



Łukasiewicz

Instytut Organizacji i Zarządzania
w Przemśle ORGMASZ



BEZPIECZEŃSTWO W TECHNOLOGIACH WODOROWYCH

III - INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA
TECHNOLOGII WODOROWYCH –
BEZPIECZEŃSTWO W OBSZARZE
OTRZYMYWANIA WODORU

BEZPIECZEŃSTWO W TECHNOLOGIACH WODOROWYCH
III
INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA TECHNOLOGII WODOROWYCH
– BEZPIECZEŃSTWO W OBSZARZE OTRZYMYWANIA 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	3
3. Definiowanie obszaru projektowego w wodorowej inżynierii bezpieczeństwa i jego elementów	8
3.1. Definiowanie obszaru projektowego dotyczącego bezpieczeństwa, w przypadku procesu produkcji wodoru podejście ogólne	11
3.2. Definiowanie obszaru projektowego dla elektrolizerów i ich stosów	14
3.3. Definiowanie obszaru projektowego dla reformingu parowego z uwzględnieniem procesu startu i zatrzymania procesu	15
4. Analiza podsystemów technicznych w procesie projektowym dla wodorowej inżynierii bezpieczeństwa	18
4.1. Zagadnienia związane z oddziaływaniem na otoczenie	18
4.2. Metody minimalizowania zagrożeń oraz ich skutków	19
5. Analiza jakościowa w procesie projektowym dla wodorowej inżynierii bezpieczeństwa	21
5.1. Zagadnienia dotyczące systemów technicznych	21
5.2. Zagadnienia związane z infrastrukturą i otoczeniem	22
6. Techniki inżynierskie, scenariusze kryzysowe	22
7. Podsumowanie	23
8. Bibliografia	25

1. WSTĘP – CEL OPRACOWANIA

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie zagadnień dotyczących bezpieczeństwa w obszarze wytwarzania wodoru związanych z metodami, które mogą mieć najbardziej istotne znaczenie w perspektywie do roku 2030.

Wytwarzanie wodoru jest (według danych z 2021 r.) realizowane głównie z wykorzystaniem gazu ziemnego – ok 47% światowej produkcji wodoru, 27% otrzymywane jest z wykorzystaniem węgla oraz 22%, jako produkt uboczny w procesach przetwórstwa ropy naftowej (znaczną część tego wodoru ponownie wykorzystywana w trakcie jej przetwórstwa). W procesie elektrolizy powstaje jedynie 4% światowej produkcji wodoru, przy czym, tylko 1/3 tego wodoru jest otrzymywana z zastosowaniem odnawialnych źródeł energii¹.

Planowany przyrost mocy wyprodukowanej przez elektrolizery, to 15,8 GW/rok (3,5 GW w 2021 r. - 19,3 GW w 2030 r.) w Europie oraz 53,3 GW dla światowej produkcji (8 GW w 2021 r. - 61,3 GW w 2030 r.)². Ze względu na wskazane w rozdziale drugim tendencje, przewidujemy silny nacisk na zwiększenie tempa przyrostu udziału elektrolizy w światowej produkcji wodoru. Według Polskiej Strategii Wodorowej do roku 2030 roku z perspektywą do 2040 roku³ przewiduje się, że sumaryczna moc zainstalowana z niskoemisyjnych źródeł i procesów (w tym w szczególności z instalacji elektrolizerów) do roku 2030 będzie wynosiła w naszym kraju 2 GW.

W Polsce wodór obecnie wytwarzany jest poprzez reforming parowy gazu ziemnego oraz w procesach rafineryjnych. Ze względu na rozmiar inwestycji i konieczność skalowania tych procesów, wskazuje na dalsze rozwijanie technologii reformingu parowego gazu ziemnego^a, ze względu na możliwość wykorzystania jej poza terenami przemysłowymi. Natomiast wykorzystanie elektrolizy do wytwarzania wodoru będzie stawiało wyzwania z zakresu bezpieczeństwa technologii, ze względu na niespotykaną wcześniej skalę jej stosowania.

Z tego względu w niniejszym raporcie opisano przede wszystkim zagadnienia związane z procesem elektrolizy i procesem reformingu parowego metanu (SMR^b).

2. ANALIZA OBOWIĄZUJĄCYCH PRZEPISÓW PRAWA, STANDARDÓW, WYTYCZNYCH ORAZ KRYTERIÓW OCENY

Na okres powstawania niniejszego raportu obszar gospodarki wodorowej nie jest w Polsce dostatecznie uregulowany prawnie. Ze względu na swój charakter, rozwiązania wodorowe w obszarze legislacji przenikają się wzajemnie od wytwarzania do wykorzystania wodoru. Na każdym etapie występuje bowiem przesył, czy magazynowanie wodoru⁴. Zastosowanie w obszarze gospodarki wodorowej mają zastosowanie zarówno akty prawne oraz wytyczne, jako źródła wiedzy technicznej. Dla każdej inwestycji wodorowej wydawane są indywidualne decyzje jednostek notyfikowanych^c, co do zakresu oraz właściwej

^a Pod warunkiem znalezienia uzasadnionych z ekonomicznego punktu widzenia metod wychwytu, składowania oraz wykorzystania CO₂ (Carbon Capture and Storage Carbon/Capture and Utilisation, CCS/CCU).

^b SMR – ang. Steam Methan Reframing, zwyczajowa nazwa procesu reformingu parowego gazu ziemnego.

^c Jednostka notyfikowana - jednostka oceniająca zgodność, zgłoszona do Komisji Europejskiej i umieszczona w wykazie jednostek notyfikowanych do konkretnych dyrektyw (Polski Komitet Normalizacyjny).

implementacji przepisów prawa. Główne normy prawne oraz wytyczne w obszarze wodorowym zestawiono w tabeli 1.

Ministerstwo Klimatu i Środowiska opublikowało 7.11.2022 r. rozporządzenie dotyczące stacji tankowania wodorem, jednak odwołuje się w nim do indywidualnych decyzji Urzędu Dozoru Technicznego (UDT) oraz Transportowego Dozoru Technicznego (TDT), a także do norm ISO (International Standard Organisation), a dokładnie ISO 19880-1 i PN-EN 17127. Rozporządzenie to określa szczegółowe wymagania techniczne dotyczące bezpiecznej eksploatacji, naprawy i modernizacji stacji wodoru. Określa ono:

- rodzaje badań technicznych stacji wodoru przeprowadzanych przez Urząd Dozoru Technicznego (UDT), i Transportowy Dozór Techniczny (TDT), oraz sposób i terminy ich przeprowadzania,
- dokumenty dołączane do wniosku o przeprowadzenie badań,
- wysokość opłat za:
 - wydanie przez Prezesa UDT i Dyrektora TDT opinii, o której mowa w art. 29b ust. 1 ustawy z dnia 11 stycznia, 2018 r. o elektromobilności i paliwach alternatywnych,
 - przeprowadzenie przez UDT i TDT badań technicznych, o których mowa w art. 29c ust. 1 ww. ustawy.

Tabela 1 Główne normy prawne oraz wytyczne stosowane oraz będące przedmiotem prac legislacyjnych w obszarze wodorowym, opracowanie na podstawie opracowanie na podstawie⁵

Ustawy	Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r., Prawo energetyczne
	Ustawa z dnia 11 stycznia 2018 r. o elektromobilności i paliwach alternatywnych
	Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii
	Ustawa z dnia 20 lipca 2017 roku, Prawo Wodne
	Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane
	Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska
	Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o ochronie przeciwpożarowej
	Ustawa z dnia 21 grudnia 2000 r. o dozorze technicznym
	Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych
	Umowa europejska ADR dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych, Genewa 30 września 1957 r. (Dz. U. z 2011 r. poz. 641)
	Ustawa o przewozie towarów niebezpiecznych z dnia 19 sierpnia 2011 r. Dz.U. 2011 Nr 227 poz. 1367
	Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o wyrobach budowlanych
Rozporządzenia	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2021/1119 z dnia 30 czerwca 2021 r. w sprawie ustanowienia ram na potrzeby osiągnięcia neutralności klimatycznej i zmiany rozporządzeń (WE) nr 401/2009 i (UE) 2018/1999
	Porozumienie sektorowego na rzecz rozwoju gospodarki wodorowej”, Polityka energetyczna Polski do 2040 r., Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na podstawie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/1999
	Rozporządzenie Numer 2022/2828 27/12/2022 Dziennik Ustaw, Nr 2022, 29/12/2022 Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 27 grudnia 2022 r. w sprawie metod badania jakości wodoru przez akredytowane laboratorium
	Rozporządzenie Numer 2022/2824 27/12/2022 Dziennik Ustaw, Nr 2022, 29/12/2022 Rozporządzenie Ministra Klimatu i

	Środowiska z dnia 27 grudnia 2022 r. w sprawie sposobu pobierania próbki wodoru przez akredytowane laboratorium
	Rozporządzenie Numer 2022/2793 23/12/2022 Dziennik Ustaw, Nr 2022, 28/12/2022 Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 23 grudnia 2022 r. w sprawie wymagań jakościowych dla wodoru
	Rozporządzenie Numer 2022/2158 7/10/2022 Dziennik Ustaw, Nr 2022, 21/10/2022 Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 7 października 2022 r. w sprawie szczegółowych wymagań technicznych dla stacji wodoru
	Rozporządzenie Numer 2021/2247 24/11/2021 Dziennik Ustaw, Nr 2021, 6/12/2021 Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 24 listopada 2021 r. w sprawie szczegółowych warunków udzielania pomocy publicznej na infrastrukturę do ładowania pojazdów elektrycznych i infrastrukturę do tankowania wodoru
	Rozporządzenie Numer 2020/1141 24/6/2020 Dziennik Ustaw, Nr 2020, 30/6/2020 Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 czerwca 2020 r. w sprawie zawartości biokomponentów powstałych w wyniku współuwodornienia
	Rozporządzenie Ministra Rozwoju i Technologii z dnia 17 grudnia 2021 r. w sprawie warunków technicznych dozoru technicznego dla niektórych urządzeń ciśnieniowych podlegających dozorowi technicznemu
	Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 11 lipca 2016 r. w sprawie wymagań dla urządzeń ciśnieniowych i zespołów urządzeń ciśnieniowych
	Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 7 grudnia 2012 r. w sprawie rodzajów urządzeń technicznych podlegających dozorowi technicznemu
	Rozporządzenie Ministra Przedsiębiorczości i Technologii z dnia 21 maja 2019 r. w sprawie sposobu i trybu sprawdzania kwalifikacji wymaganych przy obsłudze i konserwacji urządzeń technicznych oraz sposobu i trybu przedłużania okresu ważności zaświadczeń kwalifikacyjnych
	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 r. ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych
	Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie
	Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 24 lipca 2009 r. w sprawie przeciwpożarowego zaopatrzenia w wodę oraz dróg pożarowych
	Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 2 grudnia 2015 r. w sprawie uzgadniania projektu budowlanego pod względem ochrony przeciwpożarowej
	Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 7 czerwca 2010 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów
	Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 29 stycznia 2016 r. w sprawie rodzajów i ilości znajdujących się w zakładzie substancji niebezpiecznych, decydujących o zaliczeniu zakładu do zakładu o zwiększonym lub dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej

	Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy
	Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 23 grudnia 2003 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy produkcji i magazynowaniu gazów, napełnianiu zbiorników gazami oraz używaniu i magazynowaniu karbidu
	Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 28 sierpnia 2019 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy urządzeniach energetycznych
Normy i wytyczne	PN ^d -ISO ^e 14687:2002 Paliwo wodorowe - Specyfikacja produktu
	PN-ISO 13984:2002 Ciekły wodór - Układ napełniania paliwem pojazdów lądowych
	PN-EN ^f ISO 17268:2020 Urządzenia przyłączeniowe do tankowania pojazdów lądowych napędzanych gazowym wodorem
	EN ISO 80079 - Atmosfery wybuchowe
	PN-EN 60079-10-1:2016-02 Atmosfery wybuchowe - atmosfery gazowe
	PN-EN 62305 - normy odgromowe,
	ISO 16111:2018 - Urządzenia do transportu gazów
	ISO 19880-1:2020 - Stacje tankowania wodorem
	ISO 22734:2019 - Wytwarzanie wodoru metodą elektrolizy
	ISO 14687:2019 - Jakość wodoru
	ISO 16110-1:2007 - Wytwarzanie wodoru metodą przetwarzania paliw
	ISO/TR ^g 15916:2015 - Bezpieczeństwo wodorowe - podstawy
	ISO 13984:1999 - Ciekły wodór, systemy tankowania pojazdów lądowych
	ISO/TS ^h 20100:2008 - Ciekły wodór, stacje tankowania wodorem
	NFPA ⁱ 2 - Technologie wodorowe
	NFPA 15 - Zraszacze wodą w ochronie przeciwpożarowej
	NFPA 55 - Gazy sprężone i płyny kriogeniczne ^j
	ANSI/AIAA G-095A/2017 Bezpieczeństwo systemów wodorowych - Przewodnik
	PN-EN 17127:2021-04 - norma określająca minimalne wymagania zapewniające interoperacyjność punktów tankowania wodoru
	SAE ^k J2601 - norma określająca m.in. limity tankowania (temperatura tankowania, maksymalny przepływ wodoru itp.) sprężonym wodorem dla lekkich pojazdów

^d PN- Polska Norma.

^e ISO – International Standard Organisation.

^f EN- Norma Europejska.

^g ISO/TR - norma wprowadzająca standardy Europejskiego Komitetu Normalizacji (CER).

^h ISO/TS – norma wprowadzająca specyfikacje techniczne ISO.

ⁱ NFPA - National Fire Protection Association, standard wprowadzony w Stanach Zjednoczonych przez Narodowy Związek Ochrony Przeciwpożarowej.

^j Kriogenika - technika wytwarzania i utrzymywania bardzo niskich temperatur, za umowną granicę temperatur kriogenicznych przyjmuje się temp. 120 K.

^k SAE - Society of Automotive Engineers, Stowarzyszenie Inżynierów Motoryzacji.

	ISO 17268 – norma dotycząca urządzeń podłączających i służących do tankowania wodoru w stanie gazowym w pojazdach silnikowych
	SAE J2799 – norma dotycząca opracowania i wdrożenia interfejsów tankowania wodoru
	PN-EN 17124 – Jakość wodoru do stosowania w ogniach paliwowych pojazdów drogowych
	ISO 19880 – norma określająca minimalne wymagania dotyczące projektowania, instalacji, rozruchu, eksploatacji, kontroli i konserwacji stacji tankowania wodorem lekkich pojazdów lądowych,

W zakresie ustawy Prawo o miarach z dnia 11 maja 2001 r, Dz. U. 2001 Nr 63 poz. 636, nie definiuje się przyrządów pomiarowych do pomiaru ilości tankowanego wodoru podlegających prawnej kontroli metrologicznej, w zakresie urządzeń służących do wydawania wodoru na stacjach tankowania⁵. Zgodnie z dokumentem Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040 r., konieczne jest wprowadzenie odpowiednich przepisów regulujących kontrolę metrologiczną wodoru.

Należy tutaj zaznaczyć, że w swojej ocenie jednostki notyfikowane, dopuszczające infrastrukturę wodorową do użytku opierają się zwykle na normach międzynarodowych ISO (International Standard Organisation), czy lokalnych, np. AMSE (American Society of Mechanical Engineering), czy też NFPA (National Fire Protection Association), np. w przypadku elektrolizerów są to m.in.:

- ISO /TC 197 WG 32 Technologie Wodorowe, wytwornice wodoru przy użyciu elektrolizy wody,
- ISO /TC 197 WG 27 Technologie Wodorowe, jakość wodoru jako paliwa,
- ISO /TC 197 WG 28 Technologie Wodorowe, jakość wodoru,
- ISO/AWI TR 22734-2 - wytwornice wodoru przy użyciu elektrolizy wody — Część II: Wskazówki dotyczące testowania lub wykonywania usług sieci elektroenergetycznej (w przygotowaniu),
- NFPA 2, rozdział 13, Produkcja Wodoru,
- CGA H-5.5 Projektowanie Systemu Wentylacyjnego,
- ASME B31 Projektowanie systemów rurarskich dla wodoru,
- CGA S1. 1-1.3 Projektowania urządzeń upustowych (relief device).

W przypadku parowego reformingu gazu ziemnego kryteria oceny są dobrze rozpoznane, jak również rozpoznany jest sam proces. W obecnym czasie uwagę projektantów skupia kwestia związana z projektowaniem efektywnych energetycznie urządzeń i aparatów stosowanych w reformingu parowym a nie sam proces z punktu widzenia reakcji chemicznych⁶. Wynika z tego, że nie zachodzą w tym procesie istotne zmiany z punktu widzenia bezpieczeństwa w nim stosowanych technologii. W przypadku dodawania technologii CCS^l/CCU^m do procesu reformingu parowego gazu ziemnegoⁿ pojawią się kwestie związane z bezpieczeństwem technologicznym. W tym zakresie najbardziej istotną kwestią jest brak uregulowań prawnych związanych ze składowaniem CO₂.

^l CCS -ang. Carbon Capture and Storage, technologia wychwytywania i magazynowania CO₂.

^m CCU -ang. Carbon Capture and Utilisation, technologia wychwytywania i wykorzystywania CO₂.

ⁿ Proces ten jest często, niezbyt ściśle, nazywany również procesem reformingu parowego metanu, gdyż ta nazwa wynika z często stosowanego w literaturze anglojęzycznej skrótu SMR – Steam Methane Reforming. Dlatego w tym raporcie terminy te używane są zamiennie.

3. DEFINIOWANIE OBSZARU PROJEKTOWEGO^o W WODOROWEJ INŻYNIERII BEZPIECZEŃSTWA I JEGO ELEMENTÓW

Aspekty związane z bezpieczeństwem związanym z wytwarzaniem wodoru w analizowanych obszarach, są to głównie:

Proces elektrolizy wody w elektrolizerach

W przypadku elektrolizerów projektowanie powinno obejmować system „fail safe”, co oznacza, że w przypadku awarii jednego z komponentów elektrolizera pozostałe powinny zostać zabezpieczone w wyniku przewidzianych wcześniej procedur⁷. Analiza bezpieczeństwa w procesie elektrolizy wody obejmuje m. in. następujące zagadnienia związane z:

- atmosferą wybuchową (ATEX^p), ze względu na właściwości wodoru oraz mieszanin wodoru z tlenem, tj. np. poprzez uszkodzenie membrany PEM^q, lub linii zasilania wodą,
- pożarami wynikającymi z wycieku i zapłonu wodoru, np. w wyniku przegrzania się wysokoprądowych elementów elektrycznych elektrolizera,
- wyciekami substancji żrących, np. w procesie elektrolizy alkalicznej,
- zwarciami prądowymi związanymi z wyciekiem elektrolitu,
- wyciekami wodoru w wysokociśnieniowych elektrolizerach z niebezpieczeństwem deflagracji,
- niestabilnością urządzeń peryferyjnych, np. zbiorników na wodór, instalacji procesowych.

Proces reformingu parowego metanu

Proces reformingu parowego gazu ziemnego, jest procesem endotermicznym co oznacza, że konieczne jest dorowadzenie ciepła do układu. Proces ten realizuje się za pomocą spalania paliwa, np. gazu ziemnego przy udziale katalizatorów. W skrócie można stwierdzić, że proces ten opiera się na kombinacji działania reaktora katalitycznego oraz wymiennika ciepła⁸. W związku z tym scenariusze dotyczące bezpieczeństwa w procesie reformingu parowego metanu obejmują ryzyka wynikające z:

- niestabilności procesu spalania, wynikającej, np. z niewłaściwego ciśnienia i/lub składu paliwa, nierównomiernej dystrybucji temperatury w piecu, niepełne spalanie paliwa, pulsacji, cofnięcia się płomienia, podniesienia się płomienia etc.,

^o Obszar projektowy, ang. design space, zwyczajowo, przyjęty zakres oraz kryteria oceny w procesie projektowania inżynierskiego.

^p ATEX – z fr. Atmosphères Explosibles, Dyrektywa Unii Europejskiej (akt prawny) definiująca wymagania zasadnicze, jakie musi spełniać każdy produkt przeznaczony do stosowania w strefach zagrożonych wybuchem.

^q PEM -ang. Proton Exchange Membrane, membrana do wymiany protonów.

- niewłaściwego doboru parametrów projektowych palnika do wymogów systemu, co może skutkować wygaszeniem płomienia i zaleganiem paliwa w piecu, który ulegając procesowi samozapłonu (AIT^r) powoduje silną pulsację i potencjalne uszkodzenia pieca,
- występowania wysokich temperatur w procesie,
- wycieku wodoru i związane z tym ryzyko zapłonu i wybuchu,
- niestabilnością urządzeń peryferyjnych, takich, jak np. zbiorniki paliwa, wynikającej z rozszczelnienia układu i/lub doprowadzenia do samozapłonu paliwa.

Proces zgazowania biomasy

Scenariusze dotyczące bezpieczeństwa w procesie zgazowania biomasy, ze względu na charakterystykę tego procesu obejmują ryzyka wynikające z:

- niestabilności surowca (skład surowca nie jest nigdy stały),
- niestabilności procesu zgazowania, w tym procesów spalania,
- obecności łatwopalnych gazów w procesie (wodór, monotlenek węgla, metan),
- niestabilności procesu przechowywania i transportu biomasy, paliwa oraz wodoru w systemie,
- występowaniem szkodliwych substancji w wodzie odpadowej.

Wodór, metan i tlenek węgla są substancjami bardzo łatwopalnymi, które mogą tworzyć wybuchowe mieszaniny z powietrzem w różnych proporcjach objętościowych. W tym sensie H₂ i CH₄ wykazują najwyższą różnicę między górną granicą wybuchowości (GGW^s) a dolną granicą wybuchowości (DGW^t), wynoszącą 71% obj./obj. dla H₂ i 61,5% obj./obj. dla CH₄. Jeśli chodzi o toksyczność substancji, tlenek węgla jest zdecydowanie substancją o najwyższym ryzyku, stosowaną w tym procesie z progową wartością graniczną wynoszącą 25 ppm^u. Parametr ten wyraża poziom narażenia, jakiego człowiek może doświadczyć po dniu pracy bez negatywnych skutków. Odnosi się również do najwyższego limitu, jaki dana osoba może otrzymać bez skutków zdrowotnych. W związku z tym parametr ten ma głęboki wpływ na aspekty związane z bezpieczeństwem dotyczące eksploatacji tego typu instalacji⁹.

Proces hydrolizy borowodorku sodu

Wodorki metali mogą stanowić fizyczne i chemiczne magazyny wodoru¹⁰. Magazyny fizyczne z wykorzystaniem wodorków metali to, na przykład absorpcja wodoru na powierzchni niklu (LaNi₅), czy chromu. W procesie użytkowania tego typu magazynów wydzielą się lub absorbuje się ciepło. Zbiorniki do przechowywania wodorków metali mają dużą masę, a sam proces jest powolny. Ich niewątpliwą zaletą jest¹¹:

- większe bezpieczeństwo niż np. w przypadku skroplonego wodoru (małe ciśnienie przechowywania, zazwyczaj mieszczące się w zakresie od 0 do 10 bar),

^r AIT – ang. Autoignition Temperature, temperatura samozapłonu.

^sGGW – Górna Granica Wybuchowości - stężenie substancji palnej (gazu, pary lub pyłów) w mieszaninie z powietrzem lub tlenem, w zakresie których pod wpływem bodźca energ. może nastąpić wybuch (PWN) - maksymalne.

^tDGW - Dolna Granica Wybuchowości - stężenie substancji palnej (gazu, pary lub pyłów) w mieszaninie z powietrzem lub tlenem, w zakresie których pod wpływem bodźca energ. może nastąpić wybuch (PWN) - minimalne.

^u ppm – ang. parts per milion, cząstek na million.

- brak emisji szkodliwych substancji do otoczenia,
- łatwość rozładunku wodoru (dostarczenie ciepła),
- wysoka wolumetryczna gęstość magazynowania wodoru.

Rozwój tego typu magazynów wodoru, ze względu na masę zbiornika oraz czas załadunku/rozładunku rozwija się w kierunku zwiększenia ciśnienia przechowywanych wodorków nawet do 350 bar. Zagrożenia związane z tego typu rozwiązaniami ograniczają się do samego ciśnienia (np. szybkie rozszczelnienie).

Wodór może być również magazynowany w postaci związków chemicznych takich jak CaH_2 , KH , LiH , NaH , LiBH_4 , NaBH_4 . Uzyskiwanie wodoru, np. z borowodoru sodu, jest stosunkowo proste. Polega na dostarczeniu wody i katalizatora^v, aby uzyskać wodór. W wyniku rozbicia cząsteczki wody uzyskuje się dwa razy więcej wodoru niż było zmagazynowane.

Bromowodorek sodu jest dobrze znaną substancją chemiczną, ponieważ jest często używany m.in. w chemii organicznej, jako środek redukujący. Związek ten jako materiał magazynujący wodór jest znany już od 60 lat. Odkryty w latach czterdziestych XX wieku, od końca lat dziewięćdziesiątych XX wieku, spotka się zainteresowaniem, ze względu, m.in. na¹²:

- niepalność i stabilność roztworów NaBH_4 w powietrzu,
- stabilność produktów ubocznych reakcji, które są bezpieczne dla środowiska i nadają się do recyklingu.
- magazynowanie i wywarzanie wodoru przy użyciu borowodoru sodu jest jedną z najbardziej popularnych metod chemicznych dotyczącą wodorków metali¹¹.

Borowodorek sodu wykazuje następujące właściwości związane z bezpieczeństwem¹³:

- w kontakcie z wodą uwalniają się łatwopalne gazy, które mogą ulegać samozapłonowi,
- działa toksycznie po połknięciu,
- działa niszcząco w kontakcie ze skórą,
- wykazuje negatywny wpływ na środowisko naturalne.

W związku z powyższym przy kontakcie z tą substancją należy zachować środki ostrożności, takie jak:

- stosować rękawice ochronne,
- nosić okulary ochronne lub stosować inną ochronę twarzy,
- stosować odzież ochronną,
- chronić przed wszelkim kontaktem z wodą z powodu gwałtownej reakcji i możliwości wystąpienia błyskawicznego pożaru,
- w przypadku połknięcia, kontaktu ze skórą lub złego samopoczucia, natychmiast wezwać lekarza,
- stosować się do właściwych instrukcji.

Proces hydrolizy bromowodoru sodu niesie za sobą następujące zagrożenia¹²:

- konieczność dostępu do względnie dużej ilości wody o właściwej jakości,
- kontakt z bromowodorkiem sodu,
- kontakt z substancjami niebezpiecznymi, np. w przypadku katalizowania hydrolizy kwasem,

^v Katalizator - substancja, której obecność powoduje przyspieszenie lub spowolnienie reakcji chemicznej (PWN).

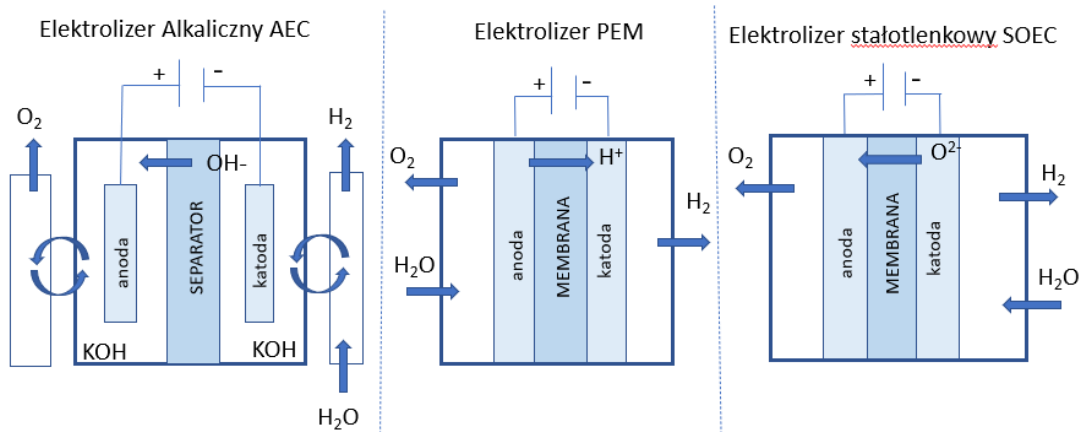
- wpływ nierecyklingowanych katalizatorów na środowisko naturalne,
- niewłaściwe zarządzanie ciepłem (reakcja jest egzotermiczna),
- niewłaściwe składowanie stałych produktów ubocznych procesu hydrolizy (zbiorniki z podatną membraną- bladder tanks), stałe produkty uboczne hydrolizy muszą być przechowywane do czasu konwersji całego NaBH_4 , przechowywanie może być realizowane w oddzielnym zbiorniku membranowym, ale wówczas należy zająć się kilkoma kwestiami:
- temperaturą paliwa odpadowego, które może sprzyjać hydrolizie NaBH_4 ,
- odpornością materiału membrany zbiornika na wysoce zasadowe (pH 14) paliwo odpadowe oraz wytrącanie się NaBO_2 , które tworzy twarde kryształy, powodujące poważne otarcia o podatny materiał membrany.

3.1. DEFINIOWANIE OBSZARU PROJEKTOWEGO DOTYCZĄCEGO BEZPIECZEŃSTWA, W PRZYPADKU PROCESU PRODUKCJI WODORU PODEJŚCIE OGÓLNE

Bezpieczeństwo procesowe

Bezpieczeństwo procesowe w opisywanych metodach pozyskiwania wodoru wiąże się głównie z zapewnieniem stabilności procesowej, zapewnieniem szkoleń oraz zasad BHP dla obsługi procesu.

Przykładowe podsystemy dla procesu elektrolizy wody, na przykładzie elektrolizera PEM, to: obieg anodowy, obieg katodowy, separator ciecż-gaz, co przedstawia poniższy rysunek 1¹⁴.



Rysunek 1 Zasady działania elektrolizerów, opracowanie na podstawie¹⁵.

Jak widać na powyższym schemacie woda w postaci ciekłej krąży nie tylko po stronie anody, ale również po stronie katody w celu rozproszczenia ciepła w systemie. Membrana PEM, jako elektrolit stały w układzie idealnym powinien umożliwiać jedynie transport jonowy (protonów z anody do katody), jednakże w związku z ograniczoną przepuszczalnością membrany PEM oraz właściwościami fizycznymi tlenu i wodoru (ciśnienie cząsteczkowe), niewielkie ilości tlenu i wodoru przenikają w obie strony membrany, głównie podlegając prawom dyfuzji Fickaw, czy elektroosmozie. Wodór i tlen

^w Prawa dyfuzji Ficka - prawa określające ilość substancji dyfundującej w jednostce czasu przez daną powierzchnię.

po przeciwnych stronach membrany mogą przekroczyć bariery potencjału ustawione przez (porowate) elektrody. Również wodór, który tak łatwo utlenia się na anodach platynowo-irydowych, może dotrzeć do wyjściowego strumienia tlenu. Można to przypisać faktowi, że gazy te rozpuszczają się w wodzie: ich reaktywność jest obniżona i/lub występują ograniczenia w transporcie masowym.

Niepożądaną konsekwencją krzyżowej migracji tlenu i wodoru po obu stronach membrany jest niebezpieczeństwo utworzenia mieszaniny gazowej H_2/O_2 bezpośrednio na powierzchni membrany polimerowej¹⁴.

Z punktu widzenia zarządzania ryzykiem konieczne jest monitorowanie stosunku mieszanin H_2/O_2 w strumieniach procesowych, ponieważ przepuszczalność gazu wzrasta z ciśnieniem.

Elektroliza wysokociśnieniowa może również powodować problemy związane z zarządzaniem elektroosmotycznym strumieniem wody w separatorze¹⁴.

Należy dodać, że w przypadku intensywnie rozwijanej technologii elektrolizy stałotlenkowej istotnym zagrożeniem jest w tym przypadku wysoka temperatura procesu, nawet, do 1000°C, co w porównaniu z temperaturami pracy elektrolizera typu PEM (do 80°C), czy elektrolizera alkalicznego (ok. 100°C), które to temperatury już implikują konieczność zastosowania metod zapobiegania zdarzeniom kryzysowym, jest temperaturą skrajnie wysoką i wymaga wprowadzenia indywidualnej polityki bezpieczeństwa.

Głównym obszarem ryzyka w procesie elektrolizy niskotemperaturowej jest wyciek wodoru oraz tworzenie mieszanin z tlenem, co może prowadzić do pożarów oraz wybuchów czy nawet detonacji.

W procesie reformingu parowego gazu ziemnego, bezpieczeństwo procesowe wiąże się głównie z zapewnieniem stabilności procesu spalania oraz przechowywania i transportu substancji niebezpiecznych, w tym gazu ziemnego i wodoru.

Reforming parowy gazu ziemnego jako źródło wodoru niesie ze sobą ryzyka związane z udziałem w procesie skrajnie wybuchowych substancji, takich, jak metan czy wodór. W połączeniu z dużą skalą procesu, zdarzenia kryzysowe mogą mieć negatywny wpływ na otoczenie¹⁶.

Przykładem analizy bezpieczeństwa, dla układu procesowego reformingu gazu ziemnego, jest analiza przeprowadzona przy użyciu techniki analitycznej HAZIDgg. Grupa robocza wybrała z katalogu scenariuszy te, które mogą powodować największe skutki. Następnym krokiem była analiza skutków zdarzeń kryzysowych przy pomocy oprogramowania DNVx PHASTy. System podzielono na następujące najbardziej newralgiczne obszary¹⁶, tabela 2.

Dla każdej lokalizacji wycieku rozpatrzono trzy scenariusze różniące się średnicą wycieku mieszanin gazów od 5 mm do 300 mm.

Tabela 2 Parametry bezpieczeństwa dla głównych obszarów procesu reformingu parowego¹⁶.

Lokalizacja	Parametry procesowe		Skład	Molowy %	DGP ^z (ppm)
	P(bar)	T(°C)			
Reaktor odsiarczania	25	200	NG	85,00	40 211

^x DNV – międzynarodowy, akredytowany rejestrator i towarzystwo klasyfikacyjne z siedzibą w Høvik w Norwegii.

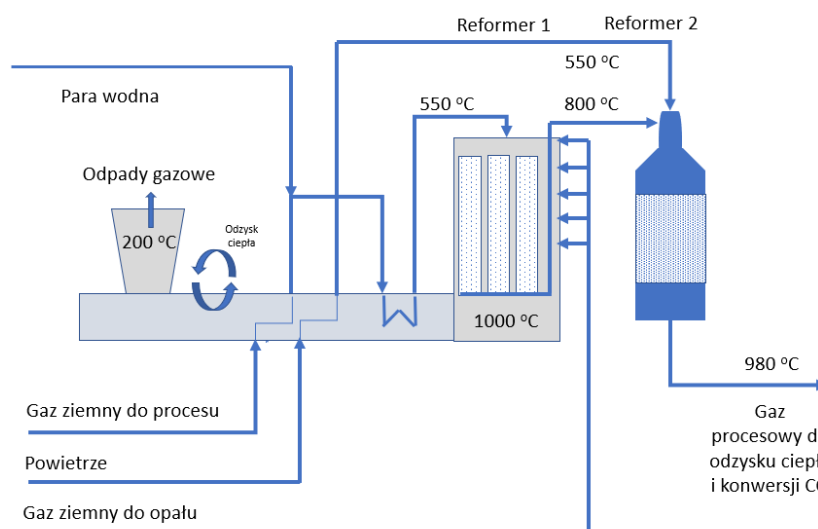
^y PHAST – ang. Hazard Analizys Software Tool.

^z DGP – dolna granica zapłonu, dolna granica zakresu stężeń, w których palna mieszanina gazu lub pary z powietrzem może ulec zapaleniu w danej temperaturze i ciśnieniu.

			CO ₂	0,10	
			H ₂	5,00	
Wymiennik ciepła	27	530	NG	52,00	73 711
			H ₂ O	46,00	
			H ₂	2,00	
Reformer	35	300	CH ₄	5,00	61 124
			H ₂	60,00	
			CO ₂	5,00	
			H ₂ O ₂	25,00	
			CO	2,00	
Oczyszczanie wodoru (HPA)	15	40	H ₂	99,99	81 517
Zbiornik buforowy	4	35	CH ₄	12,00	40 000
			H ₂	34,00	
			CO ₂	40,00	
			CO	13,00	

Jako główne skutki rozpatrywanych scenariuszy dyspersji mieszanin gazów określono:

- pożar strumieniowy jako promieniowanie termiczne,
- pożar chmury gazów jako promieniowanie termiczne, z uwzględnieniem dolnej granicy palności (DGP),
- wybuch chmury gazów jako oddziaływanie nadciśnienia.



Rysunek 2 Schemat reformingu parowego dwustopniowego, opracowanie na podstawie¹⁷.

Rysunek 2 przedstawia schemat reformingu parowego dwustopniowego. Wnioski z przeprowadzonej analizy przedstawiają się następująco:

- najbardziej istotne zjawiska związane z bezpieczeństwem dotyczą zagrożeń wynikających z palności i wybuchowości substancji niebezpiecznych,
- zjawisko pożaru strumieniowego jest najbardziej destrukcyjne dla człowieka i otoczenia,
- pożary chmury gazów są najbardziej intensywne i destrukcyjne w obszarze reformera,
- pożary strumieniowe oraz wybuchy chmury gazów są najbardziej intensywne i destrukcyjne w obszarze reaktora odsiarczania,

- warunki otoczenia: wiatr, pora dnia, temperatura ma znaczący wpływ na rozwój opisywanych zdarzeń kryzysowych. Rozwojowi pożarów sprzyja wzrost prędkości wiatru, temperatury, szybkości rozprzestrzeniania się chmury. Wybuchowi chmury gazów sprzyja niższa temperatura (np. bezwietrzna pora nocna),
- w badanym przypadku wyznaczono strefę bezpieczeństwa procesowego na 260 m wokół instalacji.

Analizując przedstawiony przypadek należy podkreślić, że aspekty bezpieczeństwa związane z procesem pozyskiwania wodoru należy rozpatrywać nie tylko, jako sam proces, ale również należy zwrócić uwagę na lokalizację, uwzględniając odległość od otaczającej infrastruktury, warunki klimatyczne oraz czynnik ludzki i środowiskowy.

Dla instalacji pozyskiwania wodoru istotne jest opracowanie zasad bezpieczeństwa ograniczających ryzyka wystąpienia zdarzeń kryzysowych oraz ograniczenia ich skutków.

Ważną kwestią w technologiach pozyskiwania wodoru związanych z emisją CO₂. Jest bezpieczeństwo związane z wychwytywaniem i składowaniem dwutlenku węgla. Największym wyzwaniem w tym obszarze jest minimalizacja ryzyka związanego z transportem oraz magazynowaniem CO₂. Jako że szeroko dyskutowane jest przechowywanie tego gazu w strukturach podziemnych, główne ryzyka z tym związane, to¹⁸:

- migracja CO₂ oraz CH₄, poprzez skały izolujące do atmosfery,
- indukowana sejsmiczność – drgania wywołane zatłaczaniem gazu, czy zmianami ciśnienia złożowego,
- migracja wód podziemnych.

3.2. DEFINIOWANIE OBSZARU PROJEKTOWEGO DLA ELEKTROLIZERÓW I ICH STOSÓW

Projektowanie aspektów bezpieczeństwa dla elektrolizerów oraz ich stosów opiera się obecnie na normie ISO TC 197 n 228 „Basic Considerations for the Safety of Hydrogen Systems” oraz innych obowiązujących przepisach oraz wytycznych.

Projektowanie systemu opiera się na zasadzie fail-safe, co oznacza, że w przypadku awarii każdego komponentu, uruchamiają się odpowiednie automatyczne zabezpieczenia, które pozostawiają system w stanie bezpiecznym. W pełni bezpieczną pracę gwarantuje specjalna procedura wyłączania (ESD^{aa}), uruchamianie zbalansowanego uwalniania ciśnienia i przywracanie jednostki elektrolizy do stanu gotowości.

System zabezpieczeń jest automatyczny, oparty na systemach automatyki procesowej. Ciągłość pracy zapewnia awaryjne zasilanie. Kiedy poziom naładowania baterii jest niski, elektrolizer wyłącza się¹⁹.

System automatycznego sterowania uwzględnia zalecenia dotyczące niezawodności systemu (tj. DIN V 19 250 i EN 61069-5) w odniesieniu do jego komponentów.

Siłowniki procesowe (automatyczne zawory regulacyjne) powinny być typu pneumatycznego, tak, aby zminimalizować elementy wyposażenia zasilane elektrycznie. Także dlatego, że zawory sterowane powietrzem są o wiele szybsze w działaniu niż zawory elektryczne, co jest istotną kwestią dla bezpieczeństwa w przypadku automatyki blokadowej.

^{aa} ESD – ang. emergency shutdown system.

Inżynieria i wykonanie instalacji elektrycznej powinny być zgodne z odpowiednimi przepisami europejskimi dotyczącymi strefy potencjalnego zagrożenia ze względu na obecność gazów palnych, strefa 2 (EN 60079-10, obszary z potencjalnym, niesystematycznym występowaniem wodoru). Obszar Strefy 2 rozciąga się tylko na 0,25 m poza trzy otwarte boki konstrukcji procesowej i 0,6 m nad nią. Wyselekcjonowane materiały i komponenty konstrukcyjne powinny być sklasyfikowane zgodnie z odpowiednią klasyfikacją europejską (EN 60079-14), w wykonaniu odnoszące się do Strefy 2 IIC T1. Szafa zasilająco-sterująca powinna być instalowana wewnątrz, oddzielnie od sekcji procesowej, w strefie „nie niebezpiecznej”.

Zbiorniki ciśnieniowe powinny być projektowane zgodnie z obowiązującymi przepisami dotyczącymi zbiorników ciśnieniowych oraz zabezpieczone przed wzrostem ciśnienia za pomocą sprężynowych zaworów bezpieczeństwa.

3.3. DEFINIOWANIE OBSZARU PROJEKTOWEGO DLA REFORMINGU PAROWEGO Z UWZGLĘDNIENIEM PROCESU STARTU I ZATRZYMANIA PROCESU

Dla zapewnienia bezpieczeństwa w procesie reformingu parowego metanu oprócz zagadnień związanych z normalną pracą reformera, należy zwrócić uwagę na proces uruchamiania oraz zatrzymywania systemu reformingu²⁰. Dla systemu reformingu zapewnienie bezpieczeństwa procesowego powinno obejmować:

- szkolenia i kompetencje personelu zakładu do wykonywania procedur rozruchu i wyłączenia,
- odpowiednią liczbę personelu odpowiednią do zapewnienia bezpiecznego rozruchu lub wyłączenia,
- ograniczenie liczby osób przebywających w otoczeniu reformera do niezbędnego personelu,
- staranność procedur uruchamiania lub wyłączania,
- zgodność z obowiązującymi procesami pracy i przepisami,
- dokładność dokumentacji procesu (np. schematy orurowania i oprzyrządowania, schematy blokowe),
- zapewnienie właściwej komunikacji personel-personel, personel-otoczenie,
- rekomendowane procedury operacyjne,
- zapewnienie odpowiednich materiałów oraz wyposażenia,
- zapewnienie systemu inspekcji wzrokowej, włączając w to monitoring zarówno wizyjny, jak i termowizję.

Etapy uruchomienia systemu reformingu parowego obejmują:

- przygotowania ogólne, tj.: kontrola działania podstawowych systemów, zabezpieczeń, instrukcji, etc.,
- pasywacja azotem wraz z kontrolą ewentualnych przecieków,

Przed uruchomieniem instalacji należy „przedmuchać” rurociągi gazu procesowego i wyposażenie azotem, aż do całkowitego usunięcia tlenu (maksymalną zawartość tlenu określa np. wytyczna NFPA 56).

Inertyzacja instalacji odbywa się poprzez doprowadzenie azotu pod ciśnieniem, wyższym niż ciśnienie robocze instalacji. Proces ten powtarza się kilka razy, aż osiągnięty zostanie wymagany próg tlenu. Ciśnienie pasywacji powinno być kontrolowane ze względu na możliwość uszkodzenia katalizatora.

Podczas tego procesu należy użyć odpowiednich dokumentów (np. P&ID^{bb}), aby potwierdzić, że wszystkie odcinki rurociągów w zakładzie zostały odpowiednio przedmuchane.

Jeśli jakakolwiek część systemu została otwarta podczas wyłączania reformera, można zastosować następujące metody testu szczelności:

- zwiększyć ciśnienie azotu i wprowadzić detergent pianotwórczy na połączenia kołnierzowe i zaworowe. Test kończy się niepowodzeniem, jeśli są jakieś oznaki bąbelków,
- zwiększyć ciśnienie w systemie azotem (na poziomie jak najbardziej zbliżonym do ciśnienia roboczego) i utrzymywać je przez ok 30 min. Jeśli spadek ciśnienia jest większy niż 5%, test kończy się niepowodzeniem.
- rozpoczęcie przepływu azotu,

Przed zapaleniem palników należy zapewnić przepływ azotu w procesie reformingu. Ten krok wymaga podłączenia instalacji azotu do rurociągów procesowych. Instalacja azotu powinna być zabezpieczona przed przepływem już na etapie projektowym. W etapie eksploatacyjnym ważna jest kontrola systemu oraz odpowiednie procedury.

Przed rozpoczęciem przepływu azotu należy potwierdzić następujące warunki:

- dalsze jednostki procesowe (np. systemy usuwania dwutlenku węgla, komory chłodnicze, membrany, PSA) są odizolowane,
- przewody doprowadzające węglowodory są odizolowane,
- dolne punkty są osuszane,
- odpowietrzniki i odpływy są zamknięte.

Przepływ azotu można osiągnąć przez przepływ jednorazowy lub przez obieg ze sprężarką.

Azot należy wprowadzać do systemu powoli, ograniczając szybkość wzrostu ciśnienia procesowego zazwyczaj do nie więcej niż 0,1 MPa na minutę. Należy postępować zgodnie z określonymi wytycznymi dla reformera dotyczącymi ograniczeń ciśnienia podczas wprowadzania azotu (np. w celu uniknięcia fluidyzacji katalizatora). Należy zapewnić prawidłowy przepływ azotu zgodnie z procedurami operacyjnymi obowiązującymi w danym miejscu oraz monitorować ciśnienie i przepływ w systemie, tak aby zapewnić wzrost do żądanej wartości zadanej.

- uruchomienie wentylatorów procesowych,
- przygotowanie systemu paliwowego poprzez:
 - potwierdzenie braku możliwości przedostania się węglowodorów do rur reformera,
 - przeprowadzenie testu szczelności.
- zapłon palnika, proces ten należy realizować powoli zgodnie z wytycznymi odpowiednich instrukcji,
- ogrzewanie reformera wraz z azotem,
Parametry tego procesu powinny być monitorowane wraz ze wzrostem temperatury i rozpoczęciem produkcji pary. Przy wzroście temperatury roboczej, monitorować sprzęt pod kątem rozszerzalności cieplnej.

^{bb} P&ID – ang. Piping and Instrumentation diagram, schemat orurowania i oprzyrządowania.

Cyrkulacja jest kontynuowana wraz ze wzrostem temperatury reformera, dopóki para nie zostanie wyprodukowana w odpowiedniej ilości i jakości do wprowadzenia do reformera.

W tym czasie nagrzewane są sekcje hydroodsiarczania i prereformera. Wydajność katalizatora hydroodsiarczania zazwyczaj wymaga temperatury wyższej niż 316°C²⁰.

- wytworzenie pary i wprowadzenie jej do systemu,

Gdy rurociągi zostaną oczyszczone z kondensatu i dostępna jest wystarczająca ilość pary, wprowadzana jest ona do systemu z zachowaniem następujących kroków²⁰:

- parę należy wprowadzać dopiero wtedy, gdy wszystkie temperatury złoża katalizatora przekroczą poziom punktu rosy przy aktualnym ciśnieniu w systemie,
- gdy przepływ pary przekroczy minimalny projektowy przepływ w instalacji, zgodnie z projektem pieca należy powoli zmniejszać przepływ azotu,
- w miarę stopniowego zwiększania przepływu pary można proporcjonalnie zmniejszać przepływ azotu. Wystarczające ciśnienie procesowe powinno być utrzymywane w celu odprowadzenia kondensatu z dalszych urządzeń.
- wprowadzenie do systemu węglowodoru,
 - Ze względów bezpieczeństwa procesowego ważne jest, żeby metan był wprowadzany w odpowiedniej temperaturze, dopasowanej projektowo do właściwości materiałowych i procesowych reformera.
- pozostałe obszary istotne dla procesu uruchamiania reformera:
 - minimalny przepływ pary w stosunku do używanego paliwa,
 - odsiarczanie wsadu ze względu na możliwość wystąpienia zjawisk niepożądanych. Stosuje się hydroodsiarczanie. Ważne jest ustabilizowanie odpowiedniej temperatury, w celu uniknięcia tworzenia się węgla podczas tego procesu,
 - kontrola płomienia,
 - kontrola ciśnienia,
 - kontrola podsystemów procesowych, np. reaktory wysokotemperaturowe, średniotemperaturowe i niskotemperaturowe, systemy usuwania dwutlenku węgla (np. systemy aminowe), adsorpcja zmiennociśnieniowa, metanizator, separacja kriogeniczna (znana również jako komora chłodnicza), w tym adsorpcja zmiennotemperaturowa oraz separacja membranowa.

Planowane wyłączenie reformera parowego spowoduje zatrzymanie produkcji w sposób celowy i wykonane musi być zgodnie z udokumentowaną procedurą. Kluczowe elementy kontrolowanego wyłączenia procesu z zachowaniem bezpieczeństwa, jest to stosowanie się do instrukcji oraz przygotowanie niezbędnych materiałów przed wstrzymaniem procesu. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby:

- katalizatorów zawierających nikiel nie wystawiać na działanie gazów zawierających tlenek węgla w temperaturach poniżej 200°C, aby uniknąć tworzenia karbonylu niklu,
- niektóre katalizatory w procesie są piroforyczne (np. prereformer), zatem należy unikać dostępu powietrza, aby uniknąć reakcji egzotermicznej i wzrostu temperatury. Dlatego zalecana jest ciągła kontrola temperatury w tym obszarze.

Wstrzymywanie procesu reformingu parowego powinno być realizowane stopniowo, z pełną kontrolą procesu oraz temperatury w systemie.

Wraz ze spadkiem temperatury w procesie, zwiększa się ryzyko skraplania pary i uszkodzenia katalizatora. Dlatego też do systemu wprowadzany jest azot, w celu zastąpienia pary jako czynnika chłodzącego.

Wyparcie pary wodnej przez azot powinno być przeprowadzane pod ścisłą kontrolą, należy unikać uzyskania przez wypieraną parę wodną temperatury kondensacji w katalizatorze.

Obok planowanego wstrzymania procesu reformingu mogą wystąpić zatrzymania awaryjne, np. w wyniku pracy urządzeń zabezpieczających. W takim przypadku zatrzymanie reformingu przebiega następująco:

- paliwo dostarczane do palników reformera jest automatycznie odcinane,
- system zasilania procesowego jest automatycznie odcinany i wyłączany,
- gaz procesowy jest usuwany z reformera i innych jednostek procesowych za pomocą pary i/lub azotu oraz odprowadzony w bezpieczne miejsce.

Jak wyżej opisano, zagadnienia bezpieczeństwa procesowego w procesie reformingu metanu jest to temat bardzo rozległy, występują tutaj bowiem zagrożenia wynikające z właściwości metanu i wodoru, a także związane z bardzo wysoką temperaturą procesu.

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

Analizowane podsystemy techniczne związane z przeprowadzaniem analizy ryzyka dla rozwiązań wodorowych powinny być rozważane w ujęciu synergii z pozostałymi systemami, ze świadomością wzajemnej interakcji. Do budowania podsystemów technicznych w aspekcie inżynierii bezpieczeństwa należy wykorzystywać nowoczesne rozwiązania techniczne, wiedzę i doświadczenie inżynierskie, będące w procesie ciągłego doskonalenia²¹.

Przykładowe podsystemy (aspekty) techniczne związane z wodorową inżynierią bezpieczeństwa, to między innymi: dyspersja^{cc}, zapłon, deflagracja i detonacja, pożary, wpływ na ludzi, otoczenie i środowisko naturalne, techniki zapobiegania zdarzeniom kryzysowym, kwestie związane z działaniem służb bezpieczeństwa.

4.1. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z ODDZIAŁYWANIEM NA OTOCZENIE

W przypadku procesu pozyskiwania wodoru w procesie elektrolizy najistotniejsze obszary obejmujące podsystemy techniczne, to²²:

- wybuch niekontrolowanej mieszaniny H_2/O_2 wewnątrz urządzeń procesowych, gdzie głównymi przyczynami są:
 - uszkodzenie membrany PEM, poprzez np.:
 - wysoką temperaturę wewnątrz elektrolizera i przypadkową awarię (nieokreślona przyczyna) membran. Wysoka temperatura może być

^{cc} Dyspersja – z technicznego punktu widzenia (PWN), stan rozproszenia substancji w roztworze koloidalnym, zwyczajowo, stosowane poprzez ekspertów z zakresu bezpieczeństwa technologii określenie do opisywania zjawiska ruchu makroskopowego cząstek.

- spowodowana przez niewystarczający poziom recyrkulacji elektrolitu z separatora, np. w wyniku awarii pompy lub awarii automatyki kontrolnej poziomu elektrolitu,
 - brak chłodzenia recyrkulowanego elektrolitu z powodu utraty wody chłodzącej wskutek awarii lub niewłaściwej eksploatacji lub błędów ludzkich,
- niekontrolowany wzrost ciśnienia poprzez zablokowanie odpływu separatora, co może powodować cofanie się gazu w systemie,
- pozostawienie śladowych (reszkowych) ilości O_2 po przeprowadzeniu zubożniania azotem, który po wprowadzeniu do systemu wodoru może tworzyć z nim mieszaninę wybuchową. Przyczyną tego zjawiska może być zarówno błąd ludzki, jak i zanieczyszczenie wprowadzanego azotu tlenem, np. z wyniku awarii generatora azotu,
- niewłaściwa konserwacja systemu, wzbudzanie iskier, działanie niezgodne z instrukcją.
- pożar strumieniowy, powstały w wyniku rozszczelnienia infrastruktury wodorowej. Pożary strumieniowe powstają głównie w wyniku niekontrolowanej dyspersji wodoru z instalacji procesowej. Dla systemu elektrolizerów mogą to być:
 - wysokie ciśnienie w płuczce wodorowej z powodu dużego natężenia przepływu H_2 na linii recyrkulacji sprężarki, spowodowanie wycieku wodoru z uszczelnienia wodnego skrubera i uwolnienia go,
 - wysokie ciśnienie po stronie tłocznej sprężarki z powodu zablokowanego wylotu (błąd ludzki podczas zamykania zaworu ręcznego po stronie tłocznej sprężarki),
 - wysoka temperatura w odtleniaczu prowadząca do przegrzania,
 - uszkodzenie sprężarki z powodu braku oleju smarowego,
 - wycieki wodoru z połączeń kołnierzowych (np. kołnierze na zaworach ręcznych/regulacyjnych),
 - niewłaściwa obsługa zaworów ręcznych (niewłaściwa pozycja zaworu po czynnościach konserwacyjnych).

Powyższe zjawiska w pomieszczeniu zamkniętym powodować będą natychmiastowy pożar strumieniowy, jeżeli dojdzie do zapłonu oraz tworzenie się i wybuchowej chmury H_2 .

W procesie reformingu parowego metanu, jak już wspomniano poza ryzykami związanymi z gazami występującymi w systemie bardzo istotną kwestią jest właściwa kontrola procesu spalania oraz zarządzanie ciepłem w systemie. Należy tutaj zaznaczyć, że poza stabilną pracą instalacji, ważne jest aby w analizie ryzyka procesowego uwzględnić rozruch oraz zatrzymanie procesu reformingu (ang. *start up/shut down*)²⁰.

4.2. METODY MINIMALIZOWANIA ZAGROŻEŃ ORAZ ICH SKUTKÓW

Dla instalacji elektrolizera głównymi metodami zapobiegania tworzenia się mieszaniny wybuchowej H_2/O_2 wewnątrz instalacji, wynikającej z uszkodzenia membrany są²³:

- wprowadzenie systemu kontroli temperatury oraz niezależnych blokad wysokotemperaturowych, które będą się zamykać,
- możliwość spowolnienia procesu, gdy temperatura układu osiągnie temperaturę projektową membran,
- wprowadzenie systemów kontroli poziomu i niezależne blokady niskiego poziomu medium prowadzące do wyłączenia procesu,
- wprowadzenie sygnalizacji i blokady niskiego natężenia przepływu elektrolitu,
- zastosowanie zaworów ręcznych na sieciach wody chłodzącej zablokowane w pozycji otwartej,

- zainstalowanie analizatora O_2 w strumieniu H_2 , wyłączanie procesu po osiągnięciu stężenia granicznego,
- zainstalowanie analizatora H_2 w strumieniu O_2 , który spowoduje zatrzymanie procesu w przypadku stężenia osiągającego wartość krytyczną, którą można określić jako bezpieczną frakcję DGP wodoru.

Skuteczną metodą zapobiegania tworzenia się mieszaniny wybuchowej w systemie jest awaryjne napełnienie azotem, proces ten nazywamy procesem zubożnienia. Procedura zubożnienia obarczona jest ryzykiem wystąpienia mieszaniny wybuchowej O_2/H_2 . Proces zubożnienia powinien być przeprowadzany przed i po każdym okresie pracy elektrolizera.

Działania zaradcze zminimalizowania ryzyk w przypadku niekontrolowanej dyspersji H_2 z systemu elektrolizy, to głównie:

- stosowanie właściwych zaworów bezpieczeństwa z zastosowaniem automatyki,
- tworzenie i zastosowanie właściwych procedur, systemów zabezpieczeń,
- zapewnienie odpowiedniego systemu wentylacji w pomieszczeniach zamkniętych,
- tworzenie i zastosowanie procedur konserwacji z zachowaniem aspektów bezpieczeństwa,
- przeprowadzania cyklicznych szkoleń dla załogi,
- wyznaczenie stref bezpieczeństwa.

Metody minimalizacji ryzyk w procesie reformingu parowego metanu polegają na wprowadzeniu odpowiednich procedur szkoleniowych, procesowych oraz operacyjnych²⁰, w tym:

- szkolący się operatorzy powinni poświęcać dużo czasu na asystowanie doświadczonemu operatorowi przy uruchomieniu i wyłączeniu instalacji,
- wykorzystanie symulatora sterowania procesem w celu umożliwienia operatorom przećwiczenia reagowania na sytuacje kryzysowe,
- indywidualne procedury eksploatacyjne przy uruchamianiu istotnych elementów wyposażenia (np. sprężarki, pompy, elementy wraz z podzespołami),
- ogólna procedura procesowa, która obejmuje całą sekwencję czynności i odnosi się do innych procedur lub określenie wymaganych warunków (np. system powietrza przyrządowego),
- indywidualne procedury operacyjne dotyczące włączania/wyłączania i izolowania istotnych elementów wyposażenia (np. sprężarki, pompy, elementy wraz z podzespołami),
- lista kontrolna natychmiastowych i późniejszych działań wymaganych do weryfikacji po nieplanowanym wyłączeniu,
- instrukcja zakończenia sekwencji automatycznej (np. wprowadzenie azotu, zakończenie ręcznego ustawiania zaworu zmiany).

Poniższe środki ochrony indywidualnej muszą być używane przez cały personel w obszarze reformera parowego metanu, również w procesie uruchamiania, jak i zatrzymania procesu: kask, obuwie ochronne, kombinezon trudnopalny, rękawice, okulary ochronne, ochrona słuchu w wykonaniu antyelektrostatycznym. Obszar pracy powinien być odpowiednio oznakowany znakami informacyjnymi i ostrzegawczymi, każda czynność powinna być opisana instrukcją, wraz z informacją o działaniach zaradczych.

Główne ryzyka dla personelu w czasie pracy normalnej i awarii, występujące w procesie reformingu parowego dla personelu, to:

- uduszenie, utrata przytomności,
- ekspozycja na wysokie temperatury,
- ekspozycja na wysokie ciśnienie,

- hałas.

5. ANALIZA JAKOŚCIOWA W PROCESIE PROJEKTOWYM DLA WODOROWEJ INŻYNIERII BEZPIECZEŃSTWA

5.1. ZAGADNIENIA DOTYCZĄCE SYSTEMÓW TECHNICZNYCH

Proces produkcji wodoru powinien być możliwy do podzielenia na funkcjonalne podsystemy zarówno w ujęciu procesowym, jak i w ujęciu bezpieczeństwa. Umożliwia to właściwe przeprowadzenie analizy zagrożeń, jak i daje możliwość właściwej izolacji poszczególnych obszarów w przypadku awarii, np. system zaworów bezpieczeństwa, system automatyki etc.

W przypadku elektrolizerów bardzo istotnym zagadnieniem jest używanie tego typu urządzeń w pomieszczeniach zamkniętych. Dla zapewnienia bezpieczeństwa w takim przypadku należy zaprojektować odpowiedni system wentylacji wsparty przez system czujników i automatykę.

System ten powinien zapobiec możliwości wprowadzenia wodoru do niewentylowanej przestrzeni. Elektrolizer powinien się automatycznie wyłączyć, jeśli:

- nastąpiła awaria systemu wentylacji,
- czujnik zawartości wodoru w powietrzu sygnalizuje przekroczenie norm.

Zawsze zaleca się stosowanie certyfikowanych/wymienionych urządzeń (np. ISO 22734 lub IEC 61010-1).

Elektrolizery/generatory wodoru należy instalować zgodnie z instrukcjami, w tym obszarze dla zachowania bezpieczeństwa konieczne jest przeprowadzanie szkoleń wstępnych oraz okresowych, obejmujących szczególne aspekty bezpiecznej użytkowania i w razie potrzeby instalacji tych urządzeń.

Należy zauważyć, że elektroliza wody oprócz wodoru wytwarza tlen. Podczas obchodzenia się z tlenem i jego utylizacji należy zachować szczególną ostrożność, w tym stosować odpowiednie materiały do elementów konstrukcyjnych elektrolizera. Obsługa powinna stosować ubranie nie zabrudzone substancjami organicznymi, np. olejami lub smarami.

Liczba i rozmieszczenie punktów detekcji oraz czas wymagany do odcięcia źródła wodoru powinny być oparte na takich czynnikach, jak stopień wycieku, szybkość wentylacji i objętość monitorowanej przestrzeni. Lokalizacje do rozważenia to²³:

- instalacje stałe w magazynach wewnętrznych,
- krytyczne miejsca, w których mogą wystąpić wycieki (zwykle bezpośrednio nad lub tam, gdzie przepływ jest skoncentrowany) podczas eksperymentów lub działania procesów z udziałem wodoru,
- obszary, w których może gromadzić się wodór.

Kryteria działania dla obszaru wykrywania wycieków wodoru powinny zostać ustalone dla konkretnego zamierzonego zastosowania. Wartości parametrów do rozważenia obejmują:

- dokładność detektora powinna wynosić 0,25% objętości w całym zakresie pomiarowym czujnika,
- dla monitorów obszaru: czas reakcji 10-30 sekund przy stężeniu 1% objętości, dla czujników rozmieszczonych w obudowach: czas reakcji 1 sekunda przy stężeniu 1% objętości,

- czujniki powinny mieć minimalny zakres od 0 do 4% obj. z dolną granicą wykrywalności 0,4% obj. Zaleca się jednak, aby czujnik miał zakres od 0 do 10% obj. z dolną granicą wykrywalności 0,1% obj.

5.2. ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z INFRASTRUKTURĄ I OTOCZENIEM

W procesie projektowym należy wziąć pod uwagę możliwe negatywne oddziaływanie na otaczającą infrastrukturę i środowisko naturalne.

Zakłady reformingu parowego wytwarzają emisje dwutlenku węgla bezpośrednio z procesu. Dlatego też istotne są aspekty metodologii wychwytywania CO₂ dla obniżenia tej emisji do atmosfery. Z drugiej strony proces elektrolizy sam w sobie jest wolny od emisji CO₂, jednakże porównując te metody w ujęciu emisji CO₂ na Nm³^{dd} wodoru, uwzględniając infrastrukturę procesu (emisyjność pośrednia)²⁴:

- elektroliza 2,6 kg dwutlenku węgla na Nm³ wodoru,
- reforming parowy 0,8 kg dwutlenku węgla na Nm³ wodoru oraz dla porównania,
- kraking metanolu 1,2 kg dwutlenku węgla na Nm³ wodoru.

Główne oddziaływania na otoczenie dla reformingu parowego metanu, zarówno pod względem ilości, jak i potencjalnych skutków dla środowiska, są następujące:

- emisje gazów z reformera , w tym emisje CO,
- wykorzystanie katalizatorów i chemikaliów w procesie,
- wykorzystanie oleju lub jego ewentualne wycieki,
- historyczne stosowanie PCB (polichlorowane bifenyle) lub innych równoważnych substancji na starszych obiektach,
- emisje lotnych związków organicznych używanych w agregatach chłodniczych i do konserwacji,
- zrzuty zanieczyszczonej wody.

Infrastruktura wodorowa musi być zabezpieczona przed wpływem czynników zewnętrznych mogących wpływać na bezpieczeństwo procesowe, są to głównie:

- dostęp do infrastruktury osób nieupoważnionych,
- bezpośrednie sąsiedztwo szlaków komunikacyjnych,
- warunki pogodowe – gwałtowne zjawiska atmosferyczne,
- czynniki związane z ruchami skorupy ziemskiej.

6. TECHNIKI INŻYNIERSKIE, SCENARIUSZE KRYZYSOWE

Analityczne metody identyfikacji ryzyk pozwalają na przeprowadzenie analiz bezpieczeństwa w każdym stadium życia rozwiązania wodorowego. Są to głównie: HAZOP^{ee}, LOPA^{ff}, HAZID^{gg}, RA. Przykładowy zakres analizy HAZID dla procesu produkcji wodoru metodą elektrolizy wraz z przechowywaniem obejmuje²⁵:

^{dd} Nm³ – normalny metr sześcienny, metr sześcienny objętości gazu dla warunków normalnych.

^{ee} HAZOP – ang. Hazard and Operability Studies, Analiza Zagrożeń i Zdolności Operacyjnych.

^{ff} LOPA – ang. Layer of Protection Analysis, Analiza Warstw Zabezpieczeń.

^{gg} HAZID - Hazard Identification, Identyfikacja i Oceny Zagrożeń.

RA – ang. Risk Assessment, Ocena ryzyka.

- produkcja wodoru metodą elektrolizy wody,
- sprężanie wodoru,
- magazynowanie wodoru,
- przesyłanie wodoru,
- dystrybucja wodoru,
- zagrożenia zewnętrzne.

Dla każdej inwestycji należy przeprowadzić osobną analizę ryzyka wraz z wyznaczeniem strefy bezpieczeństwa. Techniki analityczne są źródłem informacji, koniecznych do uzyskania w technologiach komputerowej inżynierii bezpieczeństwa.

Komputerowa inżynieria bezpieczeństwa obejmuje szereg narzędzi softwarowych pozwalających na symulację zdarzeń kryzysowych oraz ich skutków metodami numerycznymi^{hh}. Można w ten sposób symulować²⁶:

- modelowanie rozwoju pożaru i rozprzestrzeniania się dymu przy wykorzystaniu technik CFDⁱⁱ),
- modelowanie ewakuacji, modelowanie zachowania się konstrukcji w czasie pożaru, przy wykorzystaniu technik FEM^{jj}
- modelowanie skutków awarii przemysłowych,
- modelowanie probabilistyczne na potrzeby szacowania ryzyka pożarowego,
- modelowanie zjawiska spalania i rozwoju pożaru na potrzeby analiz pożarowych,
- modelowanie dyspersji, dyfuzji, przemieszczania się chmury gazów etc.

Powyższe metody są dopuszczone w licznych normach i wytycznych, do procesu projektowego oraz oceny ryzyka dla koncepcji projektowych oceny minimalizacji ryzyk. Coraz częściej też pojawiają się, jako metoda sugerowana w licznych standardach projektowych, w tym międzynarodowych.

Rozwój komputerowych technik numerycznych pozwala na badanie własności elektrolizerów trudnych do pomiarów fizycznych. Dotyczy to również stosów elektrolizerów, głównie na możliwość efektywnego zarządzania ciepłem, również w obszarze bezpieczeństwa²⁷.

Podobne analizy z wykorzystaniem narzędzi numerycznych można przeprowadzać dla innych procesów związanych z wytwarzaniem wodoru (np. rozkład temperatury w piecu reformera²⁸.

Techniki komputerowe CFD dają szerokie możliwości symulacyjne, również jako źródło informacji dla wodorowej inżynierii bezpieczeństwa.

7. PODSUMOWANIE

Wodorowa inżynieria bezpieczeństwa w obszarze otrzymywania wodoru obejmuje, ze względu na swoją specyfikę, również aspekty magazynowania oraz przesyłu wodoru. Dlatego też do zagadnień bezpieczeństwa w technologiach wodorowych należy podchodzić kompleksowo i interdyscyplinarnie. Wybrane w niniejszym raporcie sposoby otrzymywania

^{hh} Metody numeryczne - inaczej metody obliczeniowe, to sposób rozwiązywania zagadnień z obszaru matematyki przy użyciu operacji na liczbach.

ⁱⁱ CFD- ang. Computational Fluid Dynamics, Obliczeniowa Dynamika Płynów (zwykle przeprowadzana komputerowo).

^{jj} FEM - ang. Finite Element Method, metoda elementów skończonych (MES), jest to metoda przybliżania równań różniczkowych, cząstkowych za pomocą układu równań algebraicznych (PWN), ze względu na ilość zmiennych przeprowadzana komputerowo.

wodoru różnią się między sobą nie tylko emisyjnością, ale także innymi aspektami dotyczącymi bezpieczeństwa.

Proces reformingu parowego gazu ziemnego jest dobrze rozpoznany oraz posiada bogatą historię wykorzystania. Odbywa się on obecnie głównie na wydzielonych terenach przemysłowych, dlatego też elementy oddziaływania na otoczenie to głównie emisja CO₂ i w tym obszarze należy kontynuować prace rozwojowe. Ważne jest w tym przypadku minimalizacja emisji CO₂ oraz bezpieczeństwo związane z jest wychwytywaniem oraz składowaniem.

W przypadku elektrolizy, w zależności od jej metody, wykorzystywana jest ona nie tylko na obszarach przemysłowych, ale również na terenach zurbanizowanych. Dlatego należy zwrócić uwagę w tym przypadku na kwestie bezpieczeństwa wodorowego ze względu na możliwy duży wpływ sytuacji niebezpiecznych na osoby postronne i infrastrukturę oraz wyszkolenie i doświadczenie kadry obsługującej poszczególne instalacje (ze względu na szybki rozwój rynku w tym zakresie będą występowały braki wykwalifikowanej kadry). W tym przypadku właściwa będzie, oprócz zachowania niezbędnych elementów bezpieczeństwa procesowego, odpowiednia aktywność informacyjna skierowana do społeczeństwa, a także przygotowanie wykwalifikowanej kadry na poziomie szkół średnich oraz szkolnictwa wyższego.

8. BIBLIOGRAFIA

¹ Międzynarodowa Agencja Odnawialnych Źródeł Energii (IRENA), <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>.

² Międzynarodowa Agencja Energetyczna (IEA), <https://www.iea.org/reports/electrolysers>.

³ Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Załącznik do uchwały nr 149 Rady Ministrów z dnia 2 listopada 2021 r. (poz. 1138), „Polska Strategia Wodorowa Do Roku 2030 Z Perspektywą Do Roku 2040”, Warszawa 2021 r., <https://www.gov.pl/web/klimat/polska-strategia-wodorowa-do-roku-2030>, data uzyskania dostępu 28-03-2022, archiwum: <https://archive.ph/2Z0X3> zarchiwizowano 10-06-2023 r.

⁴ Teraz Środowisko, „Jakie przepisy i normy techniczne stosować przy budowie stacji tankowania wodoru?”, na podstawie Ministerstwa Środowiska i Klimatu, 05 2021, <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/stacje-tankowania-wodoru-budowa-jakie-stosowac-przepisy-normy-10296.html>, str.20, data uzyskania dostępu: 28 03 2023, archiwum: <https://archive.ph/Eec2c>, zarchiwizowano: 08-06-2023 r.

⁵ Stanowisko Ministra Klimatu i Środowiska, Ministra Rozwoju, Pracy i Technologii, Prezesa Urzędu Dozoru Technicznego, Dyrektora Transportowego Dozoru Technicznego, Prezesa Głównego Urzędu Miar i Komendanta Głównego Państwowej Straży Pożarnej w sprawie stosowania przepisów i norm technicznych w trakcie procesu inwestycyjnego budowy stacji tankowania wodoru, <https://www.gov.pl/web/klimat/Stanowisko-w-sprawie-stosowania-przepisow-i-norm-technicznych-w-trakcie-procesu-inwestycyjnego-budowy-stacji-tankowania-wodoru>, data uzyskania dostępu: 28 03 2023, archiwum:, zarchiwizowano: 10-06-2023 r.

⁶ Ganguli A and Bhatt V, "Hydrogen production using advanced reactors by steam methane reforming: A review.", doi: 10.3389/ftther.2023.1143987, 2023.

⁷ EUROPEAN COMMISSION EESD Contract N°: ENK5-CT-2001-00536, "Cluster Pilot Project for the Integration of RES into European Energy Sectors using Hydrogen", str.19.

⁸ Asia Industrial Gases Association, AIGA 082/13, „Combustion Safety For Steam Reformer Operation,”, Sigapur, 2012., str 6.

⁹ CS Omega 2020, 5, 31, 19667–19681 Publication Date: July 30, 2020, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02344>.

¹⁰ JarońT., „Synteza i charakterystyka fizykochemiczna borowodorku itru(III) w fazie stałej oraz jego pochodnych w kontekście ich zdolności do magazynowania wodoru,” Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 2022.

¹¹ Szymak P., „Metody magazynowania wodoru w platformach podwodnych,” *Logistyka*, pp. 2694-2702, 2013.

-
- ¹² Demirci U. et al., „Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell,” *Fuel Cells from Fundamentals to Systems*, tom 10, nr 3, pp. 335-350, 2010.
- ¹³ Karta charakterystyki substancji chemicznej, bromowodorek sodu, https://www.poch.com.pl/1/wysw/msds_clp.php?A=5912cc371672c99e0001.
- ¹⁴ Grigoriev S.A. et al., „Hydrogen Safety Aspects related to high pressure PEM water electrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, tom 34, nr 14, str. 5986-5991, 2009.
- ¹⁵ Kamil Futyma, Marcin Wołowicz, Piotr Olesiejuk, „Analiza efektywności energetycznej technologii Power-to-Gas-to-Power,” Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Warszawska, „Nowa Energia” – 5-6/2019.
- ¹⁶ Jarafti M.J. et al., „Analysis and Simulation of Severe Accidents in a Steam Methane Reforming Plant,” *INTERNATIONAL JOURNAL OF OCCUPATIONAL HYGIENE*, tom 14, nr 63, str. 120-130, 2014.
- ¹⁷ Borowiecki T. et al., „Procesy i katalizatory pozyskania gazu syntezowego,” [Online]. Available: http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/rozdzial_14.pdf. [Data uzyskania dostępu: 28-03-2023], str. 267
- ¹⁸ Katarzyna Suchodolska, Bezpieczeństwo Geologicznej Sekwestracji CO₂ – Zagrożenia i Prewencja, Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Tom 7, 2012, str.250
- ¹⁹ „Cluster pilot project for the integration of res into european energy sectors using hydrogen,” University of Las Palmas, Gran Canaria, 2007.
- ²⁰ EIGEA, European Industrial Gases Association AISBL, Safe start up and shut down practices for steam reformers, DOC 185/20, str. 12.
- ²¹ Molkov V., Fundamentals of Hydrogen Safety Engineering I, ISBN 978-87-403-0226-4, 2012.
- ²² Perelli S., Genna G., „Hazards Identification and Risk Management of Hydrogen Production and Storage Installations,” *Chemical Engineering Transactions*, tom 96, str. 193-198, 2022.
- ²³ „H2Tools,” [Online]. Available: <https://h2tools.org>. [Data uzyskania dostępu: 28-03-2023].
- ²⁴ EIGA, „Environmental impacts of hydrogen plants,” European Industrial Gases Association AISBL, Bruksela, 2013.
- ²⁵ „Kapuni green hydrogen project summary,” Hiringa, 2021
- ²⁶ Fliszkiewicz M. et al., „Możliwości stosowania programów komputerowych w inżynierii bezpieczeństwa pożarowego,” *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, tom 1, str. 47-60, 2013.
- ²⁷ Zhiwen M. et al., „A comprehensive modeling method for proton exchange membrane electrolyzer development,” *International Journal of Hydrogen Energy*, tom 46, nr 34, str. 17627-17643, 2020.
- ²⁸ Anh Tran et al., „CFD modeling of a industrial-scale steam methane CFD modeling of a industrial-scale steam methane,” *Chemical Engineering Science*, tom 171, str. 576-598, 2017.