



## **PUBLIKACJA INFORMACYJNA 11/I**

### **BEZPIECZNE WYKORZYSTANIE WODORU JAKO PALIWA W KOMERCYJNYCH ZASTOSOWANIACH PRZEMYSŁOWYCH**

czerwiec  
**2021**

Publikacje I (Informacyjne) wydawane przez Polski Rejestr Statków S.A.  
mają charakter instrukcji lub wyjaśnień przydatnych przy stosowaniu  
Przepisów PRS

GDAŃSK

Publikacja 11/I – Bezpieczne wykorzystanie wodoru jako paliwa w komercyjnych zastosowaniach przemysłowych – czerwiec 2021.

Niniejsza *Publikacja* została zaakceptowana przez Dyrektora Pionu Okrętowego oraz Dyrektora Pionu Nadzorów Przemysłowych Polskiego Rejestru Statków S.A. w dniu 30 czerwca 2021 roku.

© Copyright by Polski Rejestr Statków, 2021

PRS/RP, 06/2021

# SPIS TREŚCI

<b>Wykaz skrótów</b> .....	5
<b>1 Wstęp</b> .....	7
<b>2 Zawartość publikacji</b> .....	9
<b>3 Wodór jako paliwo alternatywne</b> .....	10
<b>4 Metody produkcji wodoru</b> .....	14
4.1 Wytwarzanie wodoru z OZE.....	15
4.2 Wytwarzanie wodoru w systemach produkcyjnych na morzu (Offshore).....	16
4.3 Wytwarzanie wodoru z wody morskiej .....	18
4.4 Koszt wytwarzania wodoru do zastosowań przemysłowych .....	19
4.5 Potencjalny trend redukcji kosztu produkcji wodoru pomiędzy 2020 i 2050 .....	20
<b>5 Magazynowanie i transport</b> .....	22
5.1 Porównanie metod .....	22
5.2 Wodór w stanie gazowym .....	22
5.3 Problem kosztu zbiorników w aspekcie bezpieczeństwa .....	23
5.4 Wodór w stanie ciekłym.....	23
5.5 Transport wodoru drogą wodną .....	24
5.6 Sposoby magazynowania.....	26
5.7 Idealny sposób przechowywania .....	27
5.8 Kontenery/zbiorniki przeznaczone do transportu wodoru .....	27
5.9 Wodór jako paliwo okrętowe.....	29
5.10 Optymalizacja wyboru typu zbiornika.....	29
<b>6 Instalacje rurociągów i armatura</b> .....	30
6.1 Dobór materiału do technologii wodorowych .....	30
6.2 Dobór komponentów do technologii wodorowych .....	31
6.3 Kruchość wodorowa .....	32
6.4 Ogólne wytyczne dla rurociągów i armatury w instalacjach wodoru sprężonego .....	33
6.5 Połączenia.....	33
6.6 Ogólne wytyczne dla rurociągów i armatury w instalacjach wodoru skroplonego .....	33
6.7 Materiały do pracy w kontakcie z wodorem.....	34
<b>7 Wybrane aspekty bezpieczeństwa</b> .....	37
7.1 Ryzyka związane z wykorzystaniem wodoru.....	38
7.2 Wprowadzenie do bezpieczeństwa wodorowego.....	40
<b>7.3 Zagrożenia pożarowe, zapobieganie pożarom i wybuchom</b> .....	41
<b>8 Certyfikacja</b> .....	43
8.1 Certyfikacja technologii wodorowych .....	43
8.2 Certyfikacja źródła pochodzenia wodoru.....	43
8.3 Certyfikacja urządzeń i systemów transportu i magazynowania – aplikacje lądowe .....	44
8.4 Certyfikacja systemów transportu i magazynowania w transporcie wodnym .....	44
8.5 Certyfikacja elektrolizerów.....	45
<b>9 Normy i standardy dla wodoru i systemów magazynowania</b> .....	46
<b>Literatura</b> .....	48
<b>Spis tabel</b> .....	49
<b>Spis rysunków</b> .....	49



## WYKAZ SKRÓTÓW

ADN	Directive 2008/68/EC on the inland transport of dangerous goods ADN (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Inland Waterways) – umowa europejska dotycząca międzynarodowego <u>przevozu towarów niebezpiecznych</u> śródlądowymi drogami wodnymi
ADR	ADR (fr. <i>L' Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route</i> ) – międzynarodowa konwencja dotycząca drogowego przewożu towarów i ładunków
ANSI	American National Standards Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASME BVPC	ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC) – norma dotycząca projektowania, produkcji, inspekcji i testowania wszelkiego rodzaju zbiorników ciśnieniowych
ATEX	ATEX – od fr. <i>Atmosphères Explosibles</i> – Dyrektywa Unii Europejskiej (akt prawny) definiująca wymagania zasadnicze, jakie musi spełniać każdy produkt przeznaczony do stosowania w strefach zagrożonych wybuchem
BIMCO	Baltic and International Maritime Council
CCS	Carbon Capture and Storage
CGH2	Compressed Gaseous Hydrogen
ES-TRIN	European Standard laying down Technical Requirements for Inland Navigation vessels (ES-TRIN) – Europejska norma ustanawiająca wymogi techniczne dla statków żeglugi śródlądowej
FMECA	Failure Mode and Effects Analysis – analiza rodzajów i skutków możliwych błędów. Metoda ta ma na celu zapobieganie skutkom wad, które mogą wystąpić w fazie projektowania oraz w fazie wytwarzania.
GAD	Gas Appliances Directive (GAD 2009/142/EC)
CGH2	Compressed Hydrogen
HAZID	Hazard Identification Study
HAZOP	Hazard and Operability Studies – Analiza zagrożeń i zdolności operacyjnych
HTHA	High Temperature Hydrogen Attack
IACS	International Association of Classification Societies
LH2	Liquified Hydrogen
IGC	The International Code of the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk ( <i>IMO IGC Code</i> )
IGF	International Code of Safety for Ship Using Gases or Other Low-flashpoint Fuels ( <i>IMO IGF Code</i> )
IMO	International Maritime Organization
IRENA	International Renewable Energy Agency
LNG	Liquid Natural Gas
LPG	Liquid Petroleum Gas
LVD	Low Voltage Directive

MEGC	Multiple-Element Gas Containers
MEW	Morskie Elektrownie Wiatrowe
NIST	The National Institute of Standards and Technology < <a href="https://www.nist.gov/">https://www.nist.gov/</a> >
NREL	The National Renewable Energy Laboratory -NREL
OZE	Odnawialne źródła energii
PED	Pressure Equipment Directive
PRS	Polish Register of Shipping
SIGTTO	<i>The Society of International Gas Tanker and Terminal Operators</i>

## 1 WSTĘP

Rosnąca ilość emisji CO<sub>2</sub> i wynikające stąd globalne ocieplenie są faktem, który obserwujemy wszyscy. Aby spełnić zobowiązania wynikające z porozumienia paryskiego z roku 2015 (Konferencja Stron (COP 21) ramowej konwencji ONZ w sprawie zmian klimatu (UNFCCC) konieczne są nowe rozwiązania. Z tego też względu, Unia Europejska finansuje programy badawcze i badawczo-wdrożeniowe mające na celu opracowanie technologii pozyskiwania i wykorzystania nowych technologii w branżach, gdzie wodór może pełnić znaczącą rolę jako nośnik energii. Dotyczy to w szczególności branż związanych z szeroko pojmowanym transportem oraz produkcją i przetwarzaniem energii. Obserwowany w ostatnim czasie wzrost zainteresowania wodorem jako zamiennikiem paliw węglowodorowych jest czynnikiem, który spowodował powstanie tej publikacji Polskiego Rejestru Statków (PRS).

Wodór (ang. *Hydrogen*) został odkryty przez Henry'ego Cavendisha w 1766. Nazwę wymyślił Antoine Laurent de Lavoisier jako złożenie greckich słów oznaczających *wodę* – "hydor" (ang. *water*) i *zrodzić* – "genen" (ang. *to engender*). Wodór jest bardzo lekkim gazem bez zapachu, reagującym z innymi substancjami chemicznymi, co jest jego ogromną zaletą przy zastosowaniach przemysłowych w procesach technologicznych w przemyśle chemicznym oraz rafineryjnym. W atmosferze w formie niezwiązanej występuje w śladowych ilościach w dolnych warstwach atmosfery. W dzisiejszych czasach surowcem bazowym do produkcji wodoru jest gaz ziemny. Ogromny wzrost zainteresowania tym gazem wynika z faktu jego ogromnego potencjału energetycznego (120 MJ/kg) oraz braku cząsteczki węgla, co czyni go obiecującym nośnikiem energii na nadchodząca przyszłość.

Realizacja strategii wytwarzania energii elektrycznej w sposób ekologiczny jest tylko częściowym rozwiązaniem problemu, gdyż pozostają dwie poważne kwestie – jak zapewnić ciągłość zasilania w energię elektryczną w sytuacji, gdy coraz większy udział w jej wytwarzaniu mają nieprzewidywalne i niedostępne w sposób ciągły źródła odnawialne (wiatr, słońce) oraz jak dokonać dekarbonizacji 50% zużywanej energii, której wg Międzynarodowej Agencji Energii Odnawialnej (International Renewable Energy Agency – IRENA) nie da się zastąpić energią elektryczną do roku 2050.

Wykorzystanie wodoru (H<sub>2</sub>) przy stworzeniu odpowiednich i akceptowalnych społecznie warunków jego wytwarzania, magazynowania oraz stosownych łańcuchów logistycznych może pomóc rozwiązać oba te wyzwania i stać się ostatecznym, ogólnodostępnym remedium na problem zmian klimatycznych.

Wykorzystanie energii elektrycznej wytwarzanej w sposób ekologiczny z pomocą wodoru będzie możliwe po wdrożeniu przemysłowych metod rozkładu wody przez zastosowanie elektrolizerów lub rozkładu naturalnego gazu (metanu) z wychwyceniem węgla. Wodór jest w zasadzie niewyczerpanym, czystym, nadającym się do przechowywania i transportu nośnikiem energii.

Potencjał wodoru znany jest od lat, jednakże jeszcze do niedawna przeszkodą była cena czystego wodoru. W 2000 roku jego produkcja kosztowała 40 razy więcej niż produkcja paliw ropopochodnych. Do 2010 roku współczynnik ten spadł do wartości 15, a obecnie wynosi już tylko 2 i są widoki na osiągnięcie progu rentowności. Dotychczas pomagała redukcja kosztów produkcji energii odnawialnej, ale aby wykonać kolejny krok konieczne jest obniżenie kosztów produkcji elektrolizerów. Możliwe jest to przy masowej produkcji elektrolizerów – spodziewany efekt skali przyniósłby 7-krotne obniżenie nakładów inwestycyjnych na ich produkcję, a to spowodowałoby, że cena produkcji ekologicznego wodoru spadłaby do połowy obecnej ceny produkcji paliw ropopochodnych.

Aby osiągnąć efekt skali potrzebne są odpowiednie decyzje w celu sfinansowania szerokiego spektrum prac badawczo-wdrożeniowych oraz stworzenie nowych lub też modernizacja istniejących

branż, które wykorzystywałyby w sposób bezpieczny i budzący zaufanie wodór. Dotyczy to zwłaszcza w tych dziedzin życia gospodarczego, gdzie zastępować on będzie tradycyjnie wykorzystywane nośniki energii oraz wszelkiego rodzaju środki, czy też urządzenia do ich wydobycia, transportu, przeróbki oraz wykorzystania w procesach życia społeczno-gospodarczego. Europa chce być tutaj liderem, podobnie jak to miało miejsce w przypadku transformacji energetycznej, która wykreowała znaczące zapotrzebowanie na panele słoneczne i turbiny wiatrowe powodując obniżenie zasadniczych kosztów.

Kreując zapotrzebowanie na wodór można dokonać przełomu wykorzystując do tego istniejącą infrastrukturę np. odpowiednio zweryfikowaną pod względem bezpieczeństwa sieć gazociągów. Trwające analizy i pilotażowe realizacje w Europie wskazują, że możliwe jest mieszanie 5% do 10% wodoru z gazem ziemnym, bez potrzeby inwestowania w infrastrukturę lub wyposażenie. To może skutecznie rozdzielić kwestię rozwoju produkcji wodoru od budowy sieci przesyłowej.

Chcąc być liderem w sprawach klimatycznych i osiągać z tego tytułu korzyści, Europa nie zamierza być tylko rynkiem zbytu dla tańszych producentów, lecz chciałaby połączyć swoje umiejętności i zasoby w jednej fabryce odpowiednio dużej, aby koszty produkcji elektrolizerów od samego początku były niskie. To dałoby Europie pozycję rynkowego lidera i spowodowało, że rewolucja wodorowa byłaby w zasięgu możliwości konsumentów i przemysłu na całym świecie.

Priorytetem UE jest rozwój produkcji wodoru odnawialnego z wykorzystaniem głównie energii wiatrowej i słonecznej. Wodór „odnawialny” (zielony) jest wariantem najbardziej zbieżnym z długoterminowym celem w zakresie neutralności klimatycznej. Wybór wodoru odnawialnego wynika z wiodącej roli europejskiego przemysłu w produkcji elektrolizerów. Do 2050 roku wodór odnawialny powinien być stopniowo wprowadzany na dużą skalę równoległe do rozwoju produkcji energii ze źródeł odnawialnych, w miarę rozwoju technologii i obniżania kosztów produkcji.

Analizy opłacalności wykorzystania wodoru w przemyśle wskazują na fakt, iż sukces związany z dekarbonizacją oraz rozpowszechnieniem wodoru jako nośnika energii będzie w dużej mierze zależeć od ceny tony za emisję CO<sub>2</sub>. Należy mieć nadzieję, że cele zawarte w Polityce Energetycznej Polski 2040 (PEP 2040), czy polskiej strategii wodorowej, realnie wyznaczają cenę CO<sub>2</sub> w przyszłości ze wszystkimi jej skutkami. Posiadana wiedza o infrastrukturze związanej z wytwarzaniem wodoru, magazynowaniem, transportem oraz szeroko pojętą logistyką wskazuje, iż naprawdę polski rynek wodoru dopiero trzeba stworzyć. Nawet w przypadku zastosowania wodoru w komunikacji są duże wątpliwości, ale z szeregu publikacji i zawartych tam prognoz i statystyk można wnioskować, że tzw. transport ciężki może być pierwszym z beneficjentów wprowadzenia wodoru jako paliwa.



## 2 ZAWARTOŚĆ PUBLIKACJI

Publikacja 11/I zawiera podstawowe informacje na temat wykorzystania wodoru w postaci gazowej lub ciekłej w zastosowaniach przemysłowych, zwłaszcza w powiązaniu z tematyką wytwarzania wodoru drogą elektrolizy, transportu oraz wykorzystaniem wodoru do zasilania systemów energetyczno-napędowych statków.

Mając na uwadze obszerność tematyki związanej z wykorzystaniem wodoru, w niniejszej Publikacji ograniczono się do ogólnego przedstawienia następujących zagadnień:

- charakterystyki wodoru jako paliwa;
- wytwarzania czystego wodoru;
- magazynowania wodoru w postaci ciekłej lub gazowej, w tym z wykorzystaniem zestawów do magazynowania w postaci modułów kontenerowych;
- wstępu do zagadnień materiałowych związanych z konstrukcją instalacji LH2 lub CH2 do zastosowań w transporcie;
- wymagań dla instalacji wodoru jako paliwa do napędu i wytwarzania energii na jednostkach pływających nowych oraz modernizowanych.

Zawarte w niniejszej Publikacji informacje w pierwszej kolejności mogą być wykorzystane do certyfikacji urządzeń techniki wodorowej zwłaszcza magazynowania w zastosowaniach wodoru jako paliwa w transporcie wodnym oraz lądowym. Przeprowadzając analizę konkretnego przypadku zastosowania wodoru należy dokonać oceny dojrzałości technologicznej koncepcji uwzględniając konkretne urządzenia do konwersji energii zawartej w wodorze na postać użyteczną oraz zaplanowane do praktycznego wykorzystania komponenty danego systemu.

Jako przykład takiej analizy może posłużyć Tabela 2.1 z oceną dojrzałości technologicznej urządzeń i technologii planowanych do wykorzystania w systemach napędowo-energetycznych statków zasilanych paliwami alternatywnymi.

**Tabela 2.1**  
**Ocena dojrzałości technologicznej**

Typ paliwa	Jednostka konwersji energii	Komponenty systemu pokładowego	Obszar działania statku	Stopień dojrzałości
LNG	Silniki spalinowe	Eng+StT+Ssyst	Obszar morski/śródl.	★
LPG	Silniki spalinowe	Eng+StT+Ssyst+EGR/SCR	Obszar morski/śródl.	★★/★★★
Metanol	Silniki spalinowe/ ogniwa paliwowe	Eng+StT+Ssyst+EGR/SCR	Obszar morski/śródl.	★★
Wodór	Silniki spalinowe/ ogniwa paliwowe	FC+StT+ElMot+Batt	Obszar morski/śródl.	★★/★★★
Elektryczność	Bateria akumulatorowa	ElMot+Batt+BMS	Obszar morski/śródl.	★
Paliwa syntetyczne (DME)	Silniki spalinowe	Eng+StT+Ssyst	Obszar morski/śródl.	★★★
Biopaliwa	Silniki spalinowe	Eng+StT+Ssyst	Obszar morski/śródl.	★★
Eng – silnik spalinowy, StT – zbiornik paliwa, Ssyst – instalacja zasilania paliwem, Batt – bateria akumulatorowa, EGR – System recyrkulacji spalin, SCR – selektywna redukcja katalityczna, ElMot – system napędu elektrycznego, BMS – system kontroli baterii, FC – ogniwa paliwowe				
Stopnie dojrzałości: ★ - wysoki; ★★ - średni; ★★★ - niski				

W przypadku planowanego wykorzystania wodoru zalecane jest przeprowadzenie kompleksowej analizy całego procesu związanego z bezpieczeństwem oraz techniczną funkcjonalnością

projektowanego przedsięwzięcia mając również na uwadze czas planowanej eksploatacji systemu i poszczególnych urządzeń wchodzących w jego skład.

### 3 WODÓR JAKO PALIWO ALTERNATYWNE

#### Definicje

Zastosowanie i wykorzystanie wodoru wynika z dążenia do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska przez gazy i cząstki stałe emitowane podczas procesów konwersji energii chemicznej na inne postacie energii w celu ich wykorzystania np. w urządzeniach napędowych jednostek pływających oraz ich systemach i urządzeniach przeznaczonych do realizacji wymagań funkcjonalnych.

Powszechnie stosowane technologie otrzymywania wodoru wykorzystują głównie procesy termiczno-chemiczne, w których materiałem wejściowym są paliwa nieodnawialne, takie jak węgiel, ropa naftowa lub gaz ziemny.

Przemysłowe metody produkcji wodoru obejmują:

- procesy oparte na reformingu benzyny, który polega na zwiększaniu liczby oktanowej w procesie odwodornienia węglowodorów nasyconych i otrzymaniu aromatycznych;
- procesy oparte na reformingu metanu parą wodną, przeprowadzane w aparaturze wykorzystującej rurki ceramiczne, przy zastosowaniu niklu jako katalizatora;
- elektrolizę wody, która polega na odwróconym procesie spalania wodoru i pozwala uzyskać wodór najwyższej czystości;
- metodę Boscha, która polega na rozkładzie pary wodnej przy użyciu rozgrzanego do 1200 °C koksu.

Ze względu na sposób produkcji stosuje się następujące określenia wodoru:

- szary wodór – wodór uzyskiwany z paliw kopalnych przy wykorzystaniu energii pochodzącej z takich paliw, i którego wytwarzanie wiąże się z wysoką emisją CO<sub>2</sub>,
- niebieski wodór – wodór uzyskiwany tak jak szary wodór, z tym że proces ten jest połączony z technologią wychwytywania i składowania CO<sub>2</sub> (CCS),
- zielony wodór – wodór uzyskiwany w procesie elektrolizy wody z wykorzystaniem energii pochodzącej w 100% ze źródeł odnawialnych.

W przypadku przemysłowych procesów mających na celu uzyskanie jak najczystszej wodoru w nadchodzącym okresie większość opracowań wskazuje na zasadność wykorzystania elektrolizatorów o dużej mocy zasilanych energią elektryczną pochodzącą ze źródeł odnawialnych np. energii wiatru.

Elektrolizery są urządzeniami do przeprowadzania procesu elektrolizy rozumianego jako zmiany struktury chemicznej substancji pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego. Elektrolizery wymagają zasilania elektrycznego celem wymuszenia ruchu elektronów pomiędzy anodą i katodą w postaci jonów, a wówczas źródło prądu przekazuje energię reagentom elektrolizera i zachodzi proces endoenergetyczny. Przy produkcji wodoru, proces ten jest wykorzystywany do rozbicia atomów H<sub>2</sub>O na atomy H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Proces elektrolizy wody zachodzi dzięki zawartym w niej jonach. Elektroliza czystej lub destylowanej wody wymaga użycia nanotechnologii celem zmniejszenia dystansu pomiędzy anodą i katodą, umożliwiając zjawisko samojonizacji wody.

Wodór może być także wytwarzany w procesie reformingu. Reforming – jedna z metod otrzymywania gazu syntezowego, na który składa się wodór. Większość z metod wymaga stosowania odpowiedniego katalizatora i warunków prowadzenia procesu. Najczęściej wykorzystywanymi metodami są reforming parowy i jego odmiana – reforming autotermiczny, w której dodaje się tlen, co przy odpowiednim dawkowaniu substratów reakcji pozwala otrzymać gaz syntezowy z różnym nadmiarem H<sub>2</sub> w stosunku do CO. Wytwarzanie wodoru odbywa się w urządzeniu zwanym

reformerem. Do otrzymywania wodoru wykorzystywane są reformery do produkcji gazu syntezowego, którego wodór jest składnikiem. Głównymi reformerami wykorzystywanymi w przemyśle są reformery autotermiczne, zintegrowane oraz przede wszystkim konwekcyjne.

Jednym z najważniejszych zagadnień związanych z produkcją wodoru jest późniejsze jego magazynowanie oraz transport. Najpowszechniej stosowaną metodą magazynowania stosunkowo niewielkich ilości wodoru jest jego magazynowanie w postaci gazowej pod ciśnieniem (np. w butlach i zbiornikach ciśnieniowych). Drugą rozpowszechnioną i sprawdzoną metodą stosowaną przy większych ilościach wodoru jest jego magazynowanie w postaci ciekłej (np. w zbiornikach kriogenicznych jako czysty skroplony wodór).

Inne metody magazynowania wodoru w zastosowaniach mobilnych lub stacjonarnych obejmują:

- magazynowanie w zbiornikach ciśnieniowych zawierających wodorki metali,
- magazynowanie w postaci substancji chemicznych podlegających łatwemu procesowi rozkładu np. w postaci amoniaku,
- magazynowanie w postaci metanolu.

Możliwe jest również magazynowanie wodoru w kawernach solnych oraz transport za pomocą rurociągów na większe odległości, jednakże jest to związane z koniecznością rozwiązania szeregu problemów technicznych i finansowych.

### Wodór jako nośnik energii

Wodór może być stosowany w różnych gałęziach przemysłu, oraz podczas realizacji prac naukowo-badawczych i badawczo-rozwojowych. Przykładowo można wskazać następujące zastosowania wodoru:

- jako paliwo (w postaci ciekłej lub gazowej) w transporcie lądowym i wodnym, bądź w postaci wodorków, czy też w materiałach węglowych;
- jako paliwo w ogniach paliwowych, do zamiany energii chemicznej na elektryczną – zarówno w mobilnych, jak i stacjonarnych aplikacjach;
- jako paliwo w samolotach, raketach i statkach kosmicznych;
- do zasilania generatorów magnetohydrodynamicznych (MHD);
- do magazynowania energii odnawialnej pozyskiwanej okresowo,
- do wyrównania obciążeń szczytowych w systemach elektroenergetycznych.

Zastosowanie wodoru jako paliwa na szeroką skalę ma zarówno wady, jak i zalety. Zestawienie najważniejszych z nich zawarte jest w Tabeli 3.1.

**Tabela 3.1**  
**Wady i zalety zastosowania wodoru jako paliwa**

Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> <li>– powszechne występowanie i niekończące się zasoby,</li> <li>– możliwość produkcji z różnych surowców i za pomocą różnych metod,</li> <li>– brak zanieczyszczeń podczas spalania wodoru,</li> <li>– zastosowanie silników wodorowych w lotnictwie mogłoby zwiększyć ich zasięg.</li> <li>– w wielu wypadkach stosowanie wodoru jest bezpieczniejsze niż paliw płynnych.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– wodór nie występuje w postaci niezwiązanej, a jego produkcja wymaga wiele energii,</li> <li>– wysokie koszty związane z budową sieci magazynowania, transportu oraz dystrybucji wodoru,</li> <li>– wysokie koszty związane z produkcją i zastosowaniem wodoru oraz jego transportem i magazynowaniem,</li> <li>– produkcji wodoru z kopaliny towarzyszy wydzielanie się dużych ilości CO<sub>2</sub>.</li> </ul>

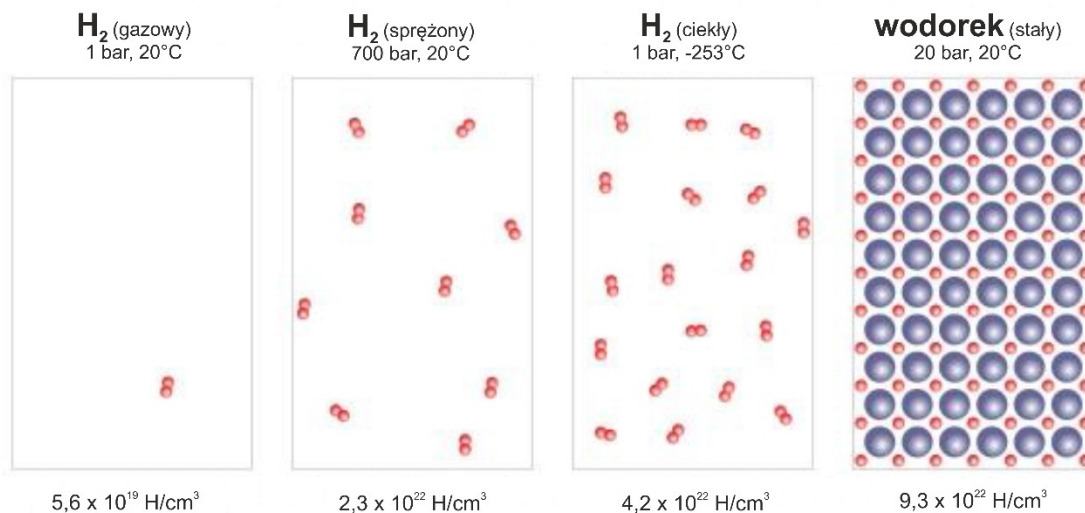
Technologie związane z wytwarzaniem i logistyką zapewnienia dostaw wodoru rozwijają się bardzo szybko, jednak do uzyskania pełnego sukcesu komercyjnego należy rozwiązać problem taniego pozyskiwania i magazynowania wodoru. Wodór jako paliwo do wykorzystania w transporcie samochodowym jest z pewnością uzasadnionym przez szereg prac studialnych pomysłem ze względu na ekonomiczne korzyści z rozbudowania struktury logistycznej i znaczącą ilość ciężkich pojazdów drogowych, co w efekcie może się przełożyć na obniżenie ilości zanieczyszczeń emitowanych przez transport samochodowy, powietrzny i wodny oraz osiągnięcie zakładanych celów w ochronie środowiska naturalnego.

### Własności wodoru – gazowego/ciekłego

Przykładowe własności wodoru przedstawiono w Tabeli poniżej.

**Tabela 3.2**  
**Przykładowe formy wodoru i jego własności**

	<b>Wodór atomowy</b>
liczba atomowa	1
masa atomowa	1,0080
potencjał jonizacji	13,595 elektronowoltów
powinowactwo elektronowe	0,7542 elektronowoltów
spin jądrowy	1/2
jądrowy moment magnetyczny (magnetony jądrowe)	2,7927
jądrowy moment kwadrupolowy	0
elektroujemność (Pauling)	2,1
	<b>Wodór cząsteczkowy</b>
odległość wiązania	0,7416 angstromów
energia dysocjacji (25 °C)	104,19 kilokalorii/mol
potencjał jonizacji	15,427 elektronowoltów
gęstość ciała stałego	0,08671 gram/cm <sup>3</sup>
punkt topnienia	-259,20 stopni Celsjusza
ciepło topnienia	28 kalorii/mol
gęstość cieczy	0,07099 (-252.78 stopni)
punkt wrzenia	-252,77 stopni Celsjusza
ciepło parowania	216 kalorii/mol
temperatura krytyczna	-240,0 stopni Celsjusza
ciśnienie krytyczne	13,0 bar
gęstość krytyczna	0,0310 gram/cm <sup>3</sup>
ciepło spalania do wody (g)	-57.796 kilokalorii/mol



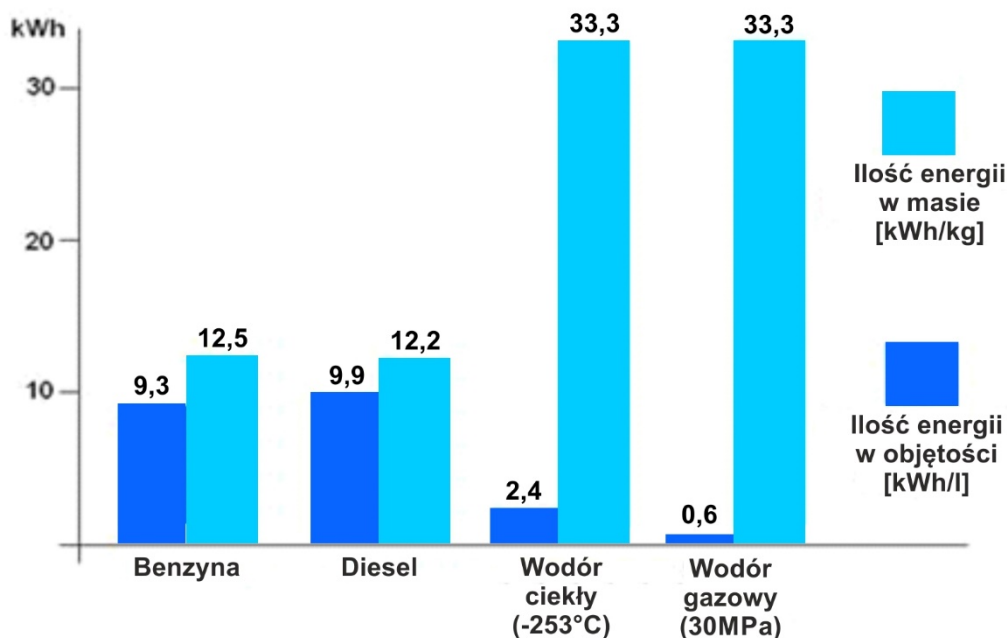
Rys. 3.1

Właściwości wodoru w zależności od jego gęstości

Źródło: <http://www.bep-sa.pl/aktualnosci/chiyodas-spera-hydrogentechnology.html>

### Magazynowanie paliwa

Porównanie gęstości energii



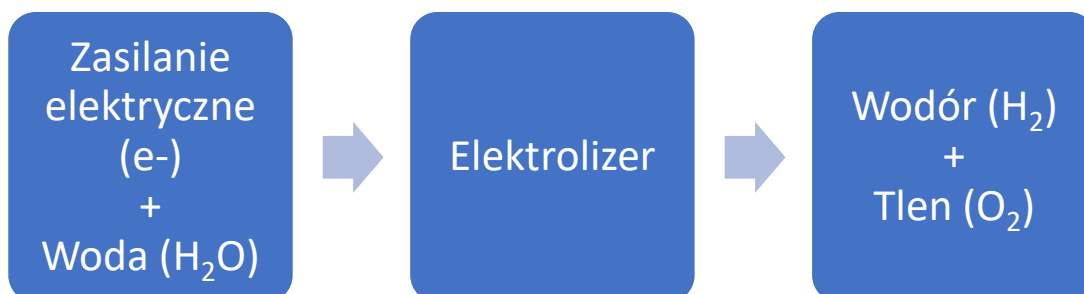
Rys. 3.2

Porównanie „gęstości energii” dla wodoru sprężonego i skroplonego w porównaniu do paliw węglowodorowych

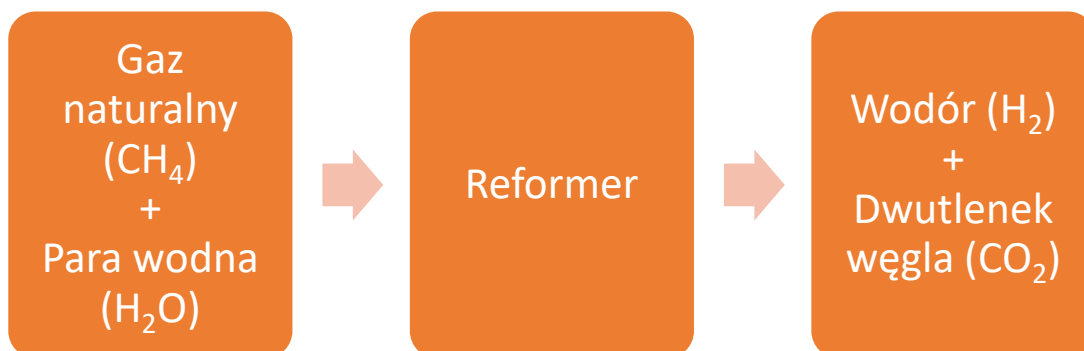
## 4 METODY PRODUKCJI WODORU

W praktyce wykorzystywane są dwie przemysłowe metody wytwarzania wodoru:

### .1 Proces elektrolizy wody



### .2 Reforming parowy gazu naturalnego



Produkcja wodoru z wykorzystaniem procesu elektrolizy wody charakteryzuje się użyciem źródła prądu, które może być tzw. zielonym źródłem (energii wiatrowej, energii słonecznej), co w połączeniu z brakiem niepożądanych produktów reakcji elektrolizy wody daje w pełni ekologiczne źródło wodoru.

Zaletą wykorzystania elektrolizerów zamiast reformerów jest możliwość włączania i wyłączania urządzenia oraz możliwość sterowania wydajnością, a co za tym idzie pełną kontrolą nad procesem produkcji. Reformer potrzebuje dość długiego czasu na rozpoczęcie procesu i działa pod stałym obciążeniem, co daje większą wydajność dla warunków normalnych, natomiast kontrola nad procesem jest ograniczona.

Największą przewagą pozyskiwania wodoru z procesu elektrolizy, oprócz wspomnianego braku produktów niepożądanych (jak np. CO<sub>2</sub> podczas reformingu), jest czystość „wodoru” oraz to, że jest wytwarzany pod zwiększonym ciśnieniem.

Stopień czystości wodoru określony jest w następujących normach:

- ISO 14687:2019 – Hydrogen fuel quality — Product specification
- ISO 14687-2 – Hydrogen fuel – Product specification – Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles
- PN-C-84908:1997 – Wodór sprężony – Norma zawiera klasyfikację wodoru o czystości technicznej, sprężonego, w zależności od zawartości głównego składnika. Ustalono wymagania. Opisano metody oznaczania zawartych w nim zanieczyszczeń.

W zastosowaniach praktycznych wykorzystuje się dwie główne technologie elektrolizy definiujące budowę elektrolizerów do zastosowań przemysłowych:

1. Elektroliza alkaliczna;
2. PEM (Proton Exchange Membrane) – Polimerowa membrana wymiany protonów.

Różnią się one głównie temperaturą pracy, używanym elektrolitem, jak również w coraz mniejszym stopniu dojrzałością techniczną.

**Elektroliza alkaliczna** jest obecna od dawna jako technologia pozyskiwania wodoru. Elektrolitem jest tutaj roztwór wodorotlenku potasu (KOH). Temperatura pracy elektrolizera mieści się w zakresie pomiędzy 60°C a 100°C. Ciśnienie pracy wynosi pomiędzy 1 bar a 30 bar. Wydajność elektrolizera jest na poziomie około 65%.

**Elektroliza PEM** jest dość młodą technologią. Jej głównym elementem jest układ membrana (polimer) – elektroda (katalizator). Woda jest podawana na anodę, która rozbija ją na tlen, elektrony i protony. Protony przechodzą przez membranę, natomiast elektrony migrują osobnym obwodem do katody. Protony na katodzie są redukowane w cząsteczkach wodoru. Membrana jest wykonana z polimeru, daje stabilność chemiczną procesu, przepuszcza protony oraz separuje gazy (wodór od tlenu). Cechuje się dużą żywotnością oraz wysokim ciśnieniem otrzymywanego wodoru.

Do produkcji większych ilości wodoru w postaci gazowej wykorzystuje się elektrolizery przemysłowe, których zakres mocy obejmuje zakres mocy od kilku kW do kilku MW, przy czym w planach prac badawczo-rozwojowych są urządzenia o mocach rzędu 20-40MW.

Obecnie stosowane są dwa podstawowe typy elektrolizerów różniące się przede wszystkim rodzajem elektrolitu:

- alkaliczne (elektrolitem jest np. wodny roztwór KOH lub NaOH, mogą pracować w zakresie temperatur od 25 do 100°C przy ciśnieniu 1-30 barów, sprawność 50-80%),
- PEM – elektrolitem jest stały polimer kwasu perfluorosulfonowego – PFSA, który równocześnie pełni rolę membrany wymiany protonów, mogą pracować w zakresie temperatur od 20 do 80°C przy ciśnieniu 1-80 barów, sprawność 60-80%).

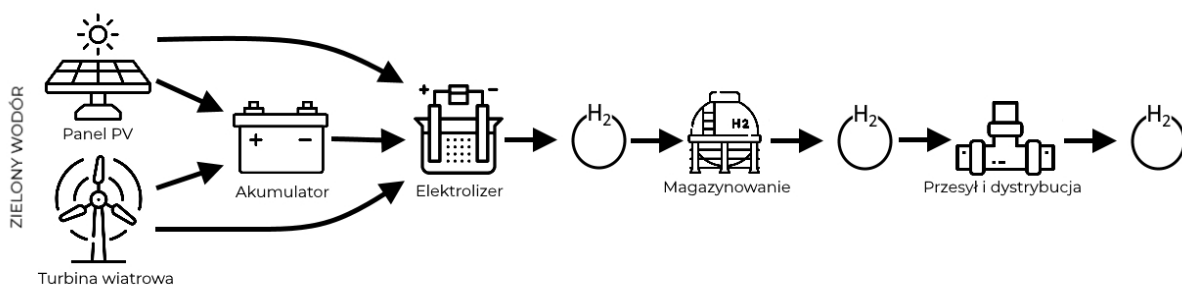
Niezawodność pracy elektrolizerów zależy od warunków technologicznych oraz parametrów procesu elektrolizy. Szczególnie ważny jest dobór materiałów do wykonania elementów odpowiedzialnych za ciągłość i utrzymanie parametrów procesu, co wpływa na jego bezpieczeństwo.

Zastosowane w konstrukcji elektrolizerów materiały powinny być odporne na procesy korozyjne w zakresie wymaganych temperatur pracy. Dodatkowym wymaganiem jest zdolność do zachowania charakterystyk materiałowych podczas kontaktu z wodorem.

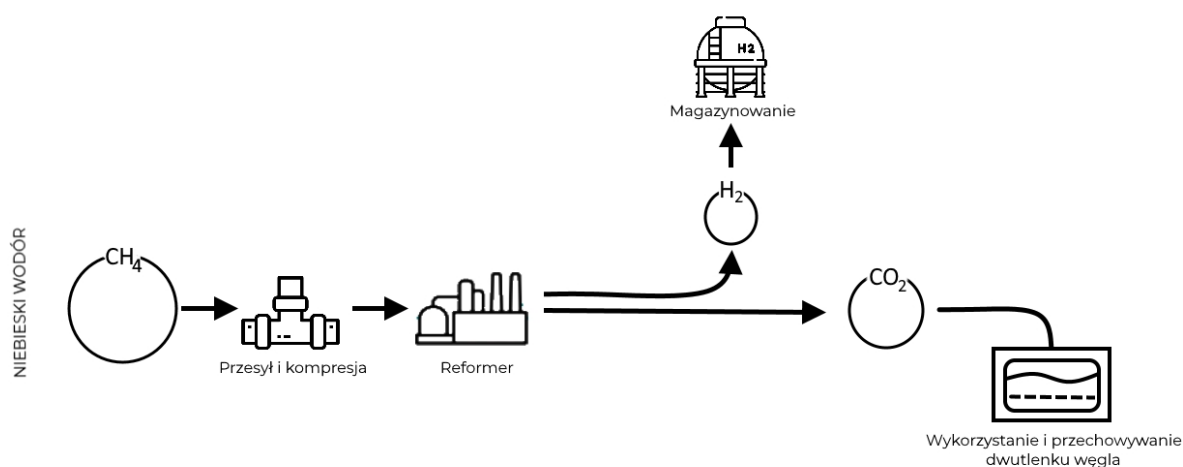
#### 4.1 Wytwarzanie wodoru z OZE

Poglądowy schemat na rys 4.1.1 obrazuje poszczególne etapy produkcji wodoru zielonego z wykorzystaniem energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych.

Schemat na rys. 4.1.2 przedstawia etapy produkcji wodoru niebieskiego z amoniaku, będącego nośnikiem energii zawierającym wodór związany chemicznie. Metoda taka może być przykładem wykorzystania amoniaku wytworzonego z pomocą energii OZE jako nośnika energii w postaci nadającej się do długotrwałego zmagazynowania.



Rys. 4.1.1  
Etapy produkcji wodoru zielonego



Rys. 4.1.2  
Etapy produkcji wodoru niebieskiego

## 4.2 Wytwarzanie wodoru w systemach produkcyjnych na morzu (Offshore)

Najbardziej obiecującą i prężnie rozwijaną metodą pozyskiwania wodoru z OZE jest wytwarzanie go z wody morskiej w urządzeniach instalowanych na platformach offshore, w których energia elektryczna do elektrolizy jest produkowana przez turbinę lub zespół turbin wiatrowych. Urządzenia mogą być instalowane na nowych, dedykowanych platformach lub na istniejących, wycyfrowanych z eksploatacji stałych platformach wydobywczych lub przetwórczych ropy i gazu po ich odpowiedniej adaptacji. Działające dziś platformy mogą posłużyć jako konstrukcje wsporcze dla zespołu elektrolizerów. Niezbędnym będzie jednak przeprowadzenie LTE (Life time extension – wydłużenie czasu życia) tych konstrukcji. Wykorzystanie i adaptacja już istniejącej infrastruktury do eksploatacji ropy i gazu do wywarzania wodoru na masową skalę jest obiecującym trendem, który pozwoli na stworzenie nowego działu w branży produkcji, konwersji oraz dystrybucji energii, zwłaszcza do zastosowań przemysłowych.



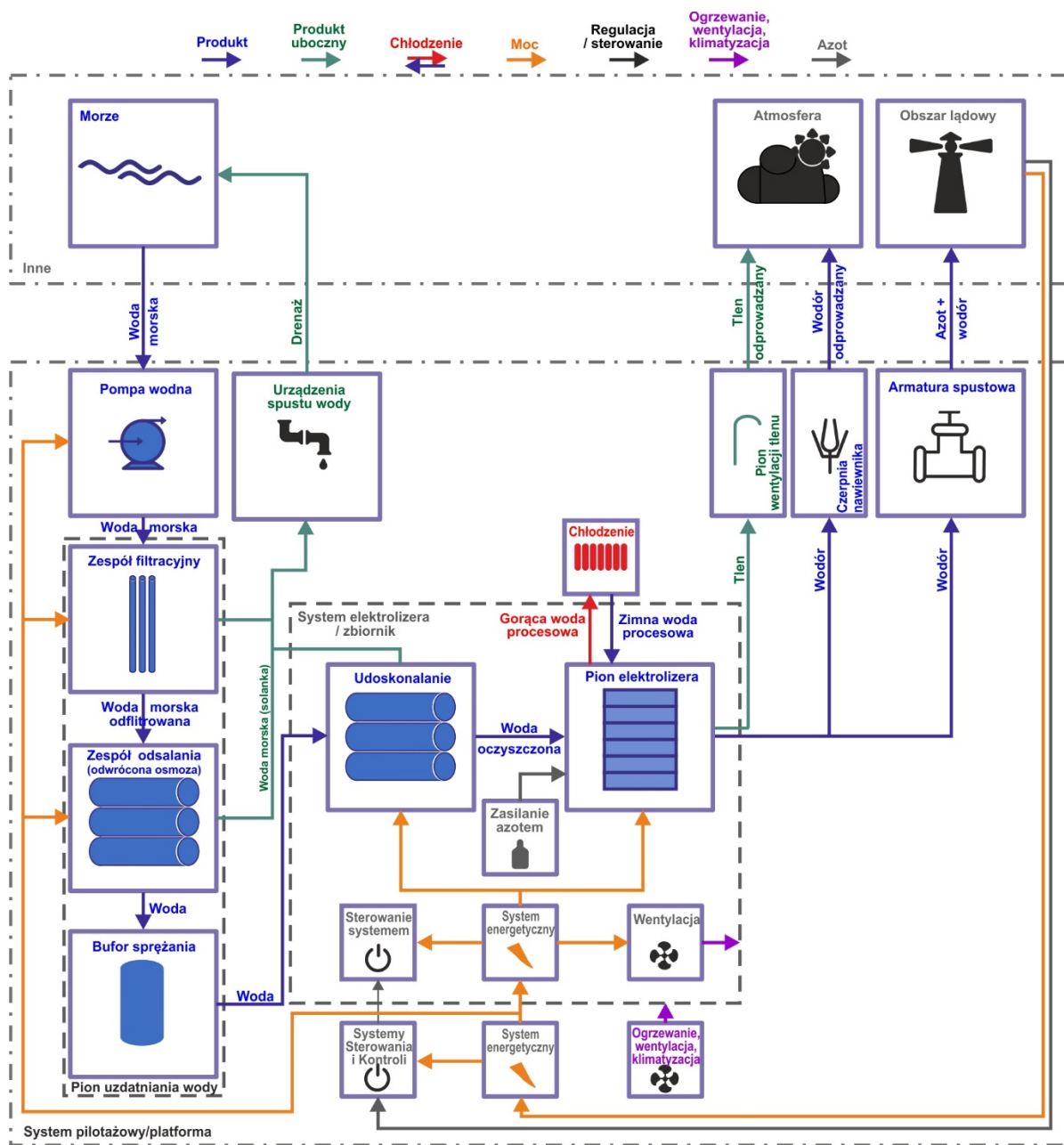
**Tabela 4.2**  
**Kryteria techniczne (T) i ekonomiczne (E) doboru elektrolizera**

Kryterium	Rodzaj	Opis	Wymóg
Żywotność	T+E	Oczekiwana długość życia komórek elektrolitycznych	Jak najdłuższa
Ciśnienie wodoru	T+E	Ciśnienie generowanego wodoru wpływa na użycie i obciążenie kompresora.	Jak najwyższe
Wymiary	T	Wymiary zarówno elektrolizera, jak i systemów pomocniczych-niezbędnych do poprawnej i bezpiecznej pracy	Jak najmniejsze
Ciężar	T	Ciężar zarówno elektrolizera, jak i systemów pomocniczych. Istotne szczególnie podczas transportu, jak również możliwości nośne konstrukcji na jakiej będzie zainstalowany elektrolizer.	Jak najmniejszy
Strefa zagrożenia wybuchem	T	Wymogi dyrektywy ATEX (Dyrektywa UE definiująca wymagania zasadnicze jakie musi spełniać produkt przeznaczony do stosowania w strefach zagrożonych wybuchem), wyznaczenie stref zagrożenia wybuchem.	Jak najmniejsza
Złożoność montażu	T	Specyficzne wymagania dotyczące montażu, użycia specjalistycznych narzędzi i wyspecjalizowanych monterów	Jak najmniejsza
Złożoność obsługi	T+E	Wymogi rozruchu, stopień automatyzacji pracy, ilość personelu do obsługi itp.	Jak najmniejsza
Niezawodność	T+E	Wskaźnik MTTF (Mean Time to Failure – średni czas do wystąpienia awarii) i inne pozwalające określić czas działania w warunkach normalnych. Możliwe tryby awaryjne	Jak największa
Wymogi serwisowania	T+E	Wymagane inspekcje, częstość czyszczenia, wymiany elementów zużywających się, kalibracja czujników itp.	Jak najmniejsze
Złożoność systemów pomocniczych	T+E	Ilość i złożoność wymaganych systemów pomocniczych zapewniających poprawną i bezpieczną pracę elektrolizera	Jak najmniejsza
Sprawność konwersji	E+T	% energii elektrycznej wykorzystanej do faktycznej produkcji wodoru może bazować na wartościach kalorycznych lub być wyrażony w Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /MWh	Jak najwyższa
Koszt w fazie CAPEX (na rozwój i wdrożenie)	E	Koszty poniesione na MW mocy (zasilania) na elektrolizer i systemy pomocnicze (tzw. BoP – Balance of Payment)	Jak najniższe
Koszt wymiany komórek elektrolitycznych	E	CAPEX dla materiałów/urządzeń oraz koszty instalacji	Jak najniższa
Skalowalność	E+T	Możliwość rozbudowy wytwornicy wodoru w tej technologii do skali (zasilania) 10 MW, 100 MW i 1 GW oraz jak to wpływa na wydajność i opłacalność	Jak największa
Adaptacyjność	E+T	Szybkość rozruchu, kontrola nad przebiegiem procesu, wykorzystanie innego elektrolitu (np. wody słonej), wykorzystanie innego polimeru na materiał membrany itp.	Jak największa
Energochłonność podtrzymania	E+T	Ilość energii potrzebnej do utrzymywania elektrolizera w gotowości w przypadku wolnego rozruchu	Jak najniższa lub brak
Przewidywana stopa zwrotu	E	Biorąc pod uwagę powyższe kryteria i uwzględniając koszty transportu i magazynowania, w odniesieniu do ceny wodoru, po jakim czasie nakłady na urządzenie się zwrócą	Jak najwyższa

Źródło: Opracowanie własne na podstawie *Offshore Hydrogen Production in the North Sea Enables Far Offshore Wind Development*; OTC-30698-MS; *Offshore Technology Conference 2020*

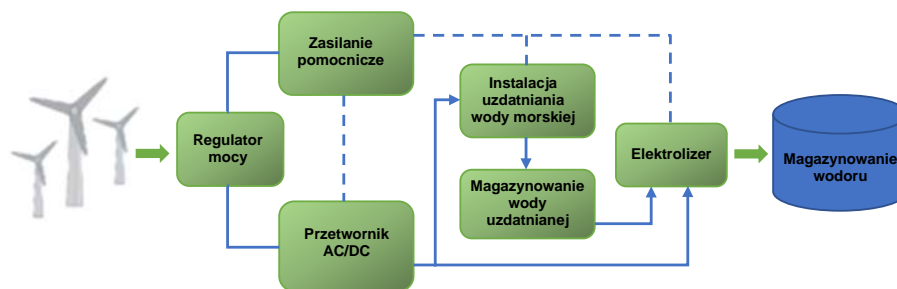
### 4.3 Wytwarzanie wodoru z wody morskiej

Schematy 4.3.1 i 4.3.2 poniżej przedstawiają schematy wytwarzania wodoru z wody morskiej.



Rys. 4.3.1  
Wytwarzanie wodoru bezpośrednio z wody morskiej

Źródło: *Offshore Hydrogen Production in the North Sea Enables Far Offshore Wind Development; OTC-30698-MS; Offshore Technology Conference 2020*



Rys. 4.3.2 Wytwarzanie wodoru z systemem odsalania i oczyszczania wody

Źródło: *Economic assesment of hydrogen production from sea water using wind energy: A case study*, SAGE, *Wind Engineering*, 2020

#### 4.4 Koszt wytwarzania wodoru do zastosowań przemysłowych

Z najnowszego raportu Międzynarodowej Agencji Energii Odnawialnej (IRENA) wynika, że do roku 2030 wodór wytwarzany w ramach energetyki ze źródeł odnawialnych może konkurować kosztowo z wytwarzaniem z paliw kopalnych. Może to nastąpić przy jednoczesnym spadku kosztów produkcji energii słonecznej i wiatrowej, usprawnieniach technologicznych oraz przy uzyskaniu efektu skali w przypadku elektrolizerów. Opracowanie Agencji 'Green Hydrogen Cost Reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal' (Redukcja kosztów produkcji zielonego wodoru: upowszechnianie technologii elektrolizerów w celu ograniczania globalnego ocieplenia do 1,5 °C) przedstawia środki stymulujące innowacje oraz strategie, które powinny być starannie przestudiowane przez rządy w dążeniu do zmniejszenia kosztów stosowania elektrolizerów o 40% w krótkim okresie oraz o 80% w długim.

Zielony wodór może odgrywać ważną rolę w strategiach dekarbonizacji, szczególnie tam, gdzie wyzwaniem dla niego jest bezpośrednia elektryfikacja w sektorach, które odporne są na takie zmiany, takich jak przemysł produkcji stali, chemikaliów, transport dalekobieżny, żegluga i transport lotniczy. Jednakże podstawową barierą w wytwarzaniu ekologicznego wodoru stanowią nadal przepisy, struktura rynku oraz koszty wytwarzania energii i elektrolizerów.

W opinii wielu ekspertów niezbędne jest wyrównywanie szans i możliwości w redukowaniu różnic kosztów wytwarzania paliw kopalnych i zielonego wodoru. Konkurencyjne kosztowo wytwarzanie ekologicznego wodoru może pomóc budować prężny system energetyczny, bazujący na nowoczesnych technologiach i na miarę XXI wieku.

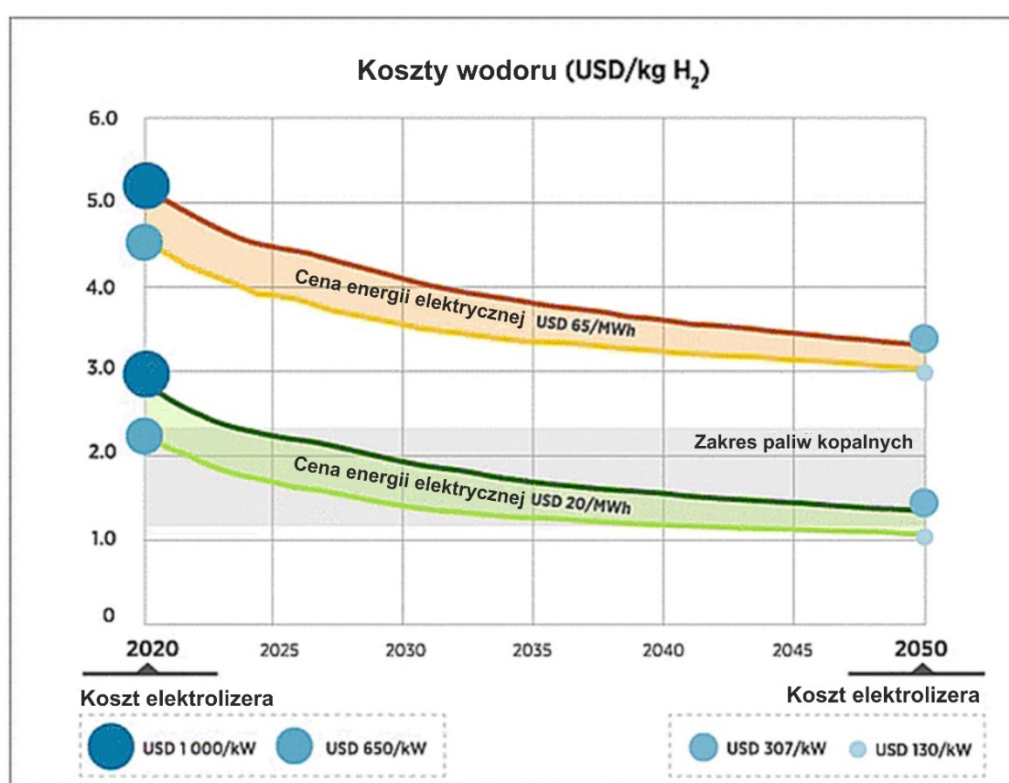
Obecnie zielony wodór jest dwu, trzykrotnie droższy niż niebieski wodór. Koszt wytwarzania zielonego wodoru jest zależny od ceny energii odnawialnej, kosztu zainstalowania elektrolizera oraz jego okresu funkcjonowania. Odnawialne źródła energii stały się już najtańszym źródłem w wielu miejscach na świecie, gdzie aukcje osiągają rekordowe spadki cen do wartości poniżej 20 USD za megawatogodzinę (MWh). Wytwarzana możliwie najniższym kosztem energia elektryczna jest niezbędnym warunkiem konkurencyjności wytwarzania zielonego wodoru, muszą jednak także obniżyć się znacznie koszty instalowania urządzeń do elektrolizy.

Nowe studium Agencji IRENA określa kluczowe strategie i polityki podejmowane w celu zmniejszenia kosztów elektrolizerów poprzez innowacje oraz usprawnienia działania, co ma na celu zwiększenie mocy elektrolizerów z dzisiejszego poziomu megawatów do poziomu multi-gigawatów (GW). Do zmniejszenia kosztów przyczynią się także standaryzacja oraz masowa produkcja elektrolizerów, efektywność ich działania oraz optymalizacja pozyskiwania materiałów i łańcuchów dostaw. W tym celu dzisiejsza wydajność produkcyjna wynosząca mniej niż 1 GW powinna zwiększyć się znacznie do ponad 100 GW w ciągu 10-15 lat.

Według optymistycznego scenariusza, przy zastosowaniu oszczędnie wytwarzanej energii ze źródeł odnawialnych na poziomie 20 USD/MWh, w dużej skali, konkurencyjne kosztowo urządzenia elektrolityczne mogłyby wytwarzać zielony wódor przy koszcie konkurencyjnym w stosunku do wytwarzania niebieskiego wodoru. Jeśli w następnej dekadzie nastąpi szybka i masowa podaż elektrolizerów, zielony wódor mógłby w wielu krajach do roku 2030 zacząć konkurować kosztowo z niebieskim wodorem, stając się do roku 2040 tańszą alternatywą dla innych źródeł niskoemisyjnych – wykazuje analiza Agencji IRENA.

#### 4.5 Potencjalny trend redukcji kosztu produkcji wodoru pomiędzy 2020 i 2050

Wykresy poniżej ilustrują prognozy zmiany kosztów energii elektrycznej w zakresie 20 do 65 USD/MWh poprzez redukcję kosztów produkcji energii elektrycznej i elektrolizerów oraz ich instalacji, opracowanych przez –Agencję IRENA.

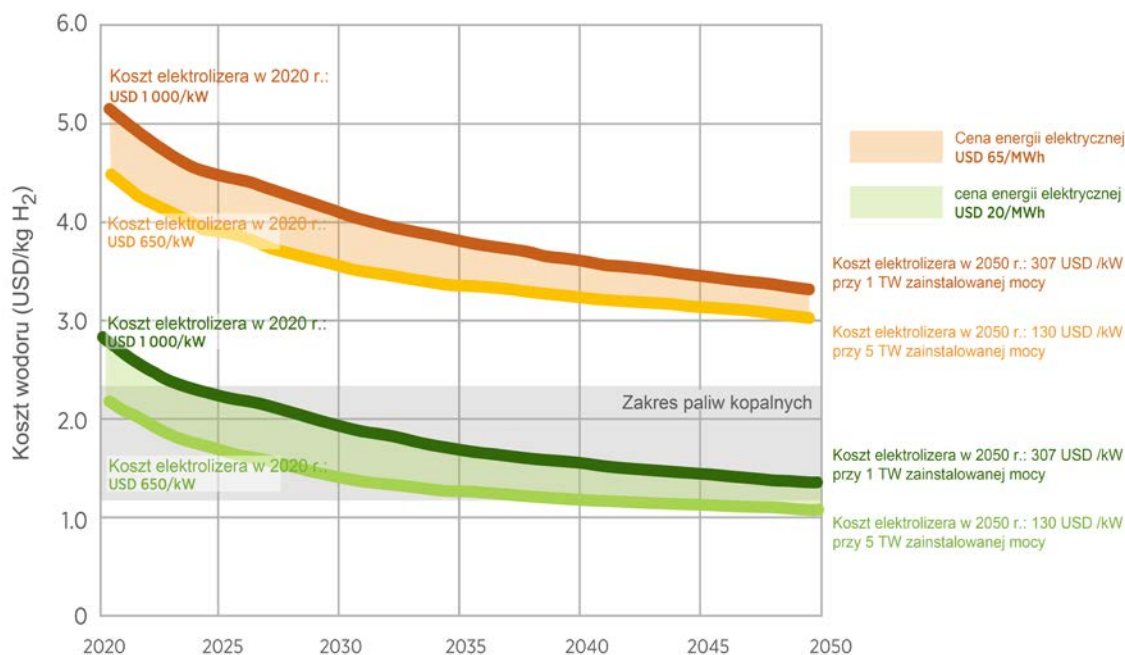


Rys. 4.5.1

Prognoza zmiany kosztów w procesie pozyskiwania energii

Źródło: <https://www.irena.org/>

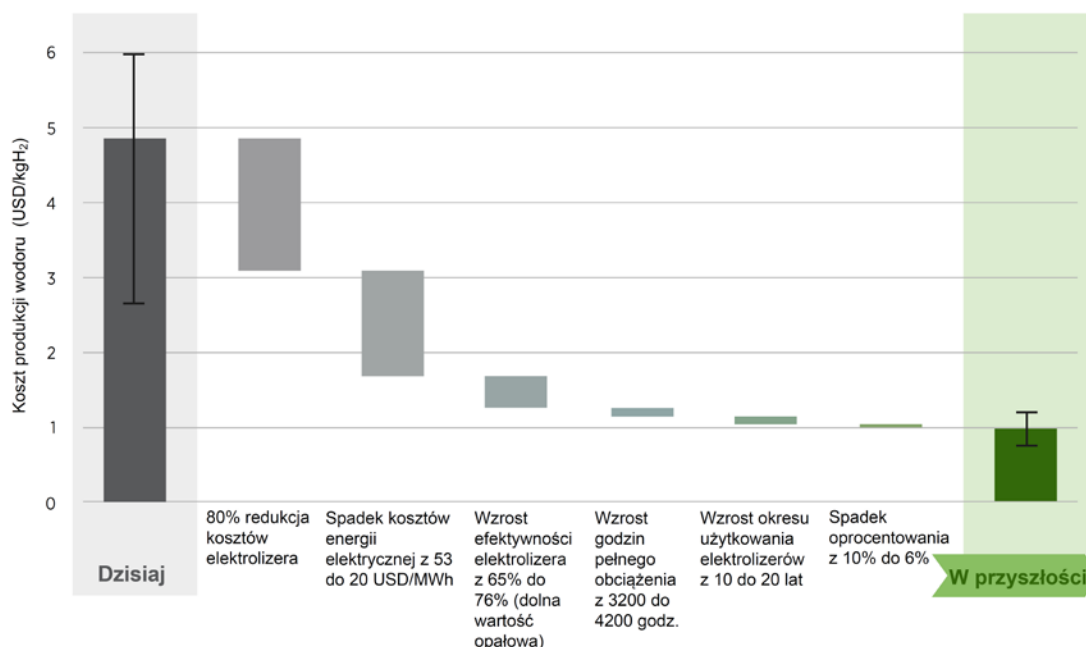
Agencja IRENA w ostatnim czasie opublikowała dokument pn. „*Green hydrogen: A guide to policy making*”, który zestawia główne bariery (ograniczenia) w adaptacji i wdrożeniu technologii wodorowych wraz z pakietem niezbędnych działań w strefie polityki promocji i upowszechnienia. Zawiera on propozycje inicjacji działań w sektorze zielonego wodoru jako zaczynu do zmian w danej polityce energetycznej na poziomie narodowym i regionalnym.



**Uwaga:** Efektywność przy mocy nominalnej wynosi 65%, przy dolnej wartości opałowej 51,2 kilowata/kg wodoru (kWh/kg H<sub>2</sub>) w 2020 r. oraz 76% (przy dolnej wartości opałowej 43,8 kWh/kg H<sub>2</sub>) w 2050 r., stopa dyskontowa 8% oraz okres użytkowania zasobów 80 000 godz. Koszt inwestycyjny elektrolizera w 2020 r. wynosi 650-1000 USD/kW. Koszt elektrolizera sięga 130-307 USD/kW w wyniku uruchomienia mocy 1-5 TW do 2050 r.

Rys. 4.5.2 Redukcja kosztów produkcji zielonego wodoru

Źródło: <https://www.irena.org/>



Rys. 4.5.3 Prognozowane czynniki redukcji kosztów produkcji zielonego wodoru

Źródło: <https://www.irena.org/>

## 5 MAGAZYNOWANIE I TRANSPORT

### 5.1 Porównanie metod

Porównanie dwóch najbardziej rozpowszechnionych metod transportu stosunkowo niewielkich ilości wodoru zawiera poniższa Tabela.

**Tabela 5.1**  
**Zestawienie dwóch rodzajów transportu wodoru**

	<b>Wodór sprężony CGH2</b>	<b>Wodór skroplony LH2</b>
Warunki transportu	250-500 bar	-253°C
Ilość transportowana autocysterną	Od 350 do 1100 kg	Do 3000 kg
Grupa ryzyka	Gaz palny	Gaz palny
Boil -off (odparowanie)	0%	1÷3%
Ilość wymaganej energii elektrycznej /kg H <sub>2</sub> (bez transportu)	2÷6 kWh	7÷10 kWh
Koszt transportu autocysterną	>EUR 0.4/>EUR 1.0	>EUR 1.4
Źródło: LOHC Technologies, Hydrogenius Technologies GmbH, 03/2020		

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, Materials Today, September 2003.

### 5.2 Wodór w stanie gazowym

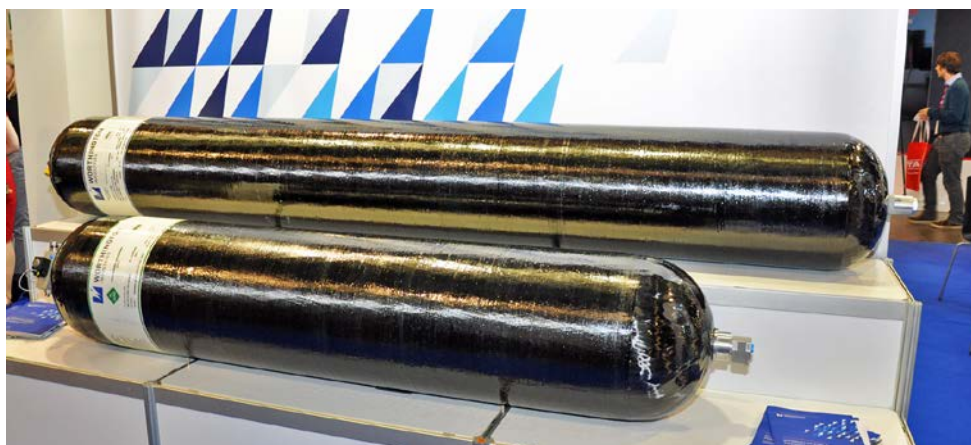
Najdłużej i szeroko stosowaną metodą jest przechowywanie wodoru w stanie gazowym. Gazowy wodór może zostać sprężony do wysokiego ciśnienia, w celu podwyższenia gęstości energii składowanej w takiej formie. Podwajając ciśnienie w zbiorniku podwaja się ilość zgromadzonej energii w jednostce magazynowej. Stosowane w przemyśle sprawdzone technologie i urządzenia pozwalają na przechowywanie gazowego wodoru pod ciśnieniem 200-350 barów w butlach stalowych. Obliczona gęstość objętościowa pozostaje wciąż około 10 razy niższa niż w przypadku benzyny. W przypadku zastosowań komunikacyjnych to znacznie ogranicza zakres działania, zwłaszcza w zastosowaniach transportowych np. ciężkich pojazdach drogowych.

Tradycyjną i sprawdzoną metodą magazynowania wodoru jest jego sprężanie do zbiorników wykonywanych ze stali, które są wykorzystywane do transportu lub do stacjonarnego magazynowania.

Aktualnie coraz częściej, w różnych branżach przemysłu, stosowane są zbiorniki ciśnieniowe wykonane jako konstrukcje kompozytowe, charakteryzujące się znacznie niższą wagą oraz wyższym ciśnieniem pracy, przy czym posiadają zbliżoną pojemność wodną do zbiorników metalowych na wodór gazowy.

Rozwijana jest również technologia zbiorników krio-ciśnieniowych, w których przechowywany jest sprężony wodór w obniżonej temperaturze (od około -120 do -196 °C).

Wodór przechowywany jest w temperaturze pokojowej, w zakresie ciśnień od 150 do 800 bar. W zastosowaniach samochodowych stosowane są ciśnieniowe zbiorniki wodoru wykonane najczęściej z materiałów kompozytowych jak zbiornik typu III o ciśnieniu napełniania 350 lub 700-bar. Najnowsza technologia lekkich zbiorników ciśnieniowych wyposażonych w specjalne przepony pozwala na magazynowanie wodoru pod ciśnieniem 700 bar, a ilość zmagazynowanego gazu równa jest 12% masy zbiornika. Przy sprężeniu gazu do ciśnienia 700 bar uzyskuje się w najnowszych zbiornikach objętość wolumetryczną równą 40,2 g/l (Toyota FCHV-adv).



Rys. 5.2.1 Przykładowe zbiorniki typu III do transportu wodoru

Źródło: Worthington Industries, Domena publiczna

### 5.3 Problem kosztu zbiorników w aspekcie bezpieczeństwa

Z technicznego punktu widzenia zbiorniki do transportu wodoru mają konstrukcję bardzo podobną do zbiorników na sprężony biogaz, metan lub CNG. Producenci zbiorników do transportu sprężonego wodoru proponują rozwiązania techniczne, które zapewniać mają zwiększoną objętość przy zapewnieniu wymaganego poziomu bezpieczeństwa.

Przykładowo zbiorniki typu IV na wodór sprężony wykonane z materiałów kompozytowych, zbrojone włóknem szklanym są bardziej atrakcyjne od zbiorników typu III, które wykonywane są z kompozytu epoksydowo-węglowego. Dodatkowe zabezpieczenia mechaniczne są wykonywane jako osobna konstrukcja osłonowa pozwalająca na zwiększenie odporności na zgniecenie lub innego rodzaju udary mechaniczne.

Zbiorniki takie mogą służyć jako bezpieczny środek w całym łańcuchu logistycznym umożliwiając transport i dystrybucję wodoru sprężonego do celów konsumpcyjnych i redystrybucyjnych.

Inwestycje w linie technologiczne na potrzeby zastosowania wodoru sprężonego w transporcie oraz wdrożone metody produkcji zbiorników kompozytowych są traktowane jako technologia tzw. zaawansowana. Poziom technologicznego rozwoju metod wytwarzania zbiorników na sprężony wodór uważany jest jako odpowiedni do masowej produkcji zbiorników, zwłaszcza na potrzeby przemysłu samochodowego. Stosowane technologie, wdrożone rygorystyczne metody kontroli jakości oraz zdobyte doświadczenie pozwalają na znaczne wydłużenie czasu eksploatacji kompozytowych zbiorników na wodór sprężony z 10 do nawet 30 lat.

### 5.4 Wodór w stanie ciekłym

Ciekły wodór musi być przechowywany w temperaturze poniżej  $-240,18\text{ °C}$  (temperatura krytyczna wodoru), zazwyczaj jest to około  $-250\text{ °C}$ . Gęstość energii jest znacznie wyższa niż w przypadku wodoru sprężonego, skroplenie i utrzymanie wodoru w stanie ciekłym jest bardzo energochłonne. Pomimo tego, że skomplikowanie układu czyni go bardziej odpowiednim do dużych ilości, producenci samochodowi, jak BMW i General Motors, prowadzą badania nad samochodami wyposażonymi w zbiornik z ciekłym wodorem oraz wodorowy silnik spalinowy lub ogniwo paliwowe. Duża część badań nad skraplaniem wodoru została przeprowadzona przy projektach kosmicznych, gdzie wodór jest wykorzystywany jako paliwo do napędu rakiet.

Wodór skroplony może być transportowany na trzy sposoby:

1. Skompresowany w zbiornikach ciśnieniowych – pojedynczych lub w zestawach kontenerowych;
2. W postaci ciekłej – w termicznie izolowanych zbiornikach spełniających wymagania np. ADN/ADR i IMO;
3. Rurociągami – w postaci czystej lub jako mieszanina np. z gazem ziemnym.

Transport rurociągiem odbywa się pod ciśnieniem między 100 a 200 bar. Rurociąg jest wykonany ze stali austenitycznej o odpowiednich własnościach minimalizujących możliwe zjawiska kruchości wodorowej. Rurociąg może być wykonany jako naziemny lub podziemny; w przypadku rurociągu podziemnego wymagane jest odpowiednie zabezpieczenie przed korozją i prądami błądzącymi oraz możliwymi uszkodzeniami mechanicznymi, jakie mogą powstać podczas prac ziemnych.

Transport z wykorzystaniem zbiorników kontenerowych może być uzasadniony i wykorzystany szerzej w przypadku zapotrzebowania odbiorcy na poziomie około 200 Nm<sup>3</sup>/h. Kontenery zbiornikowe zgodnie z normą ISO mogą posiadać objętość wodną do 60 m<sup>3</sup>.

W przypadku potrzeby zwiększenia gęstości wodoru, może być on transportowany w formie ciekłej w zbiornikach autocystern. Dużym wyzwaniem jest utrzymanie odpowiedniej temperatury ze względu na gwałtowne parowanie. Transport wodoru w zbiornikach, zarówno w postaci sprężonej, jak i ciekłej wymaga zapewnienia odpowiednich zabezpieczeń konstrukcyjnych. Do podstawowych wymaganych zabezpieczeń należą zawory i przepony bezpieczeństwa, chroniące przed nadmiernym ciśnieniem. Przed utratą medium w wyniku awarii rurociągu lub elastycznego przewodu transferowego chronią zawory odcinające. Zabezpieczeniem przed implozją zbiornika są podciśnieniowe zawory bezpieczeństwa. Przed możliwością przemieszczania się autocysterny lub naczepy z kontenerem podczas operacji transferowych chronią zabezpieczenia przed odholowaniem (Anti tow-away devices).

Dla transportu drogowego kontenery zbiornikowe muszą spełniać wymagania ADR oraz poniższe standardy:

- IGC Doc 81/06/E,
- ISO 10961 Gas cylinders – Cylinder bundles – Design, manufacture, testing and inspection,
- EN 13807 Transportable gas cylinders – Battery vehicles and multiple-element gas containers (MEGCs) – Design, manufacture, identification and testing.

W zakresie magazynowania wodoru obowiązują dwie normy:

- ISO 19880-1:2020 – Gaseous hydrogen – Fuelling stations – Part 1: General requirements,
- PN-EN 17533:2020-11 – Gazowy wodór – Butle i zbiorniki rurowe do magazynowania stacjonarnego (norma dotyczy wodoru do zastosowań ogólnych w przemyśle).

## 5.5 Transport wodoru drogą wodną

Wykorzystanie środków transportu wodnego wydaje się bardzo bezpiecznym rozwiązaniem dla większych ilości wodoru transportowanego np. w kontenerach zbiornikowych. Ogólnie rzecz biorąc, zastosowanie wyższego ciśnienia i niższych temperatur zwiększa gęstość gazu, co ma wpływ na pojemność magazynową oraz rozmiary wodnego środka transportu.

Transport sprężonego wodoru w środowisku morskim może sprawdzić się w przypadku małych i średnich pojemności magazynowych oraz przy krótkich i średnich odległościach podróży morskich. Przyjmuje się, że sprężony wodór (CGH<sub>2</sub>) może być najbardziej konkurencyjny na wschodzących rynkach rejonów przybrzeżnych, w obszarach międzyregionalnych, gdzie budowa rurociągów jest albo nieuzasadniona ekonomicznie, albo trudna technicznie, oraz w państwach wyspiarskich, które otrzymują silne wsparcie rządowe w zakresie projektów ekonomicznych i/lub środowiskowych.



Tak jak w przypadku transportu innych gazów drogą wodną – śródlądową lub morską, decydującym kryterium akceptacji rozwiązań projektowych i konstrukcyjnych na danej jednostce pływającej jest stworzenie odpowiedniej infrastruktury do bezpiecznego operowania ładunkiem oraz umiejscowienia zbiorników sprężonego lub ciekłego wodoru na jednostce pływającej.

Podstawą do zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa przy transporcie wodoru jako ładunku drogą morską jest spełnienie wymagań międzynarodowych określonych w Rezolucji IMO „Interim Recommendations for Carriage of Liquefied Hydrogen in Bulk” IMO MSC.420(97) przyjętej w dniu 25.11.2016 oraz Kodeksu IGC (Rezolucja IMO MSC.370(93) w zakresie:

- projektu i konstrukcji statku,
- projektu i konstrukcji instalacji ładunkowych statku oraz innych instalacji i systemów mających wpływ na bezpieczeństwo statku oraz czynności operacyjnych,
- wdrożenia i posiadania systemu kontroli nad utrzymaniem wodoru w wymaganym stanie skupienia podczas wszystkich operacji, zarówno podczas rejsu, jak i załadunku/wyładunku.

Wymagania w/w rezolucji wraz z wymaganiami towarzystwa klasyfikacyjnego są podstawą do realizacji budowy prototypowych statków do przewozu wodoru luzem znajdujących się w fazie pierwszych wdrożeń, którym jest projekt realizowany w Japonii przez firmę Kawasaki. Projekt i konstrukcja tego statku są przedmiotem nadzoru przez towarzystwo klasyfikacyjne, przy czym ze względu na pionierski charakter takich projektów są one realizowane w ścisłej współpracy z administracją morską państwa bandery.

Kontrola warunków środowiskowych w instalacji ładunkowej oraz nad odpowiednią postacią wodoru (sprężonego lub skroplonego) jest bezpośrednio związana z bezpieczeństwem, jak i opłacalnością całego procesu transportu. Zagadnienia związane ze zbiornikami do przewozu większych ilości wodoru są przedmiotem odrębnych studiów i prac badawczo-rozwojowych.

W każdym przypadku transportu wodoru jako ładunku lub też obsługi innych statków mających w zbiornikach wodór jako paliwo występuje konieczność określenia i spełnienia spójnych standardów narodowych leżących w zakresie odpowiedzialności administracji morskiej państwa bandery, obligatoryjnych wymagań IMO oraz towarzystwa klasyfikacyjnego sprawującego nadzór nad statkiem lub obiektem pływającym, w tym uznanych za właściwe norm międzynarodowych w zakresie przeprowadzania prac portowych (związanych z załadunkiem).

W chwili obecnej zarówno Kodeks IMO IGC, jak również IGF nie zawierają wymagań dla wodoru w postaci sprężonej transportowanego statkiem w odrębnych zbiornikach, gdy jest on przewidziany do wykorzystania jako paliwo. Od kilku lat trwają intensywne prace międzynarodowych zespołów eksperckich mające na celu stworzenie i uzgodnienie przez IMO wymagań do bezpiecznego wykorzystania wodoru (trwają od wielu lat, a ich zakończenie nastąpi w najbliższym czasie zgodnie z rytmem i planem prac poszczególnych zespołów IMO w ramach nowelizacji Kodeksu IGF planowanej na rok 2024. Nowelizacja polegać będzie na dodaniu nowej Części E zawierającej wymagania dla ogniwi paliwowych, które wykorzystywane byłyby w układach napędu głównego oraz do celów pomocniczych.

W przypadku transportu wodoru luzem drogą morską może on być transportowany w dwóch stanach skupienia tj. w postaci gazowej oraz ciekłej. Przy wyborze postaci przewożonego ładunku przeprowadza się analizę opłacalności transportu, w oparciu o bilans zysków i strat dla obydwu metod. Różnice wynikają z cech charakteryzujących wodór w obydwu postaciach osobno.

Transport wodoru w postaci gazowej sprężonej pozornie nie posiada tak silnego uzasadnienia ekonomicznego z uwagi na ponad 3-krotnie mniejszą ilość transportowanego gazu w porównaniu do transportu w postaci ciekłej (w rozumieniu ilościowym przy ciśnieniu 1 bar). Natomiast niewątpliwą zaletą takiego rozwiązania jest możliwość łatwiejszego utrzymania wodoru pod kontrolowanym ciśnieniem np. 250 bar w butlach.

Transport w postaci kriogenicznej wymaga w pierwszym etapie schłodzenia rurociągów oraz samego zbiornika wraz z jego armaturą, następnie jego odpowietrzenia, a dopiero później napełnienia zbiornika. Konieczność utrzymania w stabilnej temperaturze na poziomie  $-252^{\circ}\text{C}$  wymagać będzie zastosowania specjalnej izolacji oraz wydajnej infrastruktury do czynnego schładzania par wodoru z powrotem do postaci ciekłej. Przez analogię do transportu LNG można również założyć wykorzystanie odparowanego wodoru do zasilania generatorów, tak by zbiorniki pozostały nie narażone na wzrost ciśnienia od wewnątrz, a ewentualne ubytki zostały wykorzystane.

W przypadku transportu morskiego wodoru w postaci ciekłej może być transportowany statkiem do przewozu ładunków skroplonych w niezależnych zbiornikach „typu C” o konstrukcji podobnej jak te budowane wg Kodeksu IGC, ale wyposażone w odpowiedni dla skroplonego wodoru system izolacji termicznej. Dla rozwiązań prototypowych warunkiem dopuszczenia do budowy i eksploatacji jest przeprowadzenia pełnego procesu certyfikacji zgodnie z wymaganiami obowiązującego prawa krajowego i międzynarodowego. W praktyce zbiornikowce do przewozu skroplonego wodoru znajdują się w fazie projektowania lub budowy prototypów.

W 2020 roku uruchomiono pierwszy w świecie międzynarodowy pilotowy łańcuch logistyczny dostaw wodoru na potrzeby energetyki stacjonarnej z zakładu produkcyjnego w Brunei do Japonii. Organizatorem tego przedsięwzięcia jest Japan's Advanced Hydrogen Energy Chain Association for Technology Development (AHEAD).

Projekt ten wykorzystuje organiczną chemiczną metodę uwodorniania do wytwarzania wodoru poprzez reforming parowy gazu z procesu skraplania gazu w dedykowanym zakładzie LNG w Brunei. Wodór poprzez reakcję uwodorniania z zastosowaniem toluenu przetwarzany jest w metylocykloheksan (MCH), który przy temperaturze i ciśnieniu otoczenia przyjmuje postać płynną, co oznacza, że istniejące urządzenia mogą być stosowane do przechowywania i transportu.

W przypadku transportu wodoru w postaci ciekłej (kriogenicznej) kluczowa pod względem bezpieczeństwa wynikającego ze specyfiki wodoru w tym stanie skupienia jest zgodność z Kodeksem IGC (wprowadzającym standardy projektowania i konstrukcji oraz wyposażenia statków przeznaczonych do przewozów wodoru w celu zminimalizowania ryzyka dla statku, jego załogi i środowiska), a więc z wymogami dot. magazynowania wodoru dla materiałów (np. wykorzystywanych do produkcji zbiorników), których temperatura projektowa jest niższa niż  $-196^{\circ}\text{C}$  i powinny spełniać wymagania Administracji Państwa Flagi.

## 5.6 Sposoby magazynowania

Ważnym aspektem przy produkcji wodoru jest późniejsze jego magazynowanie oraz transport. Wodór można magazynować w postaci gazowej pod ciśnieniem (np. butle i zbiorniki ciśnieniowe), w postaci ciekłej (np. cysterny, statki do przewozu skroplonych gazów), w zbiornikach ciśnieniowych zawierających wodorki metali, czy też w materiałach węglowych.

Wodór sprężony może być przesyłany rurociągami lub transportowany w zbiornikach pod ciśnieniem. Transport ciekłego wodoru rurociągami jest nieoptyczny i stosuje się go jedynie w przypadku konieczności przesyłu na małe odległości. Natomiast na dalsze odległości transportuje się go tankowcami, cysternami kolejowymi i samochodowymi. Istnieje sześć rozpoznanych metod przechowywania wodoru, które w sposób ogólny przedstawia Tabela 5.6 poniżej:

**Tabela 5.6**  
**Metody przechowywania wodoru**

Metoda przechowywania	Temperatura	Ciśnienie	Opis
Butle gazowe pod wysokim ciśnieniem	25°C	200-1200 bar	Skompresowany gaz molekularny w zbiornikach kompozytowych
Ciekły wodór w zbiornikach kriogenicznych	-252°C	1 bar	Ciekły wodór przechowywany w zbiornikach kriogenicznych, wyparowuje w tempie kilku % na dzień, przy temperaturze pokojowej na zewnątrz zbiornika
Zaadsorbowany wodór	-80°C	100 bar	Adsorpcja fizyczna wodoru w materiałach porowatych jak węgiel ze zwiększoną powierzchnią wchłaniania
Zaadsorbowany interkalowany wodór w metalu	25°C	1 bar	Interkalacja wodoru w metalach lub hybrydach metalowych
Złożone związki	>100°C	1 bar	Złożone związki (AlH <sub>3</sub> lub BH <sub>4</sub> ), desorpcja następuje w podwyższonej temperaturze, adsorpcja natomiast pod zwiększonym ciśnieniem
Metale i związki w wodzie	25°C	1 bar	Chemiczne utlenianie metali z wodą i uwalnianie wodoru

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, Materials Today, September 2003.

## 5.7 Idealny sposób przechowywania

Przed dokonaniem oceny sposobów przechowywania wodoru, idealny sposób przechowywania mediów wykorzystywanych przez środki transportu można zdefiniować podając charakterystyki jakościowe lub ilościowe każdego systemu. Benzyna i olej napędowy są obecnie wszechobecnymi paliwami w transporcie lądowym i mogą być wykorzystywane jako punkt odniesienia. Wartości energetyczne tych paliw są zmienne, ponieważ na rynku dostępnych jest wiele różnych i złożonych mieszanin. Typowe wartości wynoszą około 38% wagowych i 35 MJ/l. Czysty wodór w temperaturze i przy ciśnieniu otoczenia posiada doskonałe parametry wartości energetycznej pod względem wagowym, ale słabe pod względem objętościowym, które wynoszą odpowiednio 120 MJ/kg (100% wagowych) i 0,01 MJ/l. Pewne właściwości fizyko-chemiczne wodoru i gazu ziemnego porównano w Tabeli 3-2. Innym ważnym parametrem jest prędkość uwalniania. Termin ten określa tempo, w jakim system może uwalniać wodór w odpowiedzi na zapotrzebowanie lub zatrzymać jego uwalnianie, gdy jest to konieczne. To tempo powinno być odpowiednie do zastosowań w transporcie np. przyspieszania lub hamowania samochodu. Dodatkowo do takich zastosowań potrzebny jest akumulator o dużej wydajności energetycznej dla zaspokojenia szczytowych okresów zapotrzebowania.

## 5.8 Kontenery/zbiorniki przeznaczone do transportu wodoru

Do transportu lub czasowego pomieszczenia wodoru sprężonego możliwe jest wykorzystanie zbiorników cylindrycznych lub sferycznych o odpowiedniej konstrukcji przenoszącej obciążenie od ciśnienia oraz pozostałe związane z koniecznością zamocowania zbiornika.

**Tabela 5.8**  
**Podstawowe typy zbiorników do sprężonego wodoru**

<b>TYP I</b>	<b>Typ I:</b> Konstrukcja w całości metalowa, generalnie ze stali.
<b>TYP II</b>	<b>Typ II:</b> Głównie stal i aluminium, owinięte polimerem wzmocnionym włóknami, m.in. szklanymi, węglowymi lub bazaltowymi, w kierunku nawinięcia; materiały metalowe zbiornika oraz kompozytowe materiały obwodowe przejmują w przybliżeniu równo obciążenia konstrukcyjne.
<b>TYP III</b>	<b>Typ III:</b> Okładzina metalowa tzw. liner (zwykle aluminium) w pełni obwinięta kompozytem z żywic epoksydowych lub winylo-estrowych z ciągłym włóknem węglowym; matryca kompozytowa przenosi obciążenia konstrukcyjne.
<b>TYP IV</b>	<b>Typ IV:</b> Konstrukcja niemetalowa. Kompozyt z włókna węglowego lub mieszanego szklanego i węglowego jest owinięty wokół okładziny z polimeru termoplastycznego (zwykle polietylen wysokiej gęstości HDPE lub poliamid). Materiały kompozytowe przenoszą obciążenia konstrukcyjne.
<b>TYP V</b>	<b>Typ V:</b> Konstrukcja w całości kompozytowa. Zbiornik jest pozbawiony okładziny i zawiera kompozyt z włókna węglowego lub mieszanego szklanego i węglowego owinięty wokół składanego lub protektorowego trzpienia. Materiały kompozytowe przenoszą całe obciążenie.

Typowym środkiem magazynowania i transportu wodoru są zbiorniki ciśnieniowe Typu III i IV jako systemy magazynowania na statkach oraz środki służące do transportowania wodoru w zestawach kontenerowych zgodnych ze standardem ISO.

Szereg firm oferuje zestawy do morskiego magazynowania i transportu wodoru (H<sub>2</sub>) o ciśnieniu projektowym 300 bar, w postaci skonteneryzowanej lub w niezależnych zbiornikach, zamocowanych w specjalnych stelażach do szczytu zbiornika. Magazynowanie większych pojemności może być realizowane za pomocą większych modułów, zarówno w odniesieniu do średnicy, jak i długości zbiorników.

Przy ocenie alternatywnych systemów magazynowania wodoru w środowisku morskim decydującym czynnikiem jest korozja. Typowe zbiorniki ciśnieniowe konstruowane są z niekorozyjnych, nietoksycznych materiałów kompozytowych, z wykładziną polietylenową o wysokiej gęstości.

Dodatkowe zalety w transporcie i magazynowaniu posiadają kompozytowe (włókno szklane) zbiorniki ciśnieniowe, które zapewniają zminimalizowaną wagę, tolerancję temperaturową, długotrwałe użytkowanie oraz zwiększony poziom bezpieczeństwa, w porównaniu ze stalowymi zbiornikami ciśnieniowymi lub zbiornikami zbudowanymi z innych materiałów. Zbiorniki ciśnieniowe z włókna szklanego są także alternatywą konkurencyjną cenowo w porównaniu ze zbiornikami z włókna węglowego.

## 5.9 Wodór jako paliwo okrętowe

Wodór może być stosowany jako paliwo, gdy dostępna jest infrastruktura przesyłowa gazu, a odległości podróży morskich mogą być dostosowane do handlu regionalnego oraz śródlądowych dróg wodnych. W żegludze krótkiego zasięgu optymalnym jest system magazynowania paliwa oparty na zbiornikach ciśnieniowych na użytek dziennej obsługi promu.

Wprowadzenie bardziej rygorystycznych lokalnych, krajowych i międzynarodowych przepisów dotyczących ochrony środowiska wymaga zastosowania czystszych rozwiązań dotyczących transportu i magazynowania paliwa w przemyśle morskim. Zastosowanie wodoru do napędu oraz wytwarzania energii elektrycznej na statkach pozwala na spełnianie wymagań dotyczących redukcji emisji do środowiska.

## 5.10 Optymalizacja wyboru typu zbiornika

Powszechnym jest stosowanie zbiorników ciśnieniowych Typu IV służących do magazynowania wodoru w miejscach produkcji, takich jak stanowiska elektrolizy przy elektrowniach wiatrowych lub słonecznych/biogazowych oraz w miejscach użytkowania, takich jak zakłady przemysłowe oraz stacje napełniania.

Stalowe zbiorniki ciśnieniowe dostarczane są z okładziną z tworzyw sztucznych i króćcami ze stali nierdzewnej. Konstrukcje kompozytowe wykonywane są z wysokiej wytrzymałości lekkiego włókna szklanego oraz żywicy epoksydowej. Zbiorniki nie mają właściwości toksycznych i korozyjnych, co zwiększa okres stosowania rozwiązań magazynowych poprzez eliminowanie utleniania galwanicznego. Zbiorniki ciśnieniowe z włókna szklanego zapewniają oszczędność na wadze, tolerancje temperaturowe, długi okres użytkowania oraz zwiększony poziom bezpieczeństwa, w porównaniu z alternatywnymi rozwiązaniami w postaci materiałów stalowych i innych kompozytów.

Przykładowy opis aplikacji i charakterystyka zbiorników kompozytowych Typu IV do budowy magazynu z zastosowaniem rozwiązań proponowanych przez producenta tego typu zbiorników:

- zbiorniki ciśnieniowe Typu IV z wykorzystaniem włókna szklanego,
- redukcja wagi do 70% w porównaniu z wyrobami stalowymi,
- ciśnienia do 350 bar,
- pojemność magazynowa zbiornika 600 – 2 400 (l),
- pojemność magazynowa kontenera do 42 350 (l) wody,
- minimalny współczynnik bezpieczeństwa 3,0,
- zbiornik certyfikowany do temperatury gazu: od -40°C do +65°C,
- zatwierdzenie typu, zgodnie z EN 12245-3, ADR/TPED/PED.

Źródło: *Containers for H<sub>2</sub> transportation*, <https://www.uac.no/pressure-vessels-type-iv/>

## 6 INSTALACJE RUROCIĄGÓW I ARMATURA

### 6.1 Dobór materiału do technologii wodorowych

Wodór może być czynnikiem destrukcyjnym dla materiałów wykorzystywanych do jego magazynowania, rurociągów oraz materiałów pomocniczych wykorzystywanych w procesach jego wytwarzania i konwersji na inne postacie energii. Destrukcyjny wpływ wodoru na materiały, z którymi się styka jest częściowo związany z relatywnie małym rozmiarem cząsteczki wodoru. Istnieje wiele publikacji, które omawiają destrukcyjne właściwości wodoru i jego wpływ na materiały np. Tom 13a podręcznika *American Society of Materials (ASM) serii Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* zawiera rozdział poświęcony wodorowi (Cramer and Covino 2003).

Zadaniem niniejszej publikacji jest zapewnienie pomocy przy wprowadzaniu nowych technologii wodorowych, nie zawiera więc ona przeglądu literatury. Zamiast tego znajduje się tu krótkie omówienie źródeł dostępnych do wykorzystania przy doborze materiałów do stosowania w instalacjach zasilania i przechowywania wodoru, w tym także w wybranych typach ogniów paliwowych. Przykładowo, dokumenty ASME zawierają podstawowe wymagania dotyczące wdrażania technologii wodorowych.

Kodeks ASME B31.12 Hydrogen Pipelines and Piping (Instalacje i rurociągi wodorowe) podaje materiały, które mogą być zastosowane w instalacjach wodorowych.

Kodeks ASME BPV przedstawia szeroką informację dotyczącą doboru materiałów i prób w zakresie stosowania wodoru. Materiał ten obejmuje stosowanie zarówno metali, jak i materiałów kompozytowych do budowy zbiorników. Sekcja XIII Kodeksu ASME BPV zawiera także Przypadek (Code Case) 2579-3 Composite Reinforced Pressure Vessels for Gaseous H<sub>2</sub> Service (Zbiorniki ciśnieniowe wzmocniane kompozytami do wodoru).

Oba z tych dokumentów ASME posiadają lub będą posiadać odniesienie w Kodeksach budowlanych i pożarowych, i w związku z tym stanowią prawdopodobne wymagania, które będą wdrażane w większości systemów prawnych Stanów Zjednoczonych. W Europie obowiązują wymagania norm ISO lub EN, w tym także zestawy norm zharmonizowanych zgodnie z mającymi zastosowanie do technologii wodorowych Dyrektywami UE np. PED.

Dokumenty ASME B31.12 podają procedury do obliczania średnic rur, w oparciu o parametry eksploatacyjne. Rozdział GR-2 – Materiały omawia następujące zagadnienia:

- materiały i ich zestawienie,
- ograniczenia temperaturowe,
- metody badania wpływu oraz kryteria akceptacji,
- wymagania materiałowe dotyczące postępowania z cieczami,
- pogorszenie jakości materiałów w eksploatacji,
- materiały łączeniowe i pomocnicze.

Dokument wydany przez Canadian Standards Association (CSA) – CSA CHMC-1 omawia próby materiałów do zastosowań wodorowych. Dokument ANSI/CSA CHMC 1 – 2014 Test Method for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications – Phase I – Metals (Metody prób dotyczące oceny kompatybilności materiałowej w instalacjach wodoru sprężonego – Faza I – Metale) ma poniższy zakres:

Ta norma przedstawia jednolite metody prób do oceny kompatybilności materiałowej w zastosowaniach dotyczących wodoru sprężonego. Wyniki tych prób powinny dostarczyć podstawowego porównania sprawności działania materiałów w zastosowaniach wykorzystujących wodór sprężony. Zadaniem normy nie jest zastąpienie prób ukierunkowanych na kwalifikowanie projektowania komponentów wytwarzanych do zastosowań wodorowych.

American Society of Testing Materials (ASTM) opublikowało książkę zatytułowaną: "Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control ASTM STP 692." (Kruchość wodorowa: zapobieganie i kontrola ASTM STP 692). Publikacja ta omawia różne metody prób stosowane do oceny podatności metali na agresję wodorową.

## 6.2 Dobór komponentów do technologii wodorowych

Dobór komponentów i materiałów w technologiach wodorowych to zagadnienia ściśle ze sobą powiązane. Komponenty należy tak dobierać, aby wytrzymały one obciążenia projektowe, a materiały muszą być tak dobrane, aby ich zachowanie w przewidzianym miejscu i trybie eksploatacji było bezpieczne i niezawodne w całym okresie użytkowania komponentu. Szereg gałęzi przemysłu posiada doświadczenie w stosowaniu wodoru w procesach przemysłowych, dlatego istnieje szereg źródeł zawierających informacje dotyczące komponentów, które będą działać w środowisku wodoru gazowego lub ciekłego w spotykanych aktualnie zastosowaniach wodoru jako paliwa np. w pojazdach wyposażonych w ogniwa z wodorem jako paliwem oraz aplikacjach stacjonarnych wykorzystujących ogniwa paliwowe do produkcji energii elektrycznej. Istnieje szereg kodeksów i norm, które zawierają wymagania dotyczące projektowania i działania komponentów przeznaczonych do kontaktu z wodorem. Przykładowy zestaw standardów amerykańskich przedstawiono poniżej:

- ASME B31.12 Hydrogen Pipelines and Piping for pipe sizing procedures (Instalacje i rurociągi wodorowe – procedury wymiarowania rur),
- CGA S-1.1 do 1.3 – dotyczący urządzeń upustowych ciśnienia zbiorników do przechowywania wodoru,
- ASME BPV Section XIII dotyczący zbiorników do przechowywania wodoru,
- DOT 49 CFR 171-179 dotyczący butli do przechowywania wodoru,
- CGA H.3 dotyczący systemów wentylacji wodoru,
- UL 2075 dotyczący czujników wykrywania wodoru,
- NIST Podręcznik 44 dotyczący mierników wodoru,
- CSA HGV 4.2 dotyczący węzów zasilania wodorem,
- CSA HGV 4.2 dotyczący dysz zasilania wodorem.

Systemy przechowywania wodoru obejmują typowo następujące komponenty:

- zawory,
- urządzenia upustowe,
- pompy/sprężarki,
- czujniki/systemy wykrywawcze,
- zbiorniki do przechowywania,
- przewody wentylacyjne.

Systemy rozprowadzania wodoru typowo obejmują następujące dodatkowe komponenty:

- mierniki,
- dysze,
- węże rozprowadzające,
- zawory odcinające awaryjne lub urządzenia zatrzymania awaryjnego,
- czujniki wykrywania wycieków wodoru.

Dobór komponentów polega na określaniu wymiarów oraz projektowaniu systemowym uwzględniającym założenia projektowe z warunkami środowiskowymi oraz realne możliwości technologiczne i wymagania dodatkowe np. eksploatacyjne. Systemy wodorowe powinny być ogólnie projektowane przez inżynierów posiadających przeszkolenie i doświadczenie w zakresie takiego projektowania. W wielu krajach wymaga się, aby systemy projektowane były przez licencjonowanych inżynierów oraz aby wszystkie rysunki oraz związane dokumenty projektowe były przez nich pieczętowane.

Poniżej przedstawiono wybrane normy projektowe dotyczące komponentów systemów wodorowych:

- ASME Boiler and Pressure Vessel Code, w odniesieniu do projektowania zbiorników,
- CGA S-1.1 do 1.3 – standardy dotyczące urządzeń upustu ciśnienia,
- CGA H-7, w odniesieniu do systemów wentylacji wodoru,
- ASME B31.12, w odniesieniu do rurociągów wodoru,
- Norma UL 2075, w odniesieniu do czujników wodoru,
- CSA H-7, w odniesieniu do dysz zasilania wodorem,
- CSA H-4, w odniesieniu do węży zasilania wodorem.

Istotne prace związane z analizami w zakresie bezpiecznego obchodzenia się i wykorzystania wodoru realizowało Laboratorium Energii Odnawialnej (The National Renewable Energy Laboratory – NREL). NREL przeprowadziło analizę zagrożeń procesu (Proces Hazard Analysis – PHA) dotyczącą reprezentatywnego systemu zasilania wodorem, w celu lepszego zrozumienia ryzyk odnoszących się do elementów systemu. Zgodnie z wynikami tej analizy największe ryzyko związane jest z poniższymi trzema grupami urządzeń obejmujących:

1. Sprężarki
2. Elastyczne przewody zasilające
3. Dysze zasilania.

Jedynie w przypadku przewodów zasilających opracowano scenariusze awarii, które po rozpatrzeniu środków bezpieczeństwa zakładały poziom ryzyka powyżej niskiego. Wynik ten ma znaczenie, ponieważ personel obsługujący system bezpośrednio styka się z przewodami zasilającymi podczas operacji zasilania.

Przeprowadzone analizy zidentyfikowały szereg różnorodnych problemów związanych z komponentami systemu zasilania wodorem. Są one ogólnie kwalifikowane jako problemy niezamierzone i związane zarówno z dużymi wahaniami ciśnienia, jak i temperatury, na które systemy wodorowe są narażone. W celu opracowania szacunków częstotliwości występowania incydentów związanych z komponentami systemów wodorowych stosowano dane z walidacji technologii podane przez Laboratorium NREL. Dane Laboratorium NREL wykazują relatywnie dużą liczbę wycieków z badanej sprężarki. Wycieki te często mają znaczny wpływ na działanie systemu zasilania wodorem, ponieważ wymagają użycia urządzeń odcinających (zamykających) w celu naprawy sprężarki.

W analizie PHA znalazło się zestawienie ryzyk związanych z komponentami systemu zasilania wodorem. Ranking ten jest ważny dla ustalenia priorytetów dotyczących zagadnień bezpieczeństwa i sprawności działania oraz dla badań potrzebnych do rozwiązywania tych problemów.

Ze względu na wysoką częstość stykania się ludzi z takimi elementami jak przewody elastyczne i dysze, ich sprawność ma szczególne znaczenie. Podczas zasilania pojazdów personel obsługuje także dysze i przewody elastyczne. Awaria któregośkolwiek z tych komponentów może mieć poważne skutki w krótkim i długim okresie.

### 6.3 Kruchość wodorowa

Kruchość wodorowa (Hydrogen embrittlement – HE) jest procesem objawiającym się zmniejszeniem odporności materiału na pękanie (fracture toughness) lub też jego plastyczności ze względu na kontakt z wodorem atomowym. Oprócz czystego wodoru, jako bezpośredniego źródła absorpcji wodoru atomowego, szkodliwy efekt może pochodzić od działania innych środowisk gazowych zawierających wodór, takich jak środowiska siarkowodoru ( $H_2S$ ), chlorowodoru ( $HCl$ ) oraz bromowodoru ( $HBr$ ). Wiadomo, że środowisko siarkowodorowe ( $H_2S$ ) może bardziej oddziaływać na powstawanie kruchości niż czysty wodór ( $H_2$ ) dla określonych typów stopów w podobnych warunkach naprężenia i ciśnienia gazu. Zredukowanie obciążeń zrywających może wystąpić do poziomu znacznie niższego niż



granica plastyczności materiału. Kruchość wodorowa zwykle uzewnętrznia się w postaci pojedynczych ostrych pęknięć, w przeciwieństwie do rozległych rozgałęzień obserwowanych przy pękaniu w wyniku korozji naprężeniowej. Początkowe otwory pęknięć oraz miejscowe zniekształcenia związane z rozprzestrzenianiem się pęknięć mogą być na tyle małe, że są trudne do wykrycia bez specjalnego badania nieniszczącego. Pęknięcia powstające w wyniku kruchości wodorowej mogą szybko rosnąć, przy niewielkich oznakach makroskopowych zniekształcenia mechanicznego w materiałach, które zwykle są całkiem plastyczne.

Powszechnie stosowane metody prześwietlania/sprawdzania materiałów pozwalają ustalić skalę degradacji właściwości mechanicznych na skutek działania wodoru, występującej gdy materiał narażony jest na naprężenia i na działanie gazowego wodoru, w porównaniu z powietrzem lub helem, w warunkach prób niskiej szybkości odkształcania (Slow Strain Rates (SSR) testing). Ze względu na prostotę i szybkie wykonywanie tych prób, wyniki wyrażone w postaci wskaźnika HEE (Hydrogen Environment Embrittlement) nie są traktowane jako reprezentatywne dla rzeczywistego środowiska wodorowego w długoterminowym narażeniu, ale raczej odzwierciedlają praktyczne podejście do sprawdzania materiału, co jest użyteczne w sensie jakościowej oceny natężenia kruchości wodorowej. Oddziaływanie gazu wodorowego na własności mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, plastyczność, łamliwość, cykl zmęczeniowy wysoki i niski, szybkość rozwoju pęknięcia oraz wytrzymałość na pęknięcie pełzające, jest analizowane w odniesieniu do tendencji ogólnych ustalonych za pomocą wartości wskaźnika HEE. Obserwuje się, że skala oddziaływania kruchości wodorowej zależy także od czynników środowiskowych, takich jak ciśnienie, temperatura oraz czystość gazu wodorowego. Na kruchość wodorową oddziałują także czynniki materiałowe, takie jak wykończenie powierzchni, obróbka cieplna oraz postacie i skład wyrobu, kierunek ziarna oraz zorientowanie kryształów.

#### **6.4 Ogólne wytyczne dla rurociągów i armatury w instalacjach wodoru sprężonego**

Instalacje wodorowe w większości są wykonane ze stali, zwłaszcza stali austenitycznej typu 316. Poszczególne elementy armatury oraz zastosowane w instalacji sposoby uszczelniania elementów ruchomych oraz połączeń mechanicznych muszą być certyfikowane do planowanych zastosowań.

#### **6.5 Połączenia**

Należy unikać połączeń innych niż spawane ze względu na przenikliwość wodoru. Testy szczelności instalacji dla wodoru, ze względów bezpieczeństwa oraz podobnej przenikalności, należy wykonywać helem.

#### **6.6 Ogólne wytyczne dla rurociągów i armatury w instalacjach wodoru skroplonego**

W miejscach, w których może się zbierać wodór (kieszeniach gazowych) należy instalować zawory nadmiarowe.

W przypadku rurociągów skroplonego wodoru, które mają być umieszczone poniżej poziomu gruntu, do ich prowadzenia należy wykorzystać otwarte kanały z możliwością przykrycia ciągiem krat. Dodatkowo, rurociąg ciekłego wodoru musi być odpowiednio izolowany, tak aby wyeliminować możliwość zamarzania gruntu.

Rurociągi muszą posiadać odpowiednią elastyczność, aby zapobiegać nadmiernym naprężeniom spowodowanym rozszerzalnością termiczną lub kurczliwością, co może skutkować powstaniem przecieków. Odpowiednie informacje związane z oddziaływaniem niskich temperatur oraz doborem materiałów do zastosowań kriogenicznych można znaleźć w dostępnych materiałach źródłowych. Ekstremalne różnice temperatur pomiędzy normalnymi warunkami środowiskowymi a warunkami kriogenicznymi (-280°C) skutkują znaczącym skurczem większości materiałów, co wymaga przemyślanego przeciwdziałania.

## 6.7 Materiały do pracy w kontakcie z wodorem

Rozdział zawiera ogólne wytyczne dotyczące materiałów przeznaczonych do wykonania instalacji i jej komponentów mających bezpośredni styk z wodorem.

### Zagadnienia dotyczące doboru materiałów

Bezpieczne stosowanie wodoru wymaga znajomości jego specyficznych właściwości oraz oddziaływania temperatur kriogenicznych na zachowania materiału. Instalacja wodorowa może składać się z elementów konstrukcyjnych, płaszcza próżniowego, korpusów oraz gniazd zaworów, izolacji elektrycznej i termicznej, uszczelnień, smarów oraz klejów i będzie zawierała dużą ilość różnych materiałów. W celu wyselekcjonowania odpowiednich materiałów do konkretnych zastosowań dostępne muszą być właściwe dane. Dobór odpowiednich materiałów do zastosowań wymagających kontaktu z wodorem wymaga uwzględnienia następujących zagadnień:

- właściwości odpowiednie do warunków konstrukcyjnych i eksploatacyjnych,
- zgodność ze środowiskiem eksploatacyjnym,
- dostępność wybranego materiału i odpowiednich danych z prób tego materiału,
- odporność korozyjna,
- łatwość wytwarzania, instalowania oraz inspekcji,
- skutki usterek/uszkodzeń materiału,
- toksyczność,
- kruchość wodorowa,
- potencjalne narażenie na wysokie temperatury na skutek pożaru wodoru,
- kruchość na zimno,
- kurczenie termiczne,
- zmiany właściwości w warunkach temperatur kriogenicznych.

Szereg materiałów zaakceptowano do stosowania w kontakcie z wodorem w całym zakresie temperatur i ciśnienia (od niskich do wysokich).

### Materiały niemetalowe

Zastosowanie materiałów niemetalowych powinno być zweryfikowane wiarygodnymi wynikami badań potwierdzającymi zdolność do zachowania wymaganych charakterystyk fizykochemicznych wybranego materiału w przewidywanych warunkach kontaktu z wodorem. Należy starannie rozpatrzyć wszystkie aspekty, zwłaszcza możliwe ryzyka wynikające z zastosowania tworzyw sztucznych, zwłaszcza elastomerów w elementach uszczelniających i wypełniających oraz innych o podobnych funkcjach, których awaria/uszkodzenie w wyniku pożaru mogłyby powodować wyciek wodoru.

Materiały na gniazda zaworów powinny być materiałami stosowanymi w standardowej praktyce przemysłowej dotyczącej warunków kontaktu z gazowym wodorem ( $\text{GH}_2$ ), w zakresie temperatury otoczenia.

Przykładowo PTFE (Teflon™ lub jego równoważnik) lub polichlorotrifluoroetylen (PCTFE) mogą być stosowane w instalacjach zimnego wodoru gazowego lub ciekłego, w odniesieniu do poniższych elementów:

- gniazda zaworów (zmodyfikowany teflon, preferowane jest jednak wypełnienie typu Fluorogreen lub równoważne);
- powłoki miękkie na metalowych pierścieniach, zapewniające skuteczniejsze uszczelnienie;
- płaskie, cienkie uszczelki do kołnierzy na pióro i wpust, w których uszczelka jest osłonięta z czterech stron;
- przekładki w rejonie próżniowym pomiędzy ciecżą, rurką przepływową oraz rurą podciśnienia;
- uszczelnienie dławnicowe lub uszczelnienia (jedynie te, które są utrzymywane w zakresie temperatury otoczenia, jak w wysuniętej pokrywie zaworu odcinającego).

Wszystkie uszczelki z PTFE (teflonowe lub równoważne) muszą być podtrzymywane ze wszystkich stron, aby zapobiegać zjawiskom pełzania na zimno i późniejszemu wyciekowi. Wyciek umożliwiany jest przez skurcz, gdy teflon został schłodzony z temperatury otoczenia do kriogenicznej. Materiały wypełnione PTFE lub PCTFE preferowane są w stosunku do PTFE (lub równoważników) w zastosowaniach, gdzie występuje kontakt z ciekłym wodorem. PCTFE posiada wyższą wytrzymałość na rozciąganie i mniejszą kruchość w temperaturach kriogenicznych niż teflon (lub jego równoważnik). Zawory do przepływu cieczy o ciśnieniu powyżej 2,1 MPa ciśnienia absolutnego (300 psia) powinny być skonstruowane z gniazdem uszczelniającym „metal na metal”, ze względu na to, że ciśnienie wymaga nadmiernej siły osadzenia w stosunku do PCTFE oraz teflonu (lub jego równoważnika).

### **Materiały platerowane**

Przy stosowaniu komponentu platerowanego lub wykładanego, jego materiałem podstawowym powinien być materiał przebadany, o znanych charakterystykach i akceptowany po weryfikacji w oparciu o dostępne dane lub po odpowiednich badaniach. Grubość ścianki komponentu, obliczona z uwagi na ciśnienie wodoru, nie powinna uwzględniać grubości warstwy plateru lub wyłożenia. Dopuszczalne stosowane naprężenie powinno być takie, jak dla materiału podstawowego w temperaturze projektowej. Spawanie komponentów platerowanych może być trudne.

### **Łączenie metodą spawania**

Spoiny są podatne na kruchość wodorową w każdym środowisku wodorowym. W strefie wpływu ciepła często powstają tzw. "stwardnienia" (hard spots), naprężenia resztkowe oraz mikrostruktury przyczyniające się do kruchości. W celu przywrócenia odpowiedniej struktury może być wymagane wyżarzanie po spawaniu. Programy prób dotyczące stali nierdzewnej typu 301 oraz Inconel 718 (lub równoważnych) wykazały, że wzrost wad w spoinach systemów przechowywania wodoru ciekłego (LH2) lub wodoru ciekłego podchłodzonego (SLH2) jest znacznie większy niż w metalu rodzimym. Stal nierdzewna typu 347 wg ANSI jest bardzo wrażliwa na pękanie podczas spawania i nie powinna być stosowana bez podejmowania właściwych zabezpieczeń procesu spawania. Wymagania dotyczące spawania metali przy budowie instalacji do kontaktu z wodorem zawarte są np. standardach:

- ASME BPVC – Boiler and Pressure Vessel Code,
- ASME – Process Piping: The Complete Guide to ASME B31.3.

### **Właściwości materiałów do zastosowań kriogenicznych**

W przypadku projektowania wyposażenia kriogenicznego, najlepszym ogólnie rozwiązaniem przy ustalaniu wymagań eksploatacyjnych i wytrzymałości materiału jest stosowanie temperatury otoczenia (lub wyższej, jeśli to niezbędne), mimo że wytrzymałość materiałów zwykle wzrasta przy zmniejszaniu się ich temperatury. Zalecenie to oparte jest na założeniu, że wyposażenie musi także działać w temperaturze otoczenia (lub wyższej), a w obrębie wyposażenia możliwe jest zróżnicowanie temperatur. Na właściwości materiału mają wpływ warunki prób oraz postać materiału (np. płyta, belka, drut, rura, odlew, itp.); dlatego jeśli nie są one podane to własności te nie powinny być rozpatrywane jako zatwierdzone wartości projektowe. Zatwierdzone wartości projektowe mogą być uzyskane, na przykład, z normy ASME BPVC, która podaje naprężenia dopuszczalne dla materiałów stosowanych w zbiornikach ciśnieniowych i przedstawia naprężenia dopuszczalne dla niektórych reprezentatywnych materiałów z normy ASME w zakresie właściwości sprężystych, właściwości mechanicznych oraz właściwości cieplnych. Odrębne opracowania podają typowe charakterystyki i wartości właściwości materiałów w temperaturze pokojowej oraz temperaturze wodoru ciekłego, dla wybranych materiałów odpowiednich do kontaktu z ciekłym wodorem (LH2).

Narażenie na kontakt z wodorem powinno być uwzględniane przy ustalaniu naprężenia dopuszczalnego w instalacjach wodorowych. Często naprężenie dopuszczalne w odniesieniu do statków lub rurociągów przenoszących wodór gazowy, ciekły lub ciekły podchłodzony jest ustawione na wartość nie większą od 50% minimalnej granicy plastyczności w temperaturze pokojowej, jako dodatkowy czynnik bezpieczeństwa.

### **Materiały zakazane**

Żeliwo szare, sferoidalne lub żeliwo nie powinny być stosowane w warunkach kontaktu z wodorem. Azbest oraz azbest impregnowany teflonem (lub jego równoważnikiem) nie powinny być stosowane do kontaktu z wodorem ze względu na karcenogenne właściwości azbestu.

### **Kontrola jakości**

Materiały do kontaktu z wodorem powinny być starannie dobrane i powinny być stosowane odpowiednie procedury kontroli jakości. Dany materiał nie powinien być stosowany dopóki odpowiednie próby i analizy nie wykażą, że materiał ten jest odpowiedni do zamierzonego celu, jeśli nie jest wiadomo, czy jest on odpowiedni do warunków kontaktu z wodorem. Stosowane materiały powinny być kompatybilne z CGH2, LH2 oraz SLH2 w warunkach (temperatura i ciśnienie), w których będą stosowane i powinny być zgodne ze specyfikacjami zatwierdzonymi przez odpowiedzialny urząd techniczny. Właściwości projektowe powinny być ustalone w oparciu o próby przeprowadzane w warunkach, które symulują warunki eksploatacyjne oraz tych, które odpowiadają najgorszym możliwym warunkom. Techniki prób zastosowanych do badania kompatybilności materiału z wodorem powinny uwzględniać jego bezpośrednie narażenie. Próby powinny obejmować wytrzymałość na rozciąganie, odporność na pękanie, propagację pęknięć, zmęczenie materiału (włącznie z niskim cyklem zmęczenia), zginanie oraz próbę pełzania do zerwania, w określonym zakresie temperatur i ciśnień. Należy stosować tylko materiały, które poddano ocenie dotyczącej odpowiedniej trwałości zmęczeniowej, ponieważ instalacje wodoru ciekłego i wodoru ciekłego podchłodzonego podlegają cyklicznym obciążeniom. Materiały do instalacji wodorowych powinny być dobierane po ocenie w warunkach wpływu naprężenia, ciśnienia, temperatury oraz narażenia na wodór.

Projektant instalacji przeznaczonej do kontaktu z wodorem powinien starannie dobierać oraz zweryfikować wartości właściwości materiałowych, podawane w literaturze przedmiotu, ze względu na bardzo zróżnicowane warunki prób oraz standardy materiałowe.

## 7 WYBRANE ASPEKTY BEZPIECZEŃSTWA

Wdrażanie technologii wodorowych ze względu na własności wodoru wymaga zapewnienia odpowiednich i uznanych zasad zachowania bezpieczeństwa. W chwili obecnej istniejące przepisy, kodeksy i standardy nie są doskonałe i posiadają braki w praktycznych definicjach wymagań bezpieczeństwa. Przykładem mogą być wnioski z prac finansowanych ze środków UE w projekcie "Pre-normative research on safe indoor use of fuel cells and hydrogen systems" ([HYINDOOR https://cordis.europa.eu/article/id/157607-minimising-risk-of-hydrogen-technologies/pl](https://cordis.europa.eu/article/id/157607-minimising-risk-of-hydrogen-technologies/pl)), który poświęcono kwestiom bezpiecznego użytkowania systemów zasilanych wodorem ogniw paliwowych we wnętrzach w pierwszych przewidywanych obszarach zastosowań. W ramach projektu zajęto się wygenerowaniem wiedzy naukowej i technicznej umożliwiającej opracowanie opłacalnych metod zapanowania nad zagrożeniami i stworzenie najnowocześniejszych wytycznych bezpieczeństwa. Wiedza na temat projektowania urządzeń i instalacji wykorzystujących wodor jest dopiero akumulowana i wymaga szeregu działań analitycznych i rzeczoznawczych w celu stworzenia warunków do bezpiecznego stosowania technologii wodorowych. Przykładami takich działań warunkującymi bezpieczeństwo projektów dotyczących technologii wodorowych są m.in.:

**Analiza ryzyka** obejmująca akceptowane przez przemysł oraz instytucje i agencje zajmujące się bezpieczeństwem przemysłowym sprawdzone praktycznie metody analiz, zastosowane do analizy metod produkcji, transportu i wykorzystania wodoru. Ma to na celu obniżenie negatywnego wpływu ryzyka związanego z podejmowanymi działaniami w planowanym zastosowaniu wodoru jako paliwa.

**Metodyka** do realizacji działań w zakresie analizy ryzyka dotyczy działań służących przeciwdziałaniu i ograniczaniu ryzyka (zdefiniowanego w ISO 31000 jako *efekt niepewności celów*). Pozwala na identyfikację, ocenę i monitorowanie poziomu ryzyka w sposób jakościowy i ilościowy, najczęściej przy wykorzystywaniu odchylenia standardowego i współczynnika zmienności.

Możemy wyróżnić następujące sposoby w podejściu do wymaganych analiz:

- .1 podejście podstawowego poziomu – zastosowanie standardowych zabezpieczeń,
- .2 podejście nieformalne – oparte na wiedzy i doświadczeniu ekspertów,
- .3 szczegółowa analiza ryzyka – z wykorzystaniem technik analizy ryzyka,
- .4 podejście mieszane.

W ocenie ryzyka związanego z zapewnieniem bezpieczeństwa w analizowanym łańcuchu logistycznym dostaw wodoru możemy wyróżnić m.in.:

- przygotowanie polityki bezpieczeństwa i systemów zarządzania bezpieczeństwem,
- zarządzanie projektem,
- zarządzanie przedsiębiorstwem,
- różnego rodzaju analizy biznesowe,
- podejmowanie decyzji inwestycyjnych.

### Istotne czynniki do uwzględnienia w analizie ryzyka

- zapewnienie kompletności zdefiniowanych kategorii ryzyka związanego z wykorzystaniem wodoru,
- zebranie wystarczającej ilości danych,
- uwzględnianie ryzyka wtórnego,
- uwzględnianie zagrożenia spowodowanego czynnikiem ludzkim,
- zapewnienie jednoznaczności w interpretacji wyników.

## Narzędzia do analizy ryzyka

- Analiza lub inaczej kwantyfikacja ryzyka to proces oceniania ryzyka pod kątem zagrożenia, jakie ono stwarza dla realizacji zaplanowanych celów w projekcie np. magazynowania wodoru skroplonego lub sprężonego. Ryzyko w miarę możliwości należy sprowadzić do wartości mierzalnych, tzw. prawdopodobieństwa wystąpienia i wysokości możliwej straty np.: straty wskutek odparowania dla magazynu wodoru skroplonego albo przecieku i pożaru.
- Techniki kwantyfikacji ryzyka wykorzystują różne metody. W praktyce akceptacje posiadają metody symulacyjne, wykorzystujące wcześniej opracowane i zmodyfikowane na podstawie doświadczeń modele cyfrowe.

### 7.1 Ryzyka związane z wykorzystaniem wodoru

Z uwagi na charakterystykę wodoru należy zwrócić uwagę na wymienione poniżej ryzyka, które stanowią zagrożenie bezpieczeństwa wykorzystania wodoru. Są to między innymi następujące zagrożenia:

- palność,
- podatność materiałów na kruchość wodorową,
- przenikalność,
- wyciek wodoru,
- niskie temperatury w czasie transportu,
- wysokie ciśnienie dla transportu w postaci gazu sprężonego,
- mieszanina wodoru z innymi gazami,
- wybuchowość wodoru.

#### Palność

Ze względu na niską temperaturę zapłonu wodoru, systemy wytwarzania i przechowywania, oraz transportu wodoru powinny być poddane analizie ryzyka. Zaleca się wykonać HAZID i HAZOP podczas fazy projektowania, dla złożonych systemów przydatna może być również analiza FMECA; HAZOP i LOPA przed pierwszym uruchomieniem. Celem wykonania wspomnianych analiz jest wykrycie krytycznych luk w systemach zabezpieczeń i obsługi – które mogą prowadzić do uwolnień i niepożądanych jego następstw.

#### Podatność materiałów na kruchość wodorową

Kruchość wodorowa jest to forma korozji indukowanej przez atomy wodoru łączące się na poziomie sieci krystalicznej żelaza w cząsteczki wodoru, czemu towarzyszy wzrost ciśnienia oraz naprężeń w strukturze stali. Jest to proces, który może wystąpić w czasie od kilku godzin do czasu rzędu miesięcy. Kruchość wodorową dzielimy na: anodową – dotyczącą w przewodzie typowych stali konstrukcyjnych; katodową – dotyczącą stali o podwyższonej wytrzymałości. Środkiem zaradczym w obu przypadkach jest stosowanie inhibitorów, zapobiegających absorpcji wodoru na etapie przygotowania powierzchni. (źródło: *Polskie Towarzystwo Cynkownicze* – <https://portal-cynkowniczy.pl/qa/26-co-rozumiemy-pod-pojciem-kruchosci-wodorowej/>)

#### Przenikalność

Z uwagi na fakt, iż wodór jest pierwiastkiem o najmniejszej masie atomowej, jego cząsteczka ( $H_2$ ) ma silne właściwości przenikania przez struktury powierzchni go otaczających (np. ściany zbiorników), co będzie miało istotny wpływ na właściwości mechaniczne metali i stopów poprzez inicjację nieodwracalnych procesów destrukcyjnych na poziomie międzywęzłowym. Uszkodzenia mogą być spowodowane zasilaniem z zewnętrznego źródła, jak i z wewnętrznego (znajdującego się w „pułapkach” międzykrystalicznych).

Do takich procesów zalicza się m.in. zjawiska:

- kruchości wodorowej (zmniejszenie plastyczności),
- pęknięcia spowodowanego wydzielaniem się wodoru (opóźnione pęknięcie, pęknięcie naprężeniowo-siarczkowe),
- pęcherzy wodorowych (tzw. rybie oczy, płatki śnieżne),
- ataku wodorowego (High Temperature Hydrogen Attack – HTHA).

Źródło: Izabela Pietkun-Greber i Ryszard M. Janka: „Oddziaływanie wodoru na metale i stopy” Proceedings of ECOpole, Vol. 4, No. 2, 2010.

<https://www.udt.gov.pl/fala-wstecznie-rozproszona>

### **Wyciek wodoru**

Ze względu na to, że wodór jest bezwonny, bezbarwny i bez smaku, jego wyciek nie może być wykryty zmysłami ludzkimi. W porównaniu z wodorem, gaz ziemny jest także bezwonny, bezbarwny i nie posiada smaku, ale w warunkach przemysłowych dodaje się do niego siarkę zawierającą środek nawaniający o nazwie mercaptan, tak aby był wykrywalny przez ludzi. Obecnie wszystkie znane środki nawaniające zanieczyszczają ogniwa paliwowe. Jednakże przy tendencji wodoru do szybkiego unoszenia się, jego wycieki będą gromadzić się w górnych przestrzeniach pomieszczeń, gdzie mógłby stanowić zagrożenie wybuchowe w przypadku istnienia słabo wentylowanych przestrzeni. Z tych oraz innych powodów w przemyśle często stosuje się czujniki wodoru wykrywające jego wycieki. Prowadzone są badania dotyczące innych metod, które mogłyby być stosowane do wykrywania wodoru: z zastosowaniem znaczników, technologii nowych środków nawaniających, zaawansowanych czujników wykorzystujących technologie wykrywania gazów lub ich wycieków, np. czujniki pracujące w paśmie promieniowania IR.

### **Niskie temperatury transportu**

Wodór w postaci ciekłej ma temperaturę  $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dlatego przy wyborze materiałów na zbiorniki, armaturę, uszczelnienia itp. konieczne jest stosowanie komponentów właściwych pod kątem możliwości izolacyjnych oraz potencjału do przenoszenia naprężeń ze względu na szok temperaturowy materiału.

### **Wysokie ciśnienia dla transportu w postaci gazu sprężonego**

Wodór podczas procesów technologicznych (elektroliza, oczyszczanie) jest transportowany w postaci gazowej i sprężany zgodnie z wymaganiami procesu. Wykorzystywane urządzenia powinny posiadać odpowiednie parametry oraz certyfikaty potwierdzające projekt, konstrukcję, próby lub inne badania na zgodność z normami lub przepisami prawa, wystawionymi przez autoryzowane instytucje adekwatnie do przewidywanego zastosowania.

### **Mieszanki wodoru z innymi gazami**

W planowanych projektach transportu wodoru na większe odległości zakłada się możliwość przesyłu wodoru w mieszaninie innych gazów. W takim przypadku niezwykle ważne jest dostosowanie istniejącej infrastruktury przesyłowej (rurociągi, stacje sprężania do planowanych i bezpiecznych proporcji gazów) uwzględniając:

- "Granice palności w zależności od procentowej zawartości objętościowej wodoru w powietrzu przy 14,7 psi (1 atm, 101 kPa) wynoszą 4,0 oraz 75,0. Granice palności w zależności od procentowej zawartości objętościowej wodoru w tlenie przy 14,7 psi (1 atm, 101 kPa) wynoszą 4,0 oraz 94,0."
- "Granice wybuchowości wodoru w powietrzu wynoszą 18,3 do 59 procent w objętości"[6][7]

- "Płomienie wewnątrz systemu rur lub konstrukcji, lub wokół niego, mogą powodować turbulencje, które wywołują deflagrację przechodzącą w detonację, nawet w warunkach braku całkowitego zamknięcia."

**Uwaga:**

Dla porównania: Granica deflagracji benzyny w powietrzu wynosi od 1,4 do 7,6%; a acetyleny w powietrzu - od 2,5% do 82%

**Wybuchowość wodoru** – bardzo szeroki zakres wybuchowości wodoru, prędkość rozprzestrzeniania się fali 3,15 m/s, kumulowanie się par w górnej części przestrzeni zamkniętych, a także wysoka zdolność do dyfuzji stanowią o konieczności zastosowania systemu wielopoziomowego detekcji wodoru (detektory aspiracyjne, ultradźwiękowe oraz płomienia), a także systemów wentylacji umożliwiających usunięcie oparów z przestrzeni zagrożonych wybuchem.

## 7.2 Wprowadzenie do bezpieczeństwa wodorowego

Poniżej przedstawiona została ogólna charakterystyka działań mających na celu stworzenie bezpiecznego łańcucha powiązań technicznych w całym procesie logistycznym obejmującym wytwarzanie, magazynowanie i dostawy do odbiorców.

Konwersja energii elektrycznej do jej chemicznego równoważnika tj. wodoru powoduje znaczne straty energii, a te muszą być zrekomensowane różnicą w koszcie zbilansowanej energii elektrycznej podczas analizowanych etapów konwersji. Istotnym założeniem w nadchodzącej transformacji energetycznej jest wytwarzanie wodoru z pomocą odnawialnej energii elektrycznej, wytwarzanej w godzinach nadwyżki produkcji odnawialnej. Wytworzony wodór może być potem konwertowany z powrotem na energię elektryczną w godzinach dużego zapotrzebowania i / lub niskiego poziomu wytwarzania energii elektrycznej przez źródła odnawialne.

Procedury bezpieczeństwa wdrażane w obiektach oraz systemach magazynowania wodoru powinny być odpowiednie do przewidywanego sposobu oraz czasu magazynowania wodoru jako nośnika energii.

Wybór sposobu magazynowania w danym projekcie musi być ściśle powiązany z przewidywanymi sposobami wykorzystania wodoru (np. aplikacja statyczna lub mobilna) oraz konwersji wodoru na wymagane postacie energii tj. mechaniczną lub elektryczną. Wymagania do magazynowania dużych ilości wodoru np. na potrzeby energetyki będą zobowiązywały do szeregu prac badawczo-rozwojowych np. ze względu na konieczność długotrwałego przechowywania w długim cyklu. Wodór będzie zwykle używany do szczytowego wytwarzania energii elektrycznej w okresach o dużym zapotrzebowaniu, w połączeniu z niską produkcją odnawialną. Podsumowując, w przypadku przemysłowego wykorzystania wodoru jako konwertowalnego nośnika w łańcuchu wartości energii elektrycznej zapewnienie bezpiecznego długoterminowego przechowywania dużych ilości wodoru oraz jego transport lub przesył, zapewnienie odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa jest warunkiem szczególnego znaczenia.

### Bezpieczeństwo transportu skroplonego wodoru luzem

Transport dużych ilości wodoru określany jako „transport wodoru luzem”, domyślnie kojarzony z transportem wodoru drogą morską, wymagać będzie spełnienia szeregu wymagań technicznych w zakresie zapewnienia bezpieczeństwa. IMO na Sesji MSC w dn. 26.11.2016 r. przyjęło Rezolucję pn. *Interim Recommendations For Carriage Of Liquefied Hydrogen In Bulk MSC 97/22/Add.1*, która zawiera rekomendowane wytyczne do stosowania przy projektowaniu i budowie statków przeznaczonych do transportu skroplonego wodoru. Zasadniczym wymaganiem jest, aby statki do transportu skroplonego wodoru spełniały mające zastosowanie wymagania Kodeksu IGC oraz dodatkowo wytyczne zawarte w w/w Rezolucji. Statek spełniający takie wymagania powinien nosić nazwę *liquefied hydrogen carrier*.



### 7.3 Zagrożenia pożarowe, zapobieganie pożarom i wybuchom

Wszystkie instalacje techniczne, w których wodór jest wykorzystywany jako nośnik energii – konwertowany lub magazynowany, stwarzają zagrożenie pożarowe i wybuchowe. W każdym przypadku wykorzystania wodoru w zastosowaniach przemysłowych wymagane jest przeprowadzenia zdefiniowanych dla danej aplikacji analiz ryzyka, zarówno w aplikacjach stacjonarnych, jak i mobilnych w oparciu o normy i standardy zgodne z wymaganiami prawa i przy wykorzystaniu dedykowanych norm technicznych.

#### Cechy pożaru wodorowego

Wodór spala się w wysokiej temperaturze, jednak zasadniczo wydziela mniej promieniowania ciepłego niż propan lub inne węglowodory (np. dla wodoru tylko około 10% ciepła zostaje wypromieniowywane przy porównywalnej wielkości płomienia).

Płomienie wodoru są bezbarwne lub prawie bezbarwne. Cechy te utrudniają wykrycie pożaru wodoru.

Nawet stosunkowo małe pożary wodoru są bardzo trudne do ugaszenia. Jedynym niezawodnym podejściem do gaszenia pożaru jest odcięcie źródła zasilania wodorem.

Podczas oceny zagrożeń pożarowych dla instalacji wodorowych należy zwrócić szczególną uwagę na właściwości wodoru, takie jak ciepło spalania, szybkość spalania i granice palności, gdyż zasadniczo różnią się od wartości dla innych gazów palnych, np. gazów węglowodorowych.

W tabeli 7.3 porównano własności fizyczne wodoru i metanu dotyczące zagrożeń związanych z pożarem i wybuchem.

**Tabela 7.3**  
**Własności fizyczne dotyczące zagrożeń związanych z pożarem i wybuchem**

	<b>Wodór</b>	<b>Metan</b>
Gęstość cieczy	70,8 kg/m <sup>3</sup>	422,5 kg/m <sup>3</sup>
Gęstość gazu	0,084 kg/m <sup>3</sup>	0,668 kg/m <sup>3</sup>
Temperatura płomienia w powietrzu	2396°C	2230°C
Maksymalna szybkość spalania	3,15 m/s	0,385 m/s
Dolna granica palności	4,0 % objętości	5,3 % objętości
Górna granica palności	75,0 % objętości	17,0 % objętości
Dolna granica wybuchowości	18,3 % objętości	6,3 % objętości
Górna granica wybuchowości	59,0 % objętości	13,5 % objętości
Minimalna energia zapłonu	0,017 MJ	0,274 MJ
Temperatura samozapłonu	585°C	537°C
Toksyczność	brak	brak

Wartości zostały podane na podstawie normy ISO/TR 15916: Podstawowe czynniki dotyczące bezpieczeństwa instalacji wodorowych (ISO) oraz bazy danych Ref. Prop National Institute of Standards and Technology (NIST),

## **Usuwanie wodoru gazowego z zaworów upustowych/ bezpieczeństwa**

Niska energia zapłonu i szeroki zakres palności stanowią poważne zagrożenie pożarowe podczas wylotu wodoru do atmosfery z zaworów upustowych/ bezpieczeństwa zbiorników magazynowych. Kontakt „chmury” wodoru ze źródłem zapłonu nawet przy niewielkim stężeniu może spowodować cofnięcie się płomienia do otworu wylotowego. Dlatego na otworach wylotowych wodoru z zaworów upustowych stosuje się urządzenia zapobiegające cofnięciu się płomienia.

## **Wentylacja pomieszczeń**

Niska gęstość i wysoka dyfuzyjność wodoru przyczyniają się do zmniejszenia możliwości tworzenia się atmosfery łatwopalnej w otwartych przestrzeniach, jednak w pomieszczeniach zamkniętych często występuje zagrożenie powstania atmosfery wybuchowej. Dlatego w przestrzeniach zamkniętych, w których może wystąpić mieszanina wodoru z powietrzem, stosuje się wentylację mechaniczną o odpowiedniej wydajności.

## **Sprzęt elektryczny i okablowanie**

W celu zminimalizowania ryzyka pożaru i wybuchu, w pomieszczeniach z instalacjami wodoru wymagana jest eliminacja jakichkolwiek źródeł zapłonu. W takich pomieszczeniach stosowanie instalacji elektrycznych ogranicza się do minimum, a niezbędne urządzenia elektryczne i okablowanie certyfikowane są jako typu bezpiecznego do stosowania w wybuchowej mieszaninie wodoru z powietrzem.

## **Elektryczność statyczna**

Energia zapłonu wodoru jest bardzo niska, przez co wodor może łatwo zapalić się pod wpływem elektryczności statycznej. Podczas projektowania instalacji z wodorem należy zwrócić szczególną uwagę na kwestie związane z elektrycznością statyczną, stosując odpowiednie zabezpieczenia.

## **Wykrywanie wycieków wodoru**

Wyciek wodoru w pomieszczeniach zamkniętych, oprócz zagrożenia powstania atmosfery wybuchowej, stwarza zagrożenie dla bezpieczeństwa osób znajdujących się w pomieszczeniu, gdyż może spowodować trudne do zauważenia zmniejszenie stężenia tlenu i związane z tym uduszenie.

Dlatego w pomieszczeniach zamkniętych z instalacjami wodoru stosuje się stałe systemy wykrywania przecieków wodoru, oparte na monitoringu i sygnalizacji alarmowej wzrostu stężenia wodoru.

## **Wykrywanie pożaru wodoru**

W pomieszczeniach z instalacjami wodoru stosuje się stałe instalacje wykrywania i sygnalizacji pożaru, z co najmniej dwoma typami czujek odpowiednich do wykrywania pożaru wodoru.

## **Gaszenie pożaru wodoru**

Do gaszenia pożaru wodoru w zamkniętych pomieszczeniach stosuje się gazowe systemy gaśnicze na dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>), natomiast do gaszenia pożaru na otwartej przestrzeni, np. stacji bunkrowania ciepłego wodoru – instalacje gaśnicze proszkowe.

Dla stałej instalacji gaśniczej na dwutlenek węgla stężenie gaśnicze CO<sub>2</sub>, zgodnie z normą NFPA 123, powinno wynosić co najmniej 75% objętości brutto chronionego pomieszczenia.

## 8 CERTYFIKACJA

### 8.1 Certyfikacja technologii wodorowych

Rozwój i bezpieczne wykorzystanie technologii wymaga wprowadzenia oraz stosowania odpowiednich standardów technicznych osadzonych w uznanych i akceptowanych ramach prawa międzynarodowego i krajowego. Infrastruktura przemysłowa musi być skojarzona z kompetentnymi instytucjami posiadającymi stosowną akredytację do realizacji zleceń ze strony przemysłu oraz organów administracji państwowej. Niezależność laboratoriów oraz akredytowanych instytucji rzeczoznawczych jest fundamentalną podstawą jaka jest niezbędną do zapewnienia bezpieczeństwa przemysłowego i publicznego na całym wdrożonym w procesy transformacji wodorowej łańcuchu logistycznym.

### 8.2 Certyfikacja źródła pochodzenia wodoru

Ministerstwo Klimatu skierowało do konsultacji publicznych projekt nowelizacji ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw (tj. Dz.U.2019 poz. 660). Do projektu przepisów rangi ustawowej wśród proponowanych zmian wprowadza się definicję wodoru jako paliwa w transporcie – zgodnie z projektowaną definicją wodorem jest zatem "wodór przeznaczony do napędu pojazdu samochodowego wykorzystującego energię elektryczną wytworzoną z wodoru w zainstalowanych w nim ogniwach paliwowych, oznaczony kodem CN 2804 10 00". Ponadto wodór został dodany do ustawowego katalogu paliw, podlegających pod System Monitorowania i Kontrolowania Jakości Paliw w rozumieniu nowelizowanej ustawy, co nakłada na potencjalnych inwestorów szereg obowiązków w zakresie zachowania wymagań jakościowych wodoru przeznaczonego na cele transportowe. W myśl przepisów ustawy zabronione jest transportowanie, magazynowanie i wprowadzanie do obrotu wodoru niespełniającego wymagań jakościowych. Minister właściwy ds. energii zostanie zobowiązany do wydania rozporządzeń określających m.in. wymagania jakościowe dla wodoru, jak i metody badania jego jakości.

Stworzenie systemu certyfikacji niskoemisyjności dla paliwa wodorowego to krok w kierunku dekarbonizacji europejskiego rynku energetycznego. Przykładem możliwych rozwiązań jest sfinansowany ze środków UE projekt CERTIFHY, który zajmował się tym zadaniem i zaproponował ten krok, wprowadzenie nowego instrumentu rozróżniającego rodzaje wodoru oraz powiązanie go z „gwarancją pochodzenia”. W czasie realizacji tego projektu, jednym z pierwszych zadań konsorcjum było zdefiniowanie wodoru produkowanego w procesach o niskiej emisji dwutlenku węgla, a mianowicie wodoru Premium. Następnie wprowadzono podział na CERTIFHY Green Hydrogen (wodór ekologiczny) i CERTIFHY Low Carbon Hydrogen (wodór produkowany w procesach niskoemisyjnych). W obu przypadkach emisja dwutlenku węgla jest o 60% niższa od tej w obecnych procesach przemysłowych, ale w pierwszym przypadku wodór jest wytwarzany w procesach wykorzystujących energię odnawialną, a w drugim – nieodnawialną. W obu przypadkach produkowane jest paliwo wodorowe, które spełnia różne wymagania – od zapotrzebowania na produkty ekologiczne po nacisk na dekarbonizację. W ramach projektu stworzono „gwarancję pochodzenia” (system GO), aby certyfikować wodór w paliwie wodorowym obecnym w handlu – jako wodór ekologiczny lub jako wodór produkowany w procesach niskoemisyjnych.

System certyfikacji bierze pod uwagę zarówno użycie odnawialnych źródeł energii, jak i emisję gazów cieplarnianych. Wodór jest nośnikiem energii i można go wytwarzać i wykorzystywać w produkcji energii elektrycznej i (syntetycznego) gazu ziemnego, dlatego system ten można połączyć z systemem certyfikacji w innych sektorach energetycznych.

Pierwszymi weryfikatorami będą zakłady objęte pilotażem w krajach członkowskich, które będą wytwarzały wodór ekologiczny lub niskoemisyjny, wykorzystując energię elektryczną z odnawialnych źródeł. Konsorcjum skontroluje partie produkcyjne i przyzna gwarancje

pochodzenia, umieszczając je w rejestrze, a następnie przekazuje je do obrotu handlowego.  
Źródło: <https://cordis.europa.eu/article/id/197343-the-hydrogen-stamp-of-approval/pl>

### 8.3 Certyfikacja urządzeń i systemów transportu i magazynowania – aplikacje lądowe

Certyfikacja systemów transportu i magazynowania jest zazwyczaj realizowana przez akredytowane instytucje w zgodzie z:

- wymaganiami Konwencji ADR w przypadku transportu drogowego oraz normami przytoczonymi w punkcie 5,
- wymaganiami zawartymi w Dyrektywie PED w przypadku transportu rurociągiem oraz normami przytoczonymi w punkcie 5,
- wymaganiami PED w przypadku magazynowania w zbiornikach lądowych oraz normami przytoczonymi w punkcie 5.

Integralną częścią każdej z Dyrektyw UE są wykazy norm zharmonizowanych, zawierających techniczne wymagania dla danego typu urządzenia lub systemu.

### 8.4 Certyfikacja systemów transportu i magazynowania w transporcie wodnym

W przypadku systemów transportu wodnego uznana metodyka certyfikacji wykorzystuje procedury i wymagania zebrane w postaci przepisów mających rangę międzynarodową (ratyfikowane konwencje i stosowne rezolucje IMO, Dyrektywy UE lub akceptowalne porozumienia np. ES-TRIN) i/lub wymagań Administracji danego kraju. Sprawdzony w praktyce system certyfikacji obejmuje także wymagania uznanych instytucji klasyfikacyjnych (IACS) oraz rekomendacje organizacji normalizacyjnych (ISO, CEN, ASME, API), przemysłowych (np. SIGTTO, BIMCO). W procesie certyfikacji techniki wodorowej niezmiernie ważną rolę pełnią opracowane w ramach współpracy międzynarodowej normy i standardy, których przegląd zawarty jest w rozdziale 8.

Najważniejszym czynnikiem w stworzeniu bezpiecznych warunków do szerokiego wykorzystania wodoru jest zapewnienie niezależności ocen wydawanych przez akredytowane podmioty w realizowanych procesach certyfikacji. Niezależność i brak powiązań z projektantami oraz środowiskiem przemysłowym, oraz administracją ma fundamentalne znaczenie dla wydawanych decyzji potwierdzających spełnienie wymagań technicznych, operacyjnych oraz zasad bezpieczeństwa przemysłowego dla wdrażanych technologii i rozwiązań technicznych wykorzystywanych w procesach produkcyjnych, transportowych i magazynowych.

Przykładem może tu być szeroko wykorzystywany w przemyśle i sprawdzony zapewnienia bezpieczeństwa w ramach Dyrektywy ATEX. Jeżeli wyposażenie elektryczne jednostki pływającej jest zainstalowane w rejonach niebezpiecznych, jak na to zezwala paragraf 14.3.2 Kodeksu IGF, to powinno być ono dobrane, zainstalowane oraz utrzymywane zgodnie z normami co najmniej równoważnymi tym, które zostały zaakceptowane przez Organizację.

Wyposażenie dla rejonów niebezpiecznych powinno być ocenione oraz certyfikowane lub zawarte w wykazie akredytowanej instytucji badającej takie wyposażenie lub instytucji notyfikowanej, uznanej przez Administrację.

Atesty określające rodzaj budowy przeciwwybuchowej dostarcza wytwórca. Powinny one zawierać stwierdzenie wykonania przeciwwybuchowego w oparciu o świadectwo/certyfikat uznania własności przeciwwybuchowych wydane przez notyfikowaną jednostkę certyfikacyjną z terenu UE<sup>1</sup> lub instytucję spoza terenu UE, której dokumenty są honorowane przez PRS.

<sup>1</sup> Wykaz notyfikowanych jednostek certyfikacyjnych zawiera strona Unii Europejskiej: <http://europa.eu.int/comm/enterprise/atex/nb/nblist.htm>

Ponadto, oprócz indywidualnych atestów na poszczególne urządzenia iskrobezpieczne i odpowiadające im urządzenia towarzyszące, wytwórca powinien wydać atest na obwód iskrobezpieczny z załączeniem protokołu analizy warunków doboru do potencjalnego zagrożenia poszczególnych elementów obwodu: urządzenie iskrobezpieczne, kabel łączący, urządzenie towarzyszące.

Należy przeprowadzić analizę stanów awaryjnych i ich skutków (FMEA) dotyczącą pojedynczych awarii instalacji wytwarzania i rozdziału energii elektrycznej oraz udokumentować je, wykazując, że są równoważne co najmniej tym, które zostały zaakceptowane przez firmę prowadzącą proces certyfikacji.

### **8.5 Certyfikacja elektrolizerów**

Elektrolizery jako urządzenia dostarczane klientom w obszarze UE powinny mieć oznakowanie CE, potwierdzone przez dokumenty z procesu certyfikacji przez jednostkę notyfikowaną, aby mogły być przedmiotem handlu na terenie Unii Europejskiej. W trakcie procesu certyfikacji elektrolizerów prowadzona jest weryfikacja wymaganej dokumentacji technicznej i raportów z prób elektrolizerów. Szczegółowe wymagania do spełnienia określają normy zharmonizowane, których wykazy są przypisane do poszczególnych wymienionych niżej Dyrektyw i na zgodność, z którymi powinna odbyć się certyfikacja:

- ATEX;
- PED (jeżeli ciśnienie pracy wynosi powyżej 1 bar);
- LVD;
- GAD;
- Maszynowa.

## 9 NORMY I STANDARDY DLA WODORU I SYSTEMÓW MAGAZYNOWANIA

Poniższe zestawienie jest zbiorem wybranych norm obowiązujących na terenie UE jako przykłady do przeprowadzenia głębszych analiz w zakresie obowiązujących wymagań.

### Normy jakości paliw wodorowych w różnych zastosowaniach

- ISO 14687-1:1999 Hydrogen fuel -- Product specification -- Part 1: All applications except proton exchange membrane (PEM) fuel cell for road vehicles (including two technical corrigendum)
- ISO 14687-2:2012 Hydrogen fuel -- Product specification -- Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles
- ISO 14683-3:2014 Hydrogen fuel -- Product specification -- Part 3: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for stationary appliances

### Standardy bezpieczeństwa

- ISO/TR 15916:2015 Basic considerations for the safety of hydrogen systems
- ISO 16110-1:2017 Hydrogen generators using fuel processing technologies -- Part 1: Safety
- ISO/TS 19883:2017 Safety of pressure swing adsorption systems for hydrogen separation and purification
- ISO 23273:2013 Fuel cell road vehicles -- Safety specifications -- Protection against hydrogen hazards for vehicles fuelled with compressed hydrogen

### Produkcja wodoru i oczyszczanie – standardy do procesów elektrolizy

- ISO 22734-1:2008 Hydrogen generators using water electrolysis process -- Part 1: Industrial and commercial applications
- ISO 22734-2:2011 Hydrogen generators using water electrolysis process -- Part 2: Residential applications

### Magazynowanie wodoru, transport i tankowanie

- ISO 13985:2006 Liquid hydrogen -- Land vehicle fuel tanks
- ISO 16111:2018 Transportable gas storage devices -- Hydrogen absorbed in reversible metal hydride
- ISO 19881:2018 Gaseous hydrogen – Land vehicle fuel containers
- ISO 19882:2018 Gaseous hydrogen – Thermally activated pressure relief devices for compressed hydrogen vehicle fuel containers

### Tankowanie/bunkrowanie wodoru

- ISO 13984:1999 Liquid hydrogen -- Land vehicle fuelling system interface
- ISO 17268:2012 Gaseous hydrogen land vehicle refuelling connection devices
- ISO/TS 19880-1:2016 Gaseous hydrogen --Fuelling stations -- Part 1: General requirements
- ISO 19880-3:2018 Gaseous hydrogen -- Fuelling stations -- Part 3: Valves

### Normy i standardy do badań

- ISO 2626:1973 Copper -- Hydrogen embrittlement test
- ISO 7539-11:2013 Corrosion of metals and alloys - - Stress corrosion testing -- Part 11: Guidelines for testing the resistance of metals and alloys to hydrogen embrittlement and hydrogen-assisted cracking
- ISO 11114-4:2017 Transportable gas cylinders --Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents -- Part 4: Test methods for selecting steels resistant to hydrogen embrittlement
- ISO 15330:1999 Fasteners -- Preloading test for the detection of hydrogen embrittlement -- Parallel bearing surface method

- ISO 16573:2015 Steel -- Measurement method for the evaluation of hydrogen embrittlement resistance of high strength steels
- ISO 17081:2014 Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique

### **Badania aplikacyjne**

- ISO/TR 11954:2008 Fuel cell road vehicles -- Maximum speed measurement
- ISO 15859-2:2004 Space systems – Fluid characteristics, sampling and test methods -- Part 2: Hydrogen.
- ISO 23828:2013 Fuel cell road vehicles -- Energy consumption measurement -- Vehicles fuelled with compressed hydrogen.  
One of them is for testing of hydrogen production by water electrolysis.
- ISO 16110-2:2010 Hydrogen generators using fuel processing technologies -- Part 2: Test methods for performance  
Another one of them is for hydrogen detection.
- ISO 26142:2010 Hydrogen detection apparatus --Stationary applications

### **Bezpieczeństwo wodorowe – Standardy bezpieczeństwa w aplikacjach ogniów paliwowych**

- IEC 62282-3-100:2019 Fuel cell technologies - Part 3-100: Stationary fuel cell power systems – Safety
- IEC 62282-4-101:2014 Fuel cell technologies -Part 4-101: Fuel cell power systems for propulsion other than road vehicles and auxiliary power units (APU) - Safety of electrically powered industrial trucks
- IEC 62282-5-100:2018 Fuel cell technologies -Part 5-100: Portable fuel cell power systems – Safety
- IEC 62282-6-100:2010 Fuel cell technologies -Part 6-100: Micro fuel cell power systems – Safety
- IEC PAS 62282-6-150:2011 Fuel cell technologies - Part 6-150: Micro fuel cell power systems – Safety - Water reactive (UN Devison 4.3) compounds in indirect PEM fuel cells.

### **Bezpieczeństwo pożarowe – Standardy NFPA**

- NFPA 2 Hydrogen Technologies Code - Comprehensive code for hydrogen technologies constructed of extract material from documents such as NFPA 55 and 853 and original material
- NFPA 55 Compressed Gas and Cryogenic Fluids Code - Comprehensive gas safety code that addresses flammable gases as a class of hazardous materials and also contains hydrogen specific requirements
- NFPA 853 Standard for the Installation of Stationary Fuel Cell Power Systems - Covers installation of all commercial fuel cells including hydrogen PEM fuel cells

### **Standardy projektowe dla rurociągów**

- **Hydrogen Piping and Pipelines ASME Code for Pressure Piping, B31 ASME B31.12-2014**

Std ASME B31.12 Hydrogen Piping and Pipeline Code został opracowany do stosowania przy projektowaniu rurociągów oraz instalacji przeznaczonych do wodoru. Kodeks obejmuje dwie metody projektowania z wykorzystaniem charakterystyk oraz składu chemicznego stosowanych stali. Ze względu na brak odpowiedniej ilości zweryfikowanych danych statystycznych wykorzystana metodyka wymaga znacznego zaangażowania inwestorów/właścicieli instalacji w prace projektowe oraz badania rurociągów oraz samych instalacji. W pracach badawczo-rozwojowych, które mogą być realizowane podczas projektowania i budowy instalacji dla wodoru obowiązkowymi zagadnieniami są wszystkie prace związane z pozyskaniem materiałów o odpowiedniej mikrostrukturze oraz stopniu czystości podczas wykorzystania materiałów dostępnych komercyjnie.

## LITERATURA

*Containers for H<sub>2</sub> transportation*, <https://www.uac.no/pressure-vessels-type-iv/>

C. Rivkin, R. Burgess, and W. Buttner; Hydrogen Technologies Safety Guide, NREL; Technical Report NREL/TP-5400-60948 January 2015.

IRENA - *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*  
<https://www.irena.org/newsroom/pressreleases/2020/Dec/Making-Green-Hydrogen-a-Cost-Competitive-Climate-Solution>

Kenneth E. Cox, K.D. Williamson, Jr Hydrogen: its technology and implications, volume I Hydrogen Production Technology, Kenneth E. Cox, K.D. Williamson, Jr., 2017.

M. Łucki *Wykrywanie wysokotemperaturowego ataku wodorowego*, Urząd Dozoru Technicznego, Departament Koordynacji Inspekcji Radosław Hołownia, Urząd Dozoru Technicznego, Departament Innowacji i Rozwoju.

M. Pańczyk, T. Borowiecki, Adsorbenty i katalizatory – wybrane technologie a środowisko, 2021.

„Podręcznik bezpieczeństwa kriogeniki – czwarte Wydanie (1998) ”8). Niebezpieczeństwo pożarowe.

Polskie Towarzystwo Cynkownicze – <https://portal-cynkowniczy.pl/qa/26-co-rozumiemy-pod-pojeciem-krucosci-wodorowej/>).

Polityka Energetyczna Polski 2040 (PEP 2040), <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plany-programy/polityka-energetyczna-polski-do-2040-r>.

"Pre-normative research on safe indoor use of fuel cells and hydrogen systems" (*HYINDOOR* <https://cordis.europa.eu/article/id/157607-minimising-risk-of-hydrogen-technologies/pl>).

Rezolucja IMO „Interim Recommendations for Carriage of Liquefied Hydrogen in Bulk” IMO MSC.420(97) Adopted 25.11.2016.

SAFETY STANDARD FOR HYDROGEN AND HYDROGEN SYSTEMS, Guidelines for Hydrogen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation, NASA-1997.

SOLAS Convention, amendments 2014 (MSC.365(93), Regulation 20-1 “Requirements for vehicle carriers carrying motor vehicles with compressed hydrogen or natural gas in their tanks for their own propulsion as cargo”.



**SPIS TABEL**

Tabela 2.1 Ocena dojrzałości technologicznej .....	9
Tabela 3.1 Wady i zalety zastosowania wodoru jako paliwa .....	11
Tabela 3.2 Przykładowe formy wodoru i jego własności.....	12
Tabela 4.2 Kryteria techniczne (T) i ekonomiczne (E) doboru elektrolizera .....	17
Tabela 5.1 Zestawienie dwóch rodzajów transportu wodoru .....	22
Tabela 5.6 Metody przechowywania wodoru.....	27
Tabela 5.8 Podstawowe typy zbiorników do sprężonego wodoru .....	28
Tabela 7.3 Własności fizyczne dotyczące zagrożeń związanych z pożarem i wybuchem.....	41

**SPIS RYSUNKÓW**

Rys. 3.1 Własności wodoru w zależności od jego gęstości .....	13
Rys. 3.2 Porównanie „gęstości energii” dla wodoru sprężonego i skroplonego w porównaniu do paliw węglowodorowych .....	13
Rys. 4.1.1 Etapy produkcji wodoru zielonego.....	16
Rys. 4.1.2 Etapy produkcji wodoru niebieskiego.....	16
Rys. 4.3.1 Wytwarzanie wodoru bezpośrednio z wody morskiej.....	18
Rys. 4.3.2 Wytwarzanie wodoru z systemem odsalania i oczyszczania wody .....	19
Rys. 4.5.1 Prognoza zmiany kosztów w procesie pozyskiwania energii.....	20
Rys. 4.5.2 Redukcja kosztów produkcji zielonego wodoru .....	21
Rys. 4.5.3 Prognozowane czynniki redukcji kosztów produkcji zielonego wodoru .....	21
Rys. 5.2.1 Przykładowe zbiorniki typu III do transportu wodoru.....	23