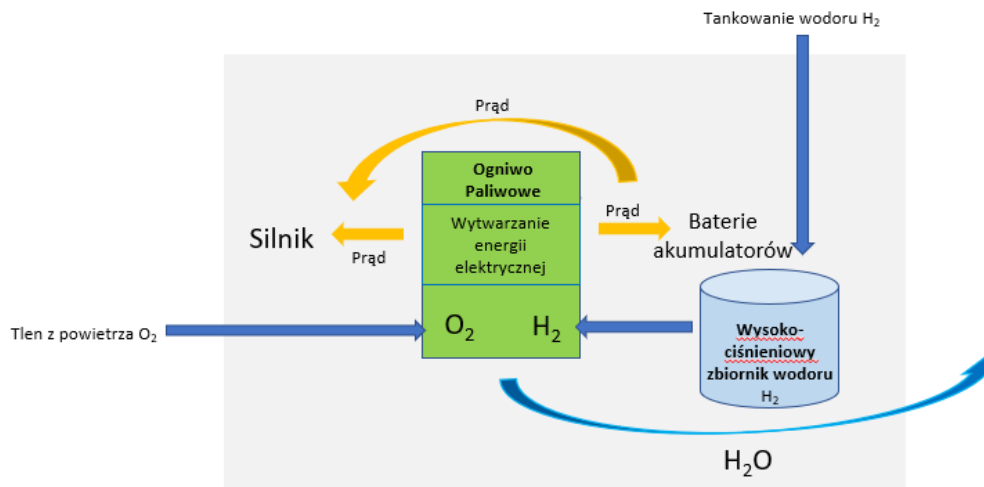
Definiowanie obszaru projektowego dla środka transportu wyposażonego w ogniwo paliwowe oraz zbiornik wodoru obejmują zarówno obszar bezpieczeństwa związanego z wodorem, jak i z obwodem elektrycznym. Podstawowe obszary rozpatrywane w tym rozwiązaniu technicznym, to ^{4,5}:

- zagrożenia związane z własnościami wodoru jako paliwa (palność, wybuchowość),
- zagrożenia związane z siecią elektryczną (iskra, porażenie),
- zagrożenia związane z urządzeniami ciśnieniowymi,
- zagrożenia związane z wysokimi temperaturami.

^b FCEV – Fuel Cell Electric Vehicle, elektryczny środek transport zasilany ogniwem paliwowym.

^c H2ICE – Hydrogen 2 Internal Combustion Engine, silnik wodorowy z wewnętrzną komorą spalania.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie zasadę działania rozwiązania FCEV.



Rysunek 1 Ogólny schemat wykorzystywania wodoru jako paliwa dla ogniwa paliwowego w aucie Toyota, opracowanie na podstawie⁶.

Definiowanie obszaru projektowego dla środka transportu wyposażonego w silnik z wewnętrzną komorą spalania wodoru obejmuje głównie obszar bezpieczeństwa związanego z wodorem. Podstawowe obszary rozpatrywane w tym rozwiązaniu technicznym, to:

- zagrożenia związane z właściwościami wodoru jako paliwa (palność, wybuchowość),
- zagrożenia związane z urządzeniami ciśnieniowymi,
- zagrożenia związane z wysokimi temperaturami.

Należy tutaj jednak wyraźnie podkreślić, że niezwykle ważną kwestią związaną z bezpieczeństwem wykorzystania tego typu silników jest właściwy dobór materiałów oraz podzespołów w konstrukcji takiego silnika, nie zawsze możliwe i wskazana jest transformacja silnika spalinowego, benzynowego na silnik wodorowy⁷.

Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie zasadę działania rozwiązania H2ICE. System BMS obejmuje układ bezpiecznego odprowadzenia par wodoru związanego ze zjawiskiem jego odparowania (ang. boil-off). System ten jest kluczowy ze względów bezpieczeństwa, gdyż odparowany wodór może powodować wzrost ciśnienia w zbiorniku, co jest zjawiskiem niepożądanym.



Rysunek 2 Ogólny schemat wykorzystywania wodoru jako paliwa w silniku z wewnętrzną komorą spalania na przykładzie auta marki BMW, opracowanie na podstawie⁷.

Podczas, gdy większość dyskusji na temat wodoru w transporcie koncentruje się na zwiększeniu wydajności, jaką można osiągnąć za pomocą ogniw paliwowych, w ostatnim czasie ponownie pojawiło się zainteresowanie silnikami spalinowymi napędzanymi wodorem. Firmy projektujące układy napędowe opracowują tego typu rozwiązania, koncentrując się na zwiększeniu potencjału wydajności koncepcji bezpośredniego wtrysku wodoru, wykorzystujących istniejącą architekturę układu napędowego⁸.

Większość z producentów silników spalinowych modyfikuje swoje istniejące konwencjonalne silniki z zapłonem iskrowym, aby dostosować je do spalania gazowego wodoru. Dzieje się tak, ponieważ czterosurowy silnik zasilany wodorem działa w tym samym cyklu, co zwykły silnik na gaz ziemny i składa się z tych samych części, co istniejące rozwiązania. Nie jest wymagany dodatkowe urządzenia czy systemy wchodzące w skład układów zasilania. Zastosowanie gazowego wodoru jako paliwa wymaga jednak nieznacznych zmian w układach wtrysku paliwa i zapłonu, a także nieznacznych zmian w konstrukcji głowicy cylindrów⁹.

Z uwagi na powyższe koszty badań i rozwoju wymagane do opracowania silnika zasilanego wodorem z podstawowego silnika o zapłonie iskrowym są znacznie niższe niż koszt opracowania odpowiadającego rozwiązania przy użyciu ogniw wodorowych. Ponadto, ponieważ silniki te są produkowane w tych samych zakładach produkcyjnych i zgodnie z tymi samymi procesami produkcyjnymi, co konwencjonalny silnik spalinowy na paliwa kopalne, można wprowadzić na rynek takie rozwiązania przy relatywnie niskich nakładach inwestycyjnych. Ponadto istniejące łańcuchy dostaw mogą być efektywnie wykorzystane przy produkcji silników zasilanych wodorem¹⁰.

Silniki zasilane wodorem, w procesie jego bezpośredniego spalania wymagają magazynów wodoru, podobnie jak ma to miejsce w przypadku ogniw wodorowych. W porównaniu z silnikami bezpośrednio zasilanymi wodorem technologia ogniw wodorowych jest bardzo kosztowna. Do działania silnik tego typu wymaga czystego wodoru i wysokiej jakości sprężarki do dostarczania sprężonego powietrza. Projekty krytycznych komponentów wchodzących w skład rozwiązań technicznych opartych na ogniwach wodorowych, takich jak elektrody bipolarne, membrany itp., zwiększają koszty. Ponadto do walidacji technologii wymagane są nowe metody opracowywania i procedury testów

W trakcie pisania tej pracy nie odnaleziono naukowych źródeł, które mogłyby obecnie jednoznacznie wykazać, czy technologie wykorzystujące ogniwa wodorowe pozostawiają mniejszy ślad węglowy, niż technologie wykorzystujące bezpośrednio spalanie wodoru^d.

Podobnie jak konwencjonalne silniki spalinowe, silniki na paliwo wodorowe działają na zasadzie reakcji chemicznej wywołanej w celu uwolnienia energii z mieszanki paliwowo-powietrznej. W tym celu spalany jest ciekły lub gazowy wodór wewnątrz silnika. Choć metoda ta jest dość podobna do działania konwencjonalnych silników spalinowych, wodór jest używany jako paliwo zamiast paliw kopalnych. Ponieważ w procesie spalania nie występuje węgiel, dlatego jest zerowa emisja dwutlenku węgla – dlatego idea wodoru jako źródła paliwa stała się tak popularna. Jednak jest pewien haczyk. Podstawową reakcją chemiczną zachodzącą w komorze spalania silników zasilanych wodorem jest połączenie dwóch cząsteczek wodoru z jedną cząsteczką tlenu w celu utworzenia dwóch cząsteczek wody. Podczas tego procesu woda jest uwalniana jako produkt uboczny, jednak wysokie temperatury występujące w tym procesie powodują, że tlen i azot (do spalania wodoru wykorzystywane jest powietrze, które zawiera ten pierwiastek) w komorze spalania reagują ze sobą i tworzą tlenki azotu¹¹. Te tlenki azotu są szkodliwe dla środowiska. W rezultacie, chociaż silniki spalinowe, wodorowe nie wytwarzają dwutlenku węgla i innych szkodliwych gazów, nie można ich uznać za zeroemisyjne ze względu na uwalnianie tlenków azotu. W grupie tej znajduje się m.in. tlenek azotu N_2O , uważany za gaz cieplarniany o szkodliwości 298 razy większej niż ditlenek węgla.

W rezultacie, chociaż silniki spalinowe wodorowe nie wytwarzają dwutlenku węgla i innych szkodliwych gazów, nie można ich uznać za zeroemisyjne ze względu na uwalnianie tlenków azotu.

Wodór jest najczęściej mieszany z gazem ziemnym pod wysokim ciśnieniem, ponieważ oba gazy można przechowywać w tym samym zbiorniku. Jeśli wodór jest mieszany z innymi paliwami, to zwykle musi być przechowywany oddzielnie i mieszany w stanie gazowym bezpośrednio przed zapłonem. Takie rozwiązanie jest niepraktyczne, aby stosować wodór w połączeniu z innymi paliwami, które również wymagają nieporęcznych systemów magazynowania, np. takich jak propan¹².

Wodór można stosować w połączeniu z ciekłymi paliwami takimi, jak benzyna, alkohol lub olej napędowy pod warunkiem, że są przechowywane oddzielnie.

Wodór nie może być stosowany bezpośrednio z olejem napędowym (silnik o zapłonie samoczynnym), ponieważ temperatura samozapłonu wodoru jest zbyt wysoka (dotyczy to również gazu ziemnego). W ten sposób silniki o zapłonie samoczynnym (silniki diesla) muszą być wyposażone w świece zapłonowe lub należy użyć małej ilości oleju napędowego potrzebnej do zapalenia gazu (tzw. zapłon pilotujący). Chociaż opracowano techniki zapłonu pilotującego do użytku z gazem ziemnym, technologia ta nie jest obecnie wykorzystywana.

W przypadku silników zasilanych węglowodorami, praca na ubogiej mieszance prowadzi również do obniżenia emisji tlenku węgla i niespalonych węglowodorów. Ponieważ dostępne jest więcej tlenu niż potrzeba do spalania paliwa, nadmiar tlenu utlenia więcej tlenku węgla. Nadmiar tlenu pomaga również w spalaniu zupełnym, zmniejszając ilość niespalonych węglowodorów.

Ze względu na zagrożenia bezpieczeństwa technologii wodorowych, w tym przypadku zdaniem autorów raportu jest odpowiednie przeprowadzenie badań nad zaprojektowaniem układu spalania wodoru z uwzględnieniem emisji substancji szkodliwych, powinno być to

^d Zdaniem autorów raportu.

przedmiotem prac rozwojowych. Odniesieniem może tutaj być historia rozwoju wprowadzania technologii LPG^e oraz związane z tym wyzwania.

Jak już wspomniano, adaptacja istniejących rozwiązań technicznych zasilania silników spalinowych do rozwiązań wykorzystujących czysty wodór, jak i mieszaninę wodoru z innymi paliwami, powinna uwzględniać szereg kluczowe wyzwania, m.in.¹¹:

- układy dolotowe wyposażone w turbosprężarki są optymalizowane do pracy w bardzo wąskim zakresie parametrów eksploatacyjnych, jednak użycie wodoru wymaga stosowania mieszanin o małej zawartości wodoru. Właściwości paliwa wodorowego wymagają znacznie wyższego zapotrzebowania na moc sprężarki,
- energię w recyrkulacji spalin (EGR) można odzyskać jako moc i ciepło, jednak spaliny są relatywnie o niskiej temperaturze. Wymaga to większej ilości spalin, aby rozcieńczyć i kontrolować prędkość płomienia wodoru w cylindrze,
- silniki spalinowe działają dobrze, jeśli są zasilane 100% gazem ziemnym lub mieszaniną gazu ziemnego i wodoru, ale w przypadku czystego wodoru, moc silnika jest mocno ograniczona. Wodór jest wysoce palny i wymaga większej pracy sprężania. Istnieje również ryzyko zapłonu w układzie wydechowym a nie w komorze spalania silnika (tzw. Backfire),
- wtrysk bezpośredni wodoru może poprawić wydajność i moc wyjściową, jednak wiąże się to z wyższymi kosztami i wyższą emisją NOx z silnika,
- stosunek powietrza do paliwa musi być właściwy, tak aby osiągnąć optymalną wydajność silnika.

Ze względu na diametralną zmianę własności termofizycznych stosowanego paliwa, dodatkowych badań wymaga optymalizacja doboru cyklu termodynamicznego, który zostanie zastosowany w silnikach z wewnętrzną komorą spalania.

Ogniwo paliwowe działa w oparciu o stały elektrolit przekształcając energię chemiczną wodoru w energię elektryczną. Produktem ubocznym reakcji elektrochemicznej jest woda i energia cieplna. Ogniwa paliwowe są w stanie generować energię elektryczną uwalniając nietoksyczne gazy do atmosfery. Wytwarzanie energii w ogniwie paliwowym odbywa się z ograniczeniem negatywnych zjawisk wynikających z braku części ruchomych (jak ma to miejsce w przypadku silników czy turbin). Ogniwa paliwowe mogą być wykorzystywane jako alternatywne źródło energii do układów napędowych, na przykład ogniwa typu PEMFC^f, zastępują m.in. silniki spalinowe lub akumulatory stosowane dotychczas w przenośnych agregatach prądotwórczych¹³.

Chociaż samochody napędzane ogniwami paliwowymi pozostają obecnie w niższej fazie rozwoju technologii i rynku, niż pojazdy bezpośrednio zasilane energią elektryczną, powoli nadrabiają zaległości. Szacuje się, że motoryzacyjny układ napędowy przyszłości będzie prawdopodobnie mieszanką różnych rozwiązań, będących wynikiem rachunku ekonomicznego z uwzględnieniem ładowania, tankowania pojazdów (czas i dostępność stacji, punktów tankowania), bezpieczeństwa i zasięgu (pojemność akumulatorów, zbiorników). Obecne przewagi samochodów napędzanych ogniwami paliwowymi to większy zasięg i krótszy czas tankowania w odniesieniu do samochodów zasilanych z akumulatorów. Zaletą aut elektrycznych jest wciąż niższa cena zakupu w odniesieniu do aut zasilanych wodorem (elektryczna Toyota BZ4x Exclusive - 274.900 PLN v/s "wodorowa" Toyota Mirai 2 - 323.900 PLN) i bardziej rozwinięta sieć ładowarek samochodowych.

^e LPG – liquefied petroleum gas, ciekły gaz (gazol) – produkt rafinacji ropy naftowej

^f PEMFC – Proton-exchange membrane fuel cells, Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów.

Samochody napędzane ogniwami paliwowymi drugiej generacji, które są obecnie wprowadzane na rynek przez Hyundai, Toyotę i innych producentów samochodów, mogą przejechać do 700 kilometrów na jednym zbiorniku, którego uzupełnienie zajmuje tylko około kilku minut. Wadą jest jednak to, że samochody te nadal kosztują około 70 000 euro, co czyni je niedostępnymi dla szerszej rzeszy użytkowników.

Zbadanie dostępności materiałów (np. litu) do zastosowań w małych pojazdach oraz np. ogniw sodowo-jonowych wymaga nakładów finansowych, zarówno na ocenę rozwiązania, które będzie bardziej opłacalne i w jakiej skali oraz strategicznego podejścia do zabezpieczenia danego surowca.

Podsumowując, wykorzystanie wodoru w obszarze technologii zasilania silników spalinowych stoi pod dużym znakiem zapytania. Technologie te są w bardzo wczesnym stadium badań i rozwoju, który to stan nie gwarantuje zakończenia tych prac sukcesem. Dlatego też właściwe wydaje się oparcie strategii rozwoju technologii wodorowych na dopuszczeniu alternatywnych rozwiązań. W procesie tym należy zwrócić szczególną uwagę na żywotność urządzeń bazujących na tych rozwiązaniach oraz wpływ produktów spalania na środowisko naturalne (np. emisja NO_x).

Oprócz zasilania wszelkiego rodzaju środków lokomocji, ogniwa paliwowe mogą być wykorzystywane również na wiele innych sposobów – od zastosowań stacjonarnych, które wytwarzają energię elektryczną i ciepło (tzw. kogeneracja energii), po przenośne rozwiązania do ładowania elektroniki, a nawet do zastosowań wojskowych. W zastosowaniach stacjonarnych ogniw paliwowych, ogniwa są zwykle podłączane do sieci energetycznej lub instalowane w określonym miejscu jako niezależne od sieci generatory energii elektrycznej lub/i ciepła. Azja i Stany Zjednoczone są obecnie liderami w tej dziedzinie. Ogniwa paliwowe mogą również generować energię do celów mieszkalnych lub przemysłowych¹².

W kontekście efektywności energetycznej „kogeneracja energii elektrycznej i ciepła” (CHP⁹,) stanowi niezawodny sposób czerpania korzyści z obu rodzajów energii: elektrycznej i termicznej. Wśród różnych technologii zgodnych z systemami kogeneracyjnymi CHP ogniwa paliwowe zastosowano w krajach takich jak Japonia jako łatwy sposób wytwarzania energii lokalnie i blisko punktu poboru. Fakt, że w ogniwach paliwowych energia cieplna jest uwalniana podczas produkcji energii elektrycznej czyni je doskonałym rozwiązaniem kogeneracyjnym. Energia cieplna może być wykorzystana do ogrzewania przestrzeni bytowych czy wody użytkowej¹⁴.

Ciepło powstające w wyniku reakcji utleniania wodoru w ogniwach paliwowych jest ciepłem odpadowym. Jednak ze względu na wysokie temperatury, od 80°C (PEM) do nawet 1000°C (SOFC) muszą być one chłodzone. Ciecz chłodząca (woda, glikol itp.) poprzez system wymienników ciepła może ogrzewać wodę dla celów bytowych lub technicznych. Istnieją cztery, główne typy ogniw paliwowych wykorzystywanych w stacjonarnych rozwiązaniach kogeneracyjnych typu CHP, tj.¹⁵:

1. PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) – ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym,
2. MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem,
3. SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) – stałotlenkowe ogniwo paliwowe,
4. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – ogniwo paliwowe z membraną protonową,

⁹ CHP - Combined Heat and Power.

Podstawowe parametry powyższych rozwiązań zawiera poniższa tabela^{16,17}:

Tabela 2 Podstawowe parametry ogniw paliwowych¹⁷:

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
typ elektrolitu	jony H^+ , membrana polimerowa	jony H^+ (rozwiązania H_3PO_4)	jony $CO_3^{=}$ zwykle stopione euteryki $LiKACO_3$	$CO^{=}$, stabilizowana matryca ceramiczna z wolnymi jonami tlenkowymi
Paliwo	wodór	wodór	wodór, metanol, metan, biogaz, LPG	wodór, metanol, metan, biogaz, LPG
technologia	twarda membrana polimerowe	ciekły kwas fosforowy w matrycy z tlenku glinowo-litowego	roztwór węglanów litu, sodu i/lub potasu nasączony w matrycy ceramicznej	lita ceramika, cyrkon stabilizowany tlenkiem itru
konstrukcja	tworzywa sztuczne, metal, węgiel	węgiel, ceramika	metal, ceramika	ceramika, metal
źródło utleniacza	powietrze	powietrze	powietrze	powietrze
temperatura operacyjna	65-85°C (niskotemperaturowe)	150-200°C	600-700°C	700-1000°C
efektywność systemu jako %HHV ^h	25-35%	35-45%	40-50%	45-55%
Podstawowa wrażliwość na zanieczyszczenia	CO, S, NH_3	CO<1%, S	S	S

Jak można zauważyć z powyższego zestawienia najbardziej efektywnie energetycznie są rozwiązania wysokotemperaturowe, są też mniej wrażliwe na zanieczyszczenia tlenkiem węgla i amoniakiem. Zastosowanie ogniw wysokotemperaturowych to obecnie kierunek intensywnego rozwoju technologicznego, jednakże wiąże się ono z większym zakresem ryzyk związanych z bezpieczeństwem w porównaniu z rozwiązaniami niskotemperaturowymi.

Tabela 3 zwiera porównanie różnych typów ogniw paliwowych oraz ich użyteczności w technologii CHP:

^h HHV – z ang. Higher Heating Value.

Tabela 3 Porównanie technologii ogniwi paliwowych ¹⁵.

Typ ogniwa paliwowego	Obszary zastosowania	Korzyści	Ograniczenia
AFC	przemysł obronny, przemysł kosmiczny,	szybsza reakcja katody w elektrolizie alkalicznym prowadzi do wysokiej wydajności, tanie komponenty,	wrażliwe na CO ₂ w paliwie oraz powietrzu, konieczność właściwego postępowania z elektrolitem,
PAFC	zasilanie pomocnicze, zakłady energetyczne, rozproszone wytwarzanie energii,	zwiększona tolerancja na zanieczyszczenie paliwa, wysoka temperatura ciepła odpadowego,	wysoka cena katalizatora (platyna), czas rozruchu, niska moc oraz niskie wartości natężenia prądu,
PEMFC	zasilanie awaryjne, zasilanie przenośne, rozproszone wytwarzanie energii, transport, pojazdy specjalne,	stały elektrolit zmniejsza problemy korozyjne oraz problemy obsługowe, niska temperatura, szybki start,	drogie katalizatory, czułe na zanieczyszczenia w paliwie, ciepło odpadowe o niskiej temperaturze,
MCFC	zasilanie pomocnicze, elektrownie i przesył, rozproszone wytwarzanie energii,	wysoka sprawność, możliwość stosowania różnych paliw, możliwość stosowania różnych katalizatorów, odpowiednie do rozwiązań kogeneracyjnych	korozja wysokotemperaturowa awarie poszczególnych ogniwi, długi czas rozruchu, mała gęstość mocy,
SOFC	zasilanie dodatkowe, elektrownie i przesył, rozproszone wytwarzanie energii,	wysoka sprawność, możliwość stosowania różnych paliw, możliwość stosowania różnych katalizatorów, stały elektrolit, odpowiednie do rozwiązań kogeneracyjnych	korozja wysokotemperaturowa oraz awarie poszczególnych ogniwi, długi czas rozruchu,

Bardzo ważnym aspektem wykorzystania ogniwi paliwowych w stacjonarnych rozwiązaniach kogeneracyjnych jest ich emisyjność. Oczywiście jest ona znacznie niższa niż przy rozwiązaniach wykorzystujących paliwa tradycyjne bez udziału wodoru, jednakże należy podkreślić, że zjawisko emisyjności, powinno być brane pod uwagę w analizach bezpieczeństwa wodorowego, również w tym przypadku. Tabela 4 zawiera zestawienie emisyjności głównych rozwiązań technologii ogniwi paliwowych.

Tabela 4 Poziom emisyjności głównych rozwiązań technologii ogniwi paliwowych w układach kogeneracyjnych¹⁸.

Rodzaj emisji/typ ogniwa paliwowego	PEMFC	SOFC	MCFC	PAFC
Moc nominalna (kW)	0,7	1,5	300	400
NO _x (lb ⁱ /MWh)	nieistotny	nieistotny	0,01	0,01

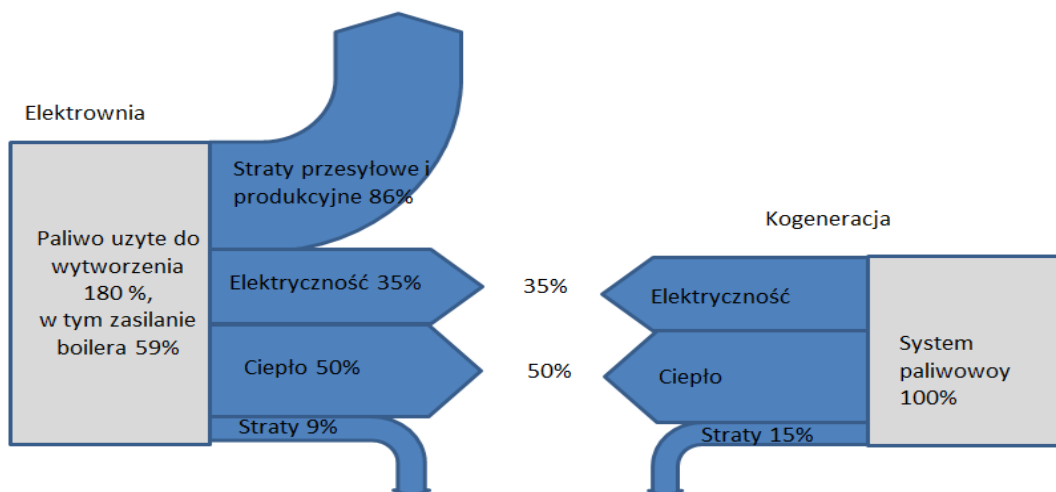
ⁱ Lb- funt, jednostka masy, 1 kilogram = 2,20462 funta

Rodzaj emisji/typ ogniwa paliwowego	PEMFC	SOFC	MCFC	PAFC
SO _x (lb/MWh)	nieistotny	nieistotny	0,0001	nieistotny
CO (lb/MWh)	nieistotny	nieistotny	nieistotny	0,02
VOC (lb/MWh)	nieistotny	nieistotny	nieistotny	0,02
CO ₂ (lb/MWh)	1 131	734	980	1 049
CO ₂ z odzyskiem ciepła (lb/MWh)	415	555	520-680	495

Korzyści wynikające ze stosowania rozwiązań kogeneracyjnych:

- zmniejszenie kosztów związanych z wytworzeniem lub zarządzaniem energią,
- poprawa śladu węglowego,
- elastyczność działania pomagająca zarządzać popytem i podażą energii,
- poprawa odporności na awarie związane z systemowym dostarczaniem energii,
- zabezpieczenie przed niekontrolowanymi zewnętrznymi czynnikami energetycznymi,
- kogeneracja ciepła i energii elektrycznej z jednego wsadu paliwa.

Na rysunku 2 przedstawiono przykład porównanie efektywności standardowego wytwarzania energii z kogeneracją.



Rysunek 2. Wykres Sankey'a porównanie efektywności standardowego wytwarzania energii z kogeneracją¹⁹

Kogeneracja wodorowa, to wykorzystywanie wodoru ze źródeł odnawialnych w procesie produkcji energii elektrycznej i energii cieplnej w zastępstwie wysokoemisyjnych paliw kopalnych. Możemy rozpatrywać następujące obszary kogeneracji²:

- energetyka:
 - gazowa średniej mocy: wodór dla mocy szczytowych,

- gazowa - układy kombinowane: wodór domieszkowy, paliwo syntetyczne, głównie po 2040 r.,
- ogniwa paliwowe, w tym baterie ogniw paliwowych,
- układy hybrydowe z turbiną gazową sprzężoną z ogniwem paliwowym,
- ciepłownictwo:
 - zastąpienie kotłów na paliwo stałe, kotłami wodorowymi,
 - wykorzystanie wodoru jako paliwa domieszkowego,
- energetyka jądrowa,
- mała skala, np. indywidualne wykorzystanie wodoru w mieszkalnictwie do wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej.

Jednym z głównych zagadnień związanych z rozwojem kogeneracji energii elektrycznej i ciepła są wyzwania związane z dystrybucją energii ciepłej na większe odległości. Z uwagi na ten fakt system ciepłowniczy i energetyczny musi być zbudowany w pobliżu miejsca, w którym jest przewidziany odbiór energii, a to wiąże się z dodatkowymi kosztami inwestycyjnymi. Układ skojarzonego wytwarzania ciepła i energii elektrycznej z ogniwami paliwowymi stał się aktywnym kierunkiem badań, ponieważ rozwiązanie to zapewnia wysoką wydajność dla wielu rodzajów profili obciążenia, a także niską emisję. Połączone systemy ogrzewania i zasilania z ogniwami paliwowymi osiągają większą wydajność w porównaniu z innymi typowymi technologiami skojarzonego wytwarzania ciepła i energii elektrycznej na małą skalę przeznaczonych do użytku domowego¹³.

Podobnie jak w przypadku gospodarstw domowych na obszarach przemysłowych wymagających niższego zapotrzebowania na energię (zwykle poniżej 10 kW) można również wykorzystać kogenerację ciepła i energii elektrycznej w oparciu o ogniwa paliwowe. Jakość ciepła zależy od typu zastosowanego ogniwa paliwowego w systemie, co bezpośrednio wpływa na temperaturę pracy.

Kogeneracja według autorów raportu jest perspektywicznym kierunkiem rozwoju technologii wodorowych. Zaletą rozwiązań kogeneracyjnych jest wykorzystywanie zarówno energii elektrycznej, jak i energii ciepłej powstające w tym samym procesie. Zgodnie z Polską Strategią Wodorową do 2030 roku z perspektywą do 2040 roku należy ułatwić regulacyjnych dla nowych małych jednostek kogeneracji wykorzystujących wodór oraz promować legislacyjnie te rozwiązania. Rozwiązania takie mogą być szczególnie uzasadnione ekonomicznie dla samorządów w obszarze wykorzystania np. zagospodarowania odpadów.

4. ANALIZA PODSYSTEMÓW TECHNICZNYCH W PROCESIE PROJEKTOWYM DLA WODOROWEJ INŻYNIERII BEZPIECZEŃSTWA

Dla pojazdów napędzanych wodorem zarówno w przypadku stosowania wodorowych ogniw paliwowych jak i silników wewnętrznego spalania można rozpatrywać ich bezpieczeństwo z uwagi na własności palne wodoru oraz z uwagi na aspekty związane z instalacjami elektrycznymi²⁰.

Obecnie w pojazdach stosowane są instalacje elektryczne o standardzie napięcia poniżej 45 V, ponieważ napięcie powyżej 50 V może spowodować u człowieka zatrzymanie akcji serca. Jednak niektóre ogniwa paliwowe działają wytwarzając napięcie większe niż 350 V, co może być źródłem dodatkowego niebezpieczeństwa porażenia prądem. Większość pojazdów napędzanych ogniwami paliwowymi przechowuje i wykorzystuje nadmiarową energię elektryczną w układach baterii ogniw paliwowych lub superkondensatorów podobnie jak ma to miejsce w samochodach z napędem hybrydowym²¹.

Drugim aspektem związanym z bezpieczeństwem jest samo paliwo zasilające ogniwa paliwowe czy „konwencjonalne” silniki z wewnętrzną komorą spalania. Ogniwa paliwowe stosowane w pojazdach nie muszą być zasilane wodorem, a alternatywą mogą być paliwa takie, jak metanol, bioetanol czy biometan. Dodatkowo wodór stosowany do zasilania pojazdu niekoniecznie musi być przechowywany w pojeździe jako wodór. Postacie paliwa, takie jak alkohole, metan, propan, benzyna mogą być wykorzystane w instalacjach służących do wytworzenia gazowego wodoru przeznaczonych do zasilania urządzeń, maszyn, pojazdów, jednostek pływających, stosując reforming. Jednak większość z dostępnych obecnie technologii reformingu jest zbyt energochłonna i odbywa się w zbyt wysokiej temperaturze lub reaktor, w którym odbywa się reforming jest zbyt duży, aby można je było stosować w szczególności w samochodach osobowych. Z uwagi na to, że zastosowanie reformingu rozwiązuje większość problemów związanych z magazynowaniem wodoru, to takie rozwiązanie ma warty rozważenia potencjał^j, o ile zostanie rozwiązany problem technologii wychwytywania i wykorzystania CO₂, przy czym należy zaznaczyć, że technologie CCS nie rozwiążą tutaj problemu.

Oprócz normalnej eksploatacji na drogach publicznych, pojazdy napędzane ogniwami paliwowymi i wodorem trzeba parkować, tankować i serwisować. Z uwagi na to, że większość badań prowadzonych nad zastosowaniem wodoru w pojazdach jest realizowana na bardzo małej lub wręcz jednostkowej liczbie pojazdów, to infrastruktura przeznaczona do obsługi takich pojazdów jest również bardzo ograniczona, a co za tym idzie, bardzo łatwa do kontrolowania. Kiedy pojazdy napędzane wodorem staną się bardziej dostępne i popularne, będą wymagać lepszej i większej infrastruktury publicznej. Może to rodzić pewne obawy społeczne związane z bezpieczeństwem dotyczącym infrastruktury do tankowania i obsługi, jak i parkingami prywatnymi i publicznymi. Ważnym elementem zachowania bezpieczeństwa w tym obszarze jest zapewnienie wykwalifikowanej kadry dla obsługi stacji tankowania oraz obsługi serwisowe.

^j W niektórych przypadkach jest to wyłącznie rozważanie teoretyczne.

5. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z ODDZIAŁYWANIEM NA OTOCZENIE

Jako oddziaływanie na otoczenie rozwiązań związanych z wykorzystaniem wodoru można rozpatrzyć obszary związane ze środowiskiem naturalnym oraz szeroko pojętą infrastrukturą.

Wykorzystanie wodoru w transporcie oraz w technologiach kogeneracyjnych niesie za sobą ogólne ryzyka związane z wodorem, jego właściwościami oraz z technologiami jego wykorzystania.

Stosowanie ogniw paliwowych w transporcie nie niesie ze sobą znacznych, negatywnych efektów dla środowiska naturalnego z punktu widzenia wykorzystania samego wodoru w ujęciu produktów ubocznych i jest rozpatrywane, jako właściwa alternatywa dla paliw kopalnych. Jednak technologie wykorzystujące wodór jako paliwo, w tym technologia ogniw paliwowych niosą za sobą ryzyka związane z właściwościami wodoru oraz przyjętymi rozwiązaniami technologicznymi. Obszar akumulatorów energii elektrycznej, wykorzystujący substancje niebezpieczne, takie jak kwasy, niosą za sobą dodatkowe ryzyko. Akumulatory muszą być zabezpieczone przed wyciekiem, a same baterie muszą być przebadane pod względem odporności na drgania oraz uszkodzenia mechaniczne.

W przypadku wycieku substancji z baterii należy zabezpieczyć brak dostępu osób postronnych oraz unieruchomić system, tj. odciąć źródło wodoru.

Poza powyższym, jak już wspomniano w niniejszym raporcie stosowanie ogniw paliwowych nie jest zupełnie bezemisyjne, gdyż w określonych warunkach emitują one szkodliwe substancje, takie jak NO_x , czy NH_3 . Dlatego też kwestie emisyjności rozwiązań technologii wodorowych nie powinny zdaniem autorów ograniczać się do metody powstawania samego wodoru jako paliwa, ale również do technologii jego wykorzystania.

Obszary konieczne do analizy, jako aspekty oddziaływania na otoczenie, to:

- właściwości samego wodoru oraz ryzyka z tym związane,
- technologie wodorowe (w tym cykl życia),
- emisje związane z technologią, w tym substancje szkodliwe, hałas,
- właściwości innych substancji wykorzystywanych w technologiach wodorowych oraz ryzyka z tym związane,
- wpływ technologii na zużycie wody oraz innych substancji i materiałów pochodzenia naturalnego,
- zagadnienia gospodarki odpadami.

Należy podkreślić, że wynikiem badania cyklu życia dla technologii ogniw paliwowych w układach kogeneracyjnych było określenie tych technologii, jako przyjaznych dla środowiska w porównaniu z innymi kotłami gazowymi i pompami ciepła w strategii uwzględniającej obniżenie emisji gazów cieplarnianych²².

6. METODY MINIMALIZOWANIA ZAGROŻEŃ ORAZ ICH SKUTKÓW.

Ze względu na właściwości wodoru, również w obszarze jego wykorzystania, bardzo istotne jest właściwe zaprojektowanie zabezpieczeń szeroko rozumianej infrastruktury służącej do wytwarzania, magazynowania, przesyłu, dystrybucji oraz wykorzystania wodoru.

Tworzenie się mieszaniny wodoru z powietrzem jest szczególnie niebezpieczne w obszarze zamkniętym lub półotwartym. Jedną z metod zapobiegania zagrożeniom w tym obszarze jest zapewnienie właściwej wentylacji. Na podstawie doświadczeń można stwierdzić, że w tym przypadku bardziej efektywny jest system rozproszony o mniejszej wydajności. Głównymi rozwiązaniami w tym zakresie jest wentylacja wymuszona (FV) oraz pasywny system autokatalityczny (PAR). System PAR jest to zwykle pionowy kanał przepływowy, zawierający kilka jednostek katalitycznych, które mogą mieć różną geometrię oraz skład materiałowy (np. płyty ze stali, pokryte platyną, lub palladem, anodowany tlenek glinu, aluminiowe cylindry ceramiczne). Wydajność systemu PAR jest utrzymywana za pomocą konwekcji naturalnej, gdy wodór przechodzi przez systemy PAR, zwykle od dołu w górę samoistna reakcja egzotermiczna powoduje podgrzanie powierzchni katalizatora, a następnie aktywuje konwekcję swobodną wewnątrz systemu PAR. Ostatecznie za pomocą autokatalitycznej reakcji rekombinacji, stężenie wodoru zmniejsza się do wartości niższej niż granica palności²³.

Właściwy system wentylacji może zapewnić skuteczne usuwanie wodoru z pomieszczenia lub rozcieńczyć poniżej granicy palności, a ponadto w połączeniu z PAR może zapobiegać powstawaniu mieszanek wybuchowych w strefie lokalizacji awarii.

W obszarze użytkowym wodoru, również niezwykle ważne jest odpowiednie rozmieszczenie oraz dobór czujników wykrywających wyciek wodoru. Aspekt ten ma przede wszystkim ogromne znaczenie z punktu bezpieczeństwa, ale również jest bardzo istotne z punktu widzenia korzyści ekonomicznych. Pożądane cechy optymalnego ze względów technicznych czujnika wodoru, to²⁴:

- dobra czułość (reagują na niskie stężenia H₂),
- szybka reakcja i obojętność w odniesieniu do reaktywności chemicznej z atmosferą,
- chemicznie selektywny, tzn. wykrywa H₂ w dowolnej mieszaninie gazów,
- odwracalna i szybka odpowiedź,
- wysoka czułość – czujniki powinny być w stanie wykryć śladowe ilości H₂,
- brak wrażliwości na zmiany temperatury i ciśnienia otoczenia,
- prosty w obsłudze, kompaktowy i tani.

Główne grupy metod pomiarowych dla czujników wykrywających wodór, to:

- **spektroskopia masowa** – zasada działania, jak konwencjonalny spektrometr masowy, skanując próbkę gazu w poszukiwaniu określonej wartości, zakres mas począwszy od 1 amu^k (atomowa jednostka masy), tą techniką można wykrywać wodór w mieszaninie gazów, jednak jego czas reakcji jest dość długi, ponieważ każdy cykl skanowania zajmuje około dziesięciu do piętnastu minut. Ograniczeniem

^k amu – z ang. atomic mass unit, atomowa jednostka masy.

jest też tutaj skomplikowany proces pobierania próbki, dlatego jest to metoda trudna w obsłudze i droga oraz rzadko wykorzystywana w przemyśle,

- **chromatografia gazowa** – zasada działania, polega na wyekstrahowaniu próbki H₂ z gazu, poprzez kolumnę separacyjną, wykrywając wodór za pomocą spektrometru masowego, jest to również metoda obciążona licznymi ograniczeniami,
- **czujniki cienkowarstwowe (thin film sensors)** – typ ten obejmuje szeroką gamę technologii czujników opartych na cienkiej warstwie palladu (Pd), czujniki te wykrywają wodór, monitorując zmiany mechaniczne, elektryczne lub właściwości optyczne cienkich warstw Pd. W przeciwieństwie do innych technologii, czujniki te są kompaktowe i szybko reagują na obecność wodoru, jednak są podatne na wpływ obecności innych gazów. Między innymi technologia ta obejmuje czujniki bazujące na technologii półprzewodnikowej oraz katalitycznej, najbardziej popularnych technologiach oferowanych obecnie przez rynek. Są to głównie czujniki wykorzystujące między innymi następujące rozwiązania:
 - urządzenia półprzewodnikowe z tlenkiem metalu - w urządzeniach tych tranzystory polowe (FET¹), absorbują wodór na powierzchni palladu, tworząc dipole na powierzchni tlenku metalu, co zmienia charakterystykę elektryczną tego urządzenia,
 - chemirezystory – opór elektryczny palladu zmienia się w przypadku obecności wodoru,
 - czujniki piroelektryczne – materiały piroelektryczne polaryzują w zależności od zmiany temperatury, w tych urządzeniach nakłada się cienką warstwę palladu, który w przypadku pojawienia się wodoru adsorbuje go. Podczas tego procesu pojawia się ciepło adsorpcji, które wpływa na polaryzację materiału piroelektrycznego,
 - czujniki piezoelektryczne – częstotliwość drgań jest zależna między innymi od masy, w przypadku pokrycia materiału piezoelektrycznego palladem podczas obecności wodoru, jest on adsorbowany powodując zmianę masy a co za tym idzie zmianę częstotliwości,
 - czujniki wykorzystujące powierzchniową falę akustyczną - zaadsorbowany wodór na cienkiej warstwie palladu zaburza powierzchniową falę akustyczną na podłożu piezoelektrycznym,
 - czujniki światłowodowe – włókna światłowodowe pokryte są cienką warstwą palladu, adsorpcja wodoru przez pallad zmienia własności optyczne włókien (absorbancja, współczynnik odbicia, luminancja lub rozpraszanie światła),
 - czujniki katalityczne – zasada działania polega na spalaniu wodoru po kontakcie z detektorem, którego wynikiem jest zmiana jego temperatury, a co za tym idzie rezystancji^m.

Jako najwłaściwsze dla rozwiązań detekcji wodoru, ze względu na swoją trwałość i reaktywność uważa się obecnie technologie czujników katalitycznych²⁵.

Na szczególną uwagę w obszarze strategii bezpieczeństwa wodorowego należy zwrócić na dostępności materiałów do produkcji czujników do wykrywania wodoru. Pallad jest jednym z najtrudniej dostępnych pierwiastków chemicznych, jego cena jest regulowana przez popyt, a jest to obok platyny (która również zajmuje ważne miejsce w produkcji tych czujników) najczęściej wykorzystywany pierwiastek w nowoczesnych technologiach.

¹ FET – z ang. Field Effect Transistors.

^m <https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/electrochemical-type.html>.

Zdaniem autorów raportu dostępność i cena tego pierwiastka chemicznego są istotne w planowaniu strategii związanej z bezpieczeństwem wodorowym.

Ważnym aspektem w obszarach wykorzystania wodoru jest bezpieczeństwo systemów napędowych dla pojazdów drogowych z wykorzystaniem technologii ogniw paliwowych zasilanych wodorem. Zwykle pojazd taki posiada szereg czujników monitorujących pracę systemów, modułów stanowiących potencjalne zagrożenie (sytuacja niebezpieczna) w przypadku awarii lub uszkodzenia, np. system przechowywania i przesyłu wodoru. Obecnie na rynku oferowana jest szeroka gama czujników wykorzystywanych w rozwiązaniach z ogniwem paliwowym, np. oparty na tlenku metalu oraz zjawisku przewodności cieplnej, bazujący na wykrywaniu gazów o różnej redundancji²⁶. Czujniki powinny mieć oznaczenie ATEX, jeżeli instaluje się je w strefie zagrożenia wybuchem definiowanym przez Dyrektywę 214/34/UE.

Oprócz wykrywania wodoru w obszarze technologii ogniw paliwowych jest wykrywanie zanieczyszczeń w paliwie wodorowym.

W obszarze norm ISO 14687:2019 – „Jakość paliwa wodorowego, specyfikacja produktu” oraz PN-EN 17124:2019-01 „Paliwo wodorowe -- Specyfikacja produktu i zapewnienie jakości -- Zastosowania polimerowych ogniw paliwowych (PEM) dla pojazdów drogowych” ważnym aspektem jest monitorowanie jakości paliwa, jako wodoru, można to osiągnąć stosując następujące typy detektorów chemicznych, których zasada działania oparta jest na definiowaniu odpowiedniego mechanizmu interakcji zanieczyszczeń z elementem czujnika, w celu wytworzenia sygnału elektrycznego, czujniki elektrochemiczne, czujniki wilgoci oparte na pięciotlenku fosforu, czujnik wilgoci oparte na tlenku aluminium, higrometry, czujniki powierzchniowej fali akustycznej, czujniki chemiczno-optyczne²⁷.

Zgodnie z wytycznymi ONZ „Global Technical Regulation on Hydrogen and Fuel Cell Vehicles” (GTR) pojazdy takie powinny również być zabezpieczone w przypadku kolizji, lub wypadku drogowego. Z racji tego, że organizacja ta dopuszcza zastępcze użycie helu, jako zamiennika wodoru w testach fizycznych typu *crash*ⁿ, czujniki powinny również odczytywać właściwe poziomy stężenia obu związków. W wyniku przeprowadzonych testów, uznano, że detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD) oferował najlepsze możliwości spełnienia wymogów dotyczących weryfikacji zgodności w zakresie bezpieczeństwa wodoru zgodnie z GTR²⁸. Przeprowadzenie testów typu *crash* z rozmieszczeniem czujników TCD pozwala na przewidywanie i zapobieganie potencjalnym zdarzeniom krytycznym.

ⁿ Testy typu crash – fizyczne testy zniszczeniowe.

7. ANALIZA JAKOŚCIOWA W PROCESIE PROJEKTOWYM DLA WODOROWEJ INŻYNIERII BEZPIECZEŃSTWA.

Zagadnienia analizy jakościowej bezpieczeństwa w obszarze wykorzystania wodoru do zasilania ogniw paliwowych oraz systemów kogeneracji wiąże się ściśle z wyznaczeniem zagrożeń związanych z tymi technologiami. W poniższej tabeli przedstawiono przykładową listę części procesu wodorowego, czynności serwisowych i konserwacyjnych do procedury HAZOP. W tabeli 5 przedstawiono przykład listy HAZOP dla czynności serwisowych i konserwacyjnych dla środka transportu.

Tabela 5 Listy części procesu technologii wodorowych, czynności serwisowych i konserwacyjnych do procedury HAZOP²⁹.

Urządzenia oraz części związane z wodorem	Stan pracy – stan i utrzymanie
Zbiorniki z wodorem szt. 2	Odprowadzenie wodoru z całego systemu
Zawór ręczny szt. 2	Odprowadzenie wodoru z całego systemu paliwowego
Zawór bezpieczeństwa, ciśnieniowy szt. 2	Przechowywanie niezdatnych pojazdów
Zawory spustowe szt. 2	Tryby serwisowe systemu paliwowego
Regulator systemu paliwowego	Tryby serwisowe systemu pozapaliwowego
Regulator dopływu wodoru	
Układy wentylacji wodoru	
Automatyczny zawór odcinający	
Wysokociśnieniowy układ odprowadzania wodoru	

Powyższe dane dotyczą procesu przeglądu serwisowego auta wodorowego, takie prace zwykle odbywają się w zamkniętych pomieszczeniach, co generuje dodatkowe wymogi bezpieczeństwa, w tym dotyczące szczelności układu wentylacji pomieszczenia.

Wyniki modelowania CFD^o wskazują na to z całą pewnością przypadkach, gdy wyciek występuje z dala od bezpośredniej wentylacji, nawet spełniającej wymogi normatywne może nie efektywnie odprowadzać zgromadzony wodór. Jednakże, gdy wyciek znajdował się na ścieżce przepływu powietrza z układu wentylacji, zaobserwowano zadowalające odprowadzenie wodoru z pomieszczenia. Ze względu na zmianę podstawowych właściwości paliwa stosowanego w rozwiązaniach wykorzystujących wodór konieczne jest uzyskanie właściwych warunków technicznych przy dopuszczeniu pomieszczenia do serwisowania tego typu pojazdów³⁰.

Przykładem kolejnego obszaru wykorzystującego zabezpieczenia, jest analiza jakościowa układu kogeneracyjnego dla stałotlenkowego ogniwa paliwowego zasilanego gazem ziemnym z wbudowanym systemem reformingu, typu SOFC^p opracowanego przez Siemens oraz Politechnikę Turyńską²⁸. Jednostka SOFC zawiera: 7 detektorów gazów palnych (wzorcowane w terenie na dolną granicę wybuchowości metanu), jeden czujnik temperatury (alarm niskiej temperatury przy 60°C; alarm wysokiej temperatury przy 71°C) oraz 2 czujniki dymu. Najwyższy poziom alarmu każdego z nich może aktywować warunek SST zatrzymanie systemu. Urządzenia te są również w stanie wykryć wodór.

^o CFD – z ang. Computational Fluid Dynamics, obliczeniowa dynamika płynów.

^p SOFC – z ang. Solid Oxide Fuel Cell, stałotlenkowe ogniwo paliwowe.

Ważnym obszarem w zapobieganiu zdarzeniom awaryjnym jest również prowadzenie szkoleń dla obsługi urządzeń. Autorzy wskazują jednocześnie, że przepisy międzynarodowe w tym zakresie np. ISO TC 197 nie mają jeszcze odzwierciedlenia w przepisach lokalnych, z czym mamy do czynienia w polskim otoczeniu legislacyjnym, jednakże jednostki notyfikowane^q podpierają się normami międzynarodowymi w procesie notyfikacji projektów wodorowych.

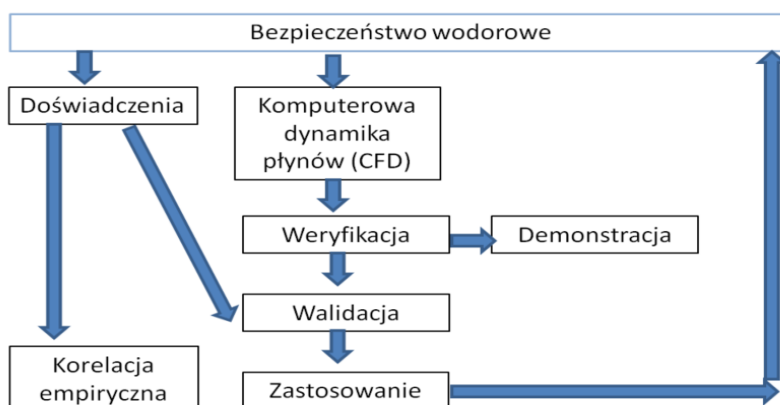
Analizę HAZOP przeprowadzono dla stanu pracy oraz dla stanów dynamicznych rozruchu oraz zatrzymania systemu. Jest to powszechna praktyka w tego typu analizach.

Podsumowując, jak widać z przytoczonych przykładów, niezwykle istotne jest przeprowadzenie analizy jakościowej w ujęciu procedur bezpieczeństwa. Odpowiedzenie na pytanie, co może się wydarzyć i z jakim prawdopodobieństwem jest wyznacznikiem polityki bezpieczeństwa rozpatrywanej technologii, jak i szeroko pojętej strategii bezpieczeństwa wodorowego.

8. TECHNIKI INŻYNIERSKIE: SCENARIUSZE KRYZYSOWE (W UJĘCIU JAKOŚCIOWYM I ILOŚCIOWYM)

Techniki inżynierskie związane z analizami bezpieczeństwa w tym scenariuszami kryzysowymi w obszarze wodorowym, możemy podzielić na analityczne i numeryczne z wykorzystaniem komputerowej dynamiki płynów CFD.

Sam dobór scenariuszy kryzysowych dla danego urządzenia/procesu wymaga zebrania jak najdokładniejszych danych, tak, aby móc przewidzieć większość zdarzeń mogących skutkować negatywnym wpływem na otoczenie. Na rysunku 3 przedstawiono diagram wykorzystania technologii numerycznych w procesie oceny ryzyka.



Rysunek 3. Diagram wykorzystania technologii numerycznych w procesie oceny ryzyka, opracowano na podstawie³¹.

^q Jednostki notyfikowane, to inaczej jednostki oceniające zgodność, które wykonują czynności z zakresu oceny zgodności w tym wzorcowanie, badanie, certyfikację i inspekcję. Źródło: <https://www.gov.pl/web/gios/jednostki-notyfikowane>

Jeżeli chodzi o aspekty technik numerycznych dotyczących modelowania dyspersji^r gazowego wodoru wskazano, że najważniejsze kierunki rozwoju technik numerycznych oraz doświadczalnych to ^{32,33,31}

- symulacja CFD/walidacja zdarzeń w rzeczywistych, w złożonych konfiguracjach takich, jak bariery, przeszkody, strefy o długim czasie retencji gazu, wpływu strumieniowego itp.,
- dyspersja wodoru w zamkniętych pomieszczeniach z wentylacją o charakterze naturalnym lub wymuszonym (wpływ masowego natężenia i kierunku przepływu; lokalizacja, liczba, kształt i powierzchnia otworów wentylacyjnych; wiatr itp.),
- walidacja teorii dysz, zwłaszcza o małej średnicy poniżej 1 mm, gdy wpływ strat ciśnienia jest znaczny,
- wpływ wiatru na emisje zewnętrzne na terenach o złożonym kształcie, na przykład ulic miejskich,
- efekty przypowierzchniowe podczas uwalniania wodoru w zależności od ciśnienia uwalniania, wielkości otworu i bliskość powierzchni (zarówno poziomej, jak i pionowej),
- rozkład stężenia wodoru w płaskich strumieniach pochodzących z pęknięć,
- interakcja strug pochodzących z wielu dysz,
- uwzględnienie zachowania wodoru przy wysokich ciśnieniach,
- możliwość wystąpienia samozapłonu podczas wypływu sprężonego wodoru ze zbiornika do atmosfery.

W przypadku modelowania ciekłego wodoru najważniejsze kierunki to:

- fizyczne właściwości ciekłego wodoru (właściwości H₂ - ale także O₂, N₂, H₂O - blisko stanu nasycenia, odbiegające znacznie od wartości wyliczanych z równania stanu gazu doskonałego dla niskich temperatur),
- wpływ wilgotności i temperatury otaczającego powietrza na parametry wypływu cieczy (LH₂),
- wpływ sił wycisku i wiatru zewnętrznego na wyciek,
- dysze z przepływem dwufazowym tj. mieszanina gazu oraz cieczy.

^r Dyspersja - miara zróżnicowania elementów populacji statystycznej

9. PODSUMOWANIE

Wykorzystanie wodoru jako nośnika energii jest obecnie coraz szerzej rozpatrywane z punktu widzenia konieczności obniżenia emisyjności jej źródeł. Wykorzystanie wodoru w niektórych gałęziach przemysłu posiada wieloletnią historię i dlatego też bezpieczeństwo w tym obszarze jest tam dobrze rozpoznane. Jednakże obecnie, wodór jako pożądane, alternatywne źródło energii jest rozpatrywany w coraz to nowych obszarach przemysłowych oraz detalicznych. Brak doświadczenia użytkowników związanego z wykorzystaniem wodoru wymaga zatem dokładnego opracowania legislacyjnego oraz wskazania dobrych praktyk inżynierskich w tym obszarze. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj wykorzystanie wodoru w transporcie indywidualnym oraz publicznym, gdyż wiąże się ono z użytkowaniem technologii wodorowych przez osoby, które nie muszą mieć przygotowania w zakresie bezpieczeństwa technologii wodorowych. Niezwykle istotne są tutaj wszelkiego rodzaju instrukcje dotyczące bezpiecznej eksploatacji technologii wodorowych.

Spółeczna polityka informacyjna jest również ważna, ponieważ może ona ułatwić rozwój technologii wodorowych w transporcie i układach kogeneracyjnych przeznaczonych do małoskalowego, rozproszonego wykorzystania.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Chmielniak T., „Wodór w energetyce”, *Magazyn Polskiej Akademii Nauk*, nr 1/65, DOI, 10.24425/academiaPAN.2021.136851, 2021.
- ² Chmielniak T., et al., „Potencjał zastosowania wodoru w polskim systemie energetycznym,” w *XXXIV Konferencja z cyklu: Zagadnienia Surowców Energetycznych i Energii w Gospodarce Krajowej*, Zakopane, 2021.
- ³ Joshi M. et al., „Hydrogen 101: Frequently Asked Questions About Hydrogen for Decarbonization”, The National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA, 2022.
- ⁴ „Safety issues regarding fuel cell vehicles and hydrogen fuelled vehicles,” The Internal Consortium for Fire, Safety, Health & The Environment, Washington, 2003.
- ⁵ „Safety of Mobile Hydrogen and Fuel Cell Technology Applications,” California Energy Commission, 2019
- ⁶ Zespół Lepiej, „Czy samochody na wodór to przyszłość?” Tauron, 23-07-2021, <https://lepiej.tauron.pl/zielona-energia/czy-samochody-na-wodor-to-przyszlosc/>, dostęp: 25.03.2023, archiwum: <http://archive.today/iJPJ0> .
- ⁷ Fürst S. et al., „Safety of hydrogen-fuelled motor vehicles with IC engines”, dostęp: 15-04-2023, <https://h2tools.org/sites/default/files/2019-09/310002.pdf> z dnia 28-04-2023.
- ⁸ Nebergall J., „Hydrogen internal combustion engines and hydrogen fuel cells”, *Hydrogen Engine Business*, 27-01-2022. <https://www.cummins.com/news/2022/01/27/hydrogen-internal-combustion-engines-and-hydrogen-fuel-cells>, dostęp: 17-04-2023.
- ⁹ Teoh Y.H., et al., „A review on production and implementation of hydrogen as a green fuel in”, *Fuel*, tom 333, nr 2, str. 126525, 2023.
- ¹⁰ Nebergall J., „Benefits of hydrogen engines in transportation”, *Hydrogen Engine Business*, 09-10-2022. <https://www.cummins.com/news/2022/09/09/benefits-hydrogen-engines-transportation> . dostęp: 17-04-2023.
- ¹¹ Emmeline Kao, „Flexible Natural Gas/Hydrogen Combined Heat and Power System,” U.S. Department of Energy Industrial Efficiency and Decarbonization Office, 2022.
- ¹² Holmberg H., „Will hydrogen fuel cells power the future?”, Sandvik, 09-12-2019: <https://www.home.sandvik/en/stories/articles/2019/12/will-hydrogen-fuel-cells-power-the-future/>. dostęp: 17-04-2023.
- ¹³ Olabi A.G., et al., „Prospects of Fuel Cell Combined Heat and Power”, *Energies*, tom 13, nr 16, 2020.

-
- ¹⁴ López V.S. et al., „Combined heat and power using high-temperature proton exchange membrane fuel cells for housing facilities”, w *26th IEEE International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation (ETFA)*, Vasteras, Sweden, 2021.
- ¹⁵ U.S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership “Catalog of CHP Technologies, Section 6. Technology Characterisation – Fuel cells”, str.1-2,
- ¹⁶ Markowski J. et al., Potencjał Ogniw Paliwowych jako źródło napędu środków transportu, *Journal of Polish CIMEEAC, Politechnika Gdańska*.
- ¹⁷ U.S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership “Catalog of CHP Technologies, Section 6. Technology Characterisation – Fuel cells”, str.11.
- ¹⁸ U.S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership “Catalog of CHP Technologies, Section 6. Technology Characterisation – Fuel cells”, str.19.
- ¹⁹ Olabi A.G., et al., „Prospects of Fuel Cell Combined Heat and Power,” *Energies*, tom 13, nr 16, 2020, str. 7.
- ²⁰ „Safety issues regarding fuel cell vehicles and hydrogen fueled vehicles”, The Internal Consortium for Fire, Safety, Health & The Environment, Washington, 2003.
- ²¹ The Internal Consortium for Fire, Safety, Health & The Environment, „Safety issues regarding fuel cell vehicles and hydrogen fueled vehicles,” Washington, 2003.
- ²² Osman, A. I., Mehta, N., M. Elgarahy, A., Hefny, M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. H., & Rooney, D. W. “Hydrogen production, storage, utilisation, and environmental impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters*”, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01322-8>.
- ²³ Ehrhart, B.D. et al., „Risk assessment and ventilation modeling for hydrogen releases in vehicle repair garages” Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2020.
- ²⁴ Jayaraman, R. “Thin film Hydrogen Sensors: a material processing approach. A thesis in Engineering Science and Mechanics”, The Pennsylvania State University, The Graduate School College of Engineering 2002, str. 2-4.
- ²⁵ Sener M., et al. AAO-assisted nanoporous platinum films for hydrogen sensor application, *catalysts* 2023, 13(3), 459; <https://doi.org/10.3390/catal13030459>, str. 2.
- ²⁶ Hubert T., et al., “Trends in gas sensor development for hydrogen safety”, https://h2tools.org/sites/default/files/2019-08/paper_205.pdf, str. 3.
- ²⁷ Arrhenius, K.; Bacquart, T.; Schröter, K.; Carré, M.; Gozlan, B.; Beurey, C.; Blondeel, C. Detection of Contaminants in Hydrogen Fuel for Fuel Cell Electrical Vehicles with Sensors—Available Technology, Testing Protocols, and Implementation Challenges. Processes. 20-10-2022. <https://doi.org/10.3390/pr10010020>, str.1-6.
- ²⁸ Cali, M. et al., „The EOS project: A SOFC pilot plant in Italy, Safety aspects,” Politechnika Turyńska, Siemens Technologies, Turyn.
- ²⁹ Ehrhart, B.D. et al., „ Risk Assessment and ventilation modelling for hydrogen release in vehicle repair garages”, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2020.

³⁰ Ehrhart, B.D. et al., „Risk Assessment and ventilation modelling for hydrogen release in vehicle repair garages”, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2020.

³¹ Baraldi D. et al., „Gap analysis of CFD modelling of accidental hydrogen release and combustion,” JRC European Commission Joint Research Centre, 2010.

³² P. Wolański, S. Wójcicki: “Investigation into the mechanism of the diffusion ignition of a combustible gas flowing into an oxidizing atmosphere”, Fourteenth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, 1973, str. 1217-1223.

³³ Wolański P.: “Forty years of investigation of diffusion ignition”, Proceedings of the Seventh International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Vol. I, (2008), str. 16-22.