



بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی هیدروژن از دیدگاه ایمنی و انتخاب مواد مناسب برای انتقال گاز هیدروژن تحت فشار

احمد موسوی‌فر^۱، مسعود رضایی^۲، اورنگ آصف افشار^۳

چکیده:

هیدروژن فراوانترین عنصر کائنت است که بر اساس بسیاری از پیش‌بینی‌ها سوخت آینده بشر از منشا آن خواهد بود. بر این اساس، شناخت این عنصر و مخاطرات آن از الزامات ورود به عصر هیدروژنی است. ایمنی هیدروژن یکی از مهمترین دغدغه‌هایی است که شاخه‌ای از علوم این سوخت را به خود اختصاص خواهد داد.

شناسایی خصوصیت‌های فیزیکی و شیمیایی هیدروژن به ویژه با دیدگاه ایمنی و اثرات تخریبی آن مورد اشاره این مقاله است که علاوه بر بررسی خصوصیات معمول هیدروژن با خصوصیات از این سیال نظیر سرعت نشت، شکاف امن، محدوده آتشگیری، انرژی اشتعال، محدوده انفجار و اندازه سلول انفجاری آشنا خواهیم شد. همچنین شرایط مواد و ظروفی که جریان این سیال در آنها صورت می‌گیرد، موضوعی است که به اجمال مورد بحث این مقاله قرار گرفته است. چون هیچ ماده‌ای که کاملاً مصنون از تخریب هیدروژن باشد وجود ندارد، پس نمی‌توان به سادگی ماده‌ای را انتخاب و مساله را حل کرد.

تاریخ دریافت مقاله:

۸۸/۲/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله:

۸۸/۳/۲۵

كلمات کلیدی:

سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد شیمی کاربردی، سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، عضو هیأت علمی دانشگاه، کارشناس ارشد مهندسی شیمی

(۱) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد شیمی کاربردی.

(۲) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد مهندسی شیمی

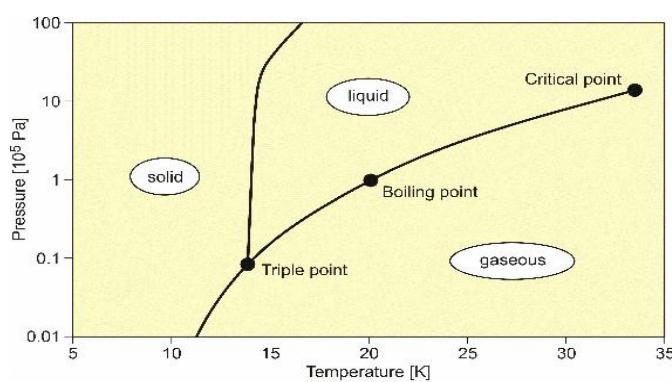
(۳) دانشگاه صنعتی ارومیه، عضو هیأت علمی دانشگاه، کارشناس ارشد مهندسی شیمی

مقدمه

هیدروژن اولین عنصر جدول تناوبی با عدد اتمی یک است. هیدروژن سبکترین و فراوان‌ترین عنصر در جهان با $\approx 75\%$ جرمی یا $\approx 90\%$ حجمی نسبت به تمام مواد می‌باشد و بر روی زمین، بیشتر به صورت ترکیب، تقریباً با هر عنصر دیگر یافته می‌شود. اگر تنها ترکیب آب را در نظر بگیریم، میزان هیدروژن پیوندی در آب کل زمین معادل 10^{14} تن است. همچنین بصورت عنصر آزاد در اتمسفر نیز وجود دارد، اما وسعت آن فقط در حد کمتر از ۱ ppm است. فعالیت هیدروژن بونی آزاد خیلی بیشتر از ملکول هیدروژن و پیوند کووالانس غیرقطبی دو اتمی هیدروژن است. در سال ۱۷۷۶ میلادی، هیدروژن توسط هنری کاوندیش به عنوان گونه‌ای مجزا معرفی شد. هفت سال بعد آنتوان لاوازیه به هیدروژن نام "سازنده آب" را داد و اثبات نمود که آب از هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده است [۱].

خواص فیزیکی هیدروژن

هیدروژن را می‌توان به عنوان یک گاز ایده‌آل در محدوده دماهای وسیع و حتی در فشارهای بالا در نظر گرفت. هیدروژن در شرایط درجه حرارت و فشار استاندارد، بدون بو، بدون رنگ، بی‌مزه، غیرسمی و غیرخورنده و گاز دو اتمی غیرفلزی است و طبق اصول فیزیولوژیکی بدون خطر است. یکی از مهمترین ویژگی‌های هیدروژن دانسیته خیلی کم آن است که با فشرده سازی گاز و یا مایع کردن می‌توان آن را برای کاربردهای عملی آماده کرد. تمایل به گسترش مثبت^۱ هیدروژن در درجه حرارت‌های بیشتر از ۲۲ درجه کلوین، بدان معناست که در تمام درجه حرارت‌ها، هیدروژن به صورت گاز وجود دارد.



شکل (۱): دیاگرام فازی هیدروژن

1) positively boyancy



گاز هیدروژن دارای نفوذپذیری بالا و تمایل به گسترش بالاست. هیدروژن هنگام آزادسازی به سرعت با هوای معمولی مخلوط می‌شود. سرعت نفوذپذیری آن با ضریب نفوذ مناسب است و با درجه حرارت به نسبت T^n (با $n = 1/72 - 1/8$) تغییر می‌کند. نفوذ آن در مخلوط‌های چند جزئی معمولاً توسط رابطه استفان-ماکسول توضیح داده می‌شود. سرعت نفوذ متناظر هیدروژن در هوا بزرگ و تقریباً معادل فاکتور ۴ در مقایسه با سرعت نفوذ هوا در هوا است [۱].

افزایش سرعت تحت تاثیر نیروی تمایل به گسترش مثبت را نمی‌توان بطور مستقیم تعیین نمود، زیرا سرعت به اختلاف دانسیته بین هیدروژن و هوا و همچنین به نیروی‌های کشش و اصطکاک وابسته است. علاوه بر این شکل و اندازه حجم گاز بالا رونده و نیز آشفتگی اتمسفر نیز بر سرعت نهائی گاز بالا رونده موثر است. تمایل به گسترش مثبت هیدروژن، از یک طرف دارای یک اثر مطلوب اینمی در فضاهای غیر محصور (سر باز) است. اما همین اثر از طرف دیگر می‌تواند باعث ایجاد شرایط خطرناک در فضاهای محصور، (به طور جزئی) شود که در آنجا باعث تجمع هیدروژن خواهد شد. بطور مثال در زیر یک سقف، یا به طور کلی هم عامل نفوذ و هم عامل تمایل به گسترش مثبت تعیین کننده سرعت مخلوط شدن گاز با هوای محیط است. از آنجا که اختلاط سریع هیدروژن با هوا می‌تواند منجر به تشکیل مخلوط آتشگیر شود دارای اهمیت اینمی باشد. از طرف دیگر همین اختلاط سریع باعث رقیق شدن غلظت هیدروژن آزاد شده می‌شود و آن را در محدوده غیر آتشگیر قرار می‌دهد و همچنین سرعت در محدوده غیر اشتعال، شرایط به رقت خواهد انجامید. بطور کلی بر اساس ارزیابی‌ها مشخص شده است که در یک انفجار هیدروژنی فقط کسری از ابر اختلاط گاز در انفجار دخالت دارد که این مقدار خیلی کمتر از کل انرژی تئوری قابل استفاده است.

رغبت گاز هیدروژن به نشت در نرخ‌های بزرگ جریان ملکولی نسبت به دیگر گازها به دلیل اندازه کوچک و وزن ملکولی و ویسکوزیته پائین آن، می‌تواند باعث بروز مشکلاتی شود. مقادیر کوچک نفوذ ممکن است به علت خصلت مکش مواد، بخصوص مواد آلی باشد که منجر به تجمع گاز در فضاهای بسته خواهد شد. این ملاحظه را برای حالت مایع درنظر می‌گیرند.

سرعت‌های نشت 50 مرتبه بیشتر از آب و 10 مرتبه در مقایسه با نیتروژن بیشتر است. افزودن مواد معطر و رنگی باعث سهولت آشکارسازی نشت‌های کوچک می‌شود، اما به‌حال این روش در هر شرایطی عملی نیست و برای LH_2 کاربرد ندارد.

گاز هیدروژن محلول در مایعات به دیواره مجازی مواد نفوذ خواهد کرد. در درجه حرارت‌ها و فشارهای افزاینده، هیدروژن به صورت مایم به فولادهای سخت شده حمله می‌کند و باعث دی‌کربونیزه شدن و شکنندگی می‌شود. این موضوعی جدی در هر شرایط برای ذخیره و حمل گاز هیدروژن تحت فشار است. لذا توجه جدی به انتخاب مواد مناسب، بطور مثال فولادهای آلیاژی ویژه، و فن‌آوری‌های مرتبط به آن برای ممانعت از شکنندگی و تردی باید انجام شود.



هیدروژن به طور همزیستی به دو شکل مختلف هیدروژن ارتو و پارا وجود دارد که سهم آن‌ها به درجه حرارت وابسته است. هیدروژن نرمال در درجه حرارت‌های اطلق ۷۵٪ ارتو (همسو بودن اسپین‌های هسته) و ۲۵٪ پارا (غیر همسوبودن اسپین‌های هسته) است. در درجه حرارت‌های پائین و در محدوده کمتر از ۸۰ درجه کلوین هیدروژن پارا به شکل پایدارتری وجود دارد. در ۲۰ درجه کلوین و غلظت تعادلی -حرارتی نسبت آنها ۹۹/۸۲۱٪ پارا و ۱۷۹٪۰ ارتو است. انتقال اورتو-پارا برای رسیدن به یک حالت تعادلی دریک مدت زمان ۳-۴ ساعت به وقوع می‌پیوندد. البته ناخالصی‌های مغناطیسی و همچنین غلظت‌های کم اکسیژن می‌توانند به عنوان کاتالیست عمل کرده و سرعت‌های تبدیل اورتو-پارا را چندین برابر افزایش دهند $(Fe(OH)_3)$ و حتی آن را به یک ساعت برسانند. از طریق عمل کاتالیزوری می‌توان هر غلظتی از هر حالت اسپین را در هر درجه حرارتی ایجاد نمود.

هیدروژن همچنین اثر ژول-تمسون مثبت^۱ را در دمای بالای ۱۹۳ درجه کلوین، (درجه حرارت وارونگی) نشان می‌دهد. یعنی اینکه درجه حرارت گاز هیدروژن با افت فشار افزایش می‌باید که ممکن است منجر به احتراق شود. برای مثال اگر افت ناگهان در فشار از ۲۰ MPa به فشار محیط اتفاق بیفتد تغییر درجه حرارت ۶ درجه خواهد بود. احتمال اشتعال خود بخودی فقط بوسیله این اثر، خیلی کوچک است؛ اما احتمال انفجار بخار تخلیه الکترواستاتیکی ذرات غبار در طی از بین رفتن فشار و یا خوداشتعالی در درجه حرارت‌های بالا بسیار وجود دارد.

هیدروژن مایع^۲ دارای خاصیت سازگاری بهتر با محیط زیست بوده و به جهت مصرف انرژی قابل توجه (تقرباً یک سوم گرمای احتراق)، بهترین گزینه اقتصادی برای ذخیره می‌باشد. اشکال دیگر هیدروژن، افت اجتناب‌ناپذیر بدليل تبخیر خودبخودی^۳ است که مختص نگهداری در درجه حرارت فوق سرد در مخزن است. سرعت تبخیر هنگامی که هیدروژن ارتو ذخیره شده باشد بیشتر هم خواهد شد. حرارت آزاد شده در طی تبدیل ارتو به پارا در ۲۰ درجه کلوین به بزرگی ۶۷۰ kJ/kg در مقایسه با گرمای نهان تبخیر ۴۴۶ kJ/kg در همان دما است. این مسئله بیانگر یک ملاحظه ایمنی در طراحی لوب هیدروژنی است بطوری که بتوان این تبدیل حرارتی را به صورت ایمن خنثی نمود. برای لوب باز نیاز است که ملاحظات مربوط به گاز سرد هیدروژن که از فراریت کمی نسبت به گاز در درجه حرارت محیط برخوردار است را در نظر گرفت. زیرا گاز سرد هیدروژن تمایل بیشتری به تشکیل مخلوط آتشگیر با هوا دارد. علاوه بر این هیدروژن مایع بدليل کندانس کردن و جامد سازی عناصر تشکیل دهنده هوا، که بطور خاص منجر به تشکیل ناحیه غنی از اکسیژن^۴ برای تشکیل مخلوط

1) Thompson-Joule effect

2) LH₂

3) boil off

4) oxygen-enriched

انفجاری همراه با شوک می‌شود. در محیط‌های محصور خطر دیگر آنست که به خاطر افزایش حجم با فاکتور ۸۴۵ در هنگام حرارت دادن به هیدروژن مایع تا دمای محیط، اتمسفر منطقه‌ای بطور موثری تغییر می‌کند. در فضاهای بسته فشار نهائی ممکن است به 172 MPa برسد که قطعاً سیستم تحت فشار مازاد به سمت انفجار خواهد رفت.[۲].

اگر هیدروژن (با هرسیال دیگر) در بالای درجه حرارت بحرانی نگهداشته شود و به آن فشار اعمال شود آنگاه به فشار بحرانی برسد یک فاز منفرد به نام "سیال فوق بحرانی" شکل خواهد گرفت. سیال فوق بحرانی یک شبه گاز تراکم پذیر و یک شبه مایع نسبتاً چگال است که در آن حالات انتقالی بین نوسانات ساختاری قوی وجود دارد و باعث رفتار غیرطبیعی خواص سیال در نزدیکی نقطه بحرانی می‌شود. در این حالت سرعت‌های جریان در مقایسه با مایع بالاتر است و در آن یک واپستگی قوی از لحاظ خواص ترموفیزیکی هیدروژن کرایوژنیکی بر روی درجه حرارت و فشار در حالت فوق بحرانی وجود دارد. همچنین هیدروژن فوق بحرانی یک انتقال آشفته به آرام را بخاطر واپستگی ویسکوزیته به درجه حرارت متholm می‌شود.

ضرایب انتقال حرارت در منطقه انتقال قابل پیش‌بینی نیست و مقدار آن در ناحیه جریان آرام بسیار پایین است. هیدروژن در فشارهای خیلی بالا و قابل دستیابی ($2-3 \times 10^5 \text{ MPa}$) و درجه حرارت‌های بالا (440°K) تشکیل فاز انتقالی به (مایع) هیدروژن فلزی را می‌دهد که احتمالاً در درجه حرارت اطاق فوق رسانا است. این اثر در سال ۱۹۳۵ میلادی پیش‌بینی و در آزمایش شوک تراکمی در سال ۱۹۹۶ به اثبات رسید. وجود هیدروژن فلزی در اتمسفر داخلی سیاره زحل و زوپیتر پذیرفته شده، اما تا به حال کاربرد عملی برروی زمین نداشته است.

خواص شیمیایی هیدروژن

هیدروژن با غیرفلزات (با الکترونگاتیوی پائین) و با فلزات (الکترونگاتیوی بالا) و با فلزات (الکترونگاتیوی پائین) برای تشکیل هم هیدریدهای کوالانسی و یونی واکنش می‌دهد. الکترونگاتیویتۀ هیدروژن $2/20$ (مقیاس پاولین¹⁾ است. هیدروژن توانائی واکنش با بیشتر عناصر را دارد. در ارتباط با اکسیژن، هیدروژن اشتعال پذیری بالا در محدوده‌های وسیعی از غلظت را دارد. هیدروژن به عنوان یک سوخت یک منبع انرژی سازگار با محیط‌زیست به حساب می‌آید. دانسیته انرژی بازی جرم سوخت، برای هیدروژن بسیار بالا است. یک kg هیدروژن دارای $132/5\text{ MJ}$ است که تقریباً $2/5$ برابر انرژی موجود در یک kg گاز طبیعی است. مقدار انرژی هیدروژن هم به صورت ارزش حرارتی پائین (LHV) 242 kJ/mol ، و هم با ارزش حرارتی بالا (HHV) 286 kJ/mol بیان می‌شود. اختلاف $15/2\%$ که در مقایسه با دیگر گازها مقدار زیادی است بدلیل حرارت آزاد شده از کندانس شدن بخار آب است (که می‌تواند در توربین‌ها، برخلاف پیلهای سوختی گرفته شود).

1) Pauling scale



مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا، با فرض مصرف تمام سوخت در طی واکنش یا به عبارتی آزادسازی بیشینه انرژی احتراق، شامل ۲۹/۵٪ حجمی هیدروژن است. محصول احتراق هیدروژن بخار آب است. هیدروژن بدون نور می‌سوزد. درجه حرارت شعله ناشی از سوختن مخلوط هیدروژن- هوا (پیش اختلاط استوکیومتری) حداقل 2403°K است.

محدوده آتشگیری وسیع هیدروژن، در درجه حرارت اطاق، در غلظت‌های بین ۴ تا ۷۵ درصد حجمی با هوا و تا ۹۵٪ حجمی در اکسیژن است. حد آتشگیری پایین (LFL) به عنوان کمینه مقدار سوخت است که سبب احتراق خواهد شد و عموماً به مهمترین حد توصیف می‌شود زیرا ابتدا به این مقدار در نشت‌های پیوسته خواهد رسید. محدوده اشتعال پذیری با درجه حرارت‌های بالاتر گستردتر نیز می‌شود^[۳]. اثر درجه حرارت توسط معادله برگس- ویلر^۱ برای LFL بیان می‌شود که برای هیدروژن در فشار اتمسفر برابر است با:

$$C_{LFL} = C_{LFL}(300K) - (3.14/\Delta H_c)(T - 300) = 4.0 - 0.013(T - 300) \quad [\text{vol \%}]$$

که در این معادله H_c گرمای احتراق، T دمای کلوین است.

به همین ترتیب حد آتشگیری بالاتر برابر است (UFL) با [۴]:

$$C_{UFL} = 74.0 + 0.026(T-300) \quad [\text{vol \%}]$$

حد آتشگیری بالاتر برای محدوده دماهای ۱۵۰-۳۰۰ معتبر است. اندازه‌گیری‌های انتشار شعله پیش‌رونده در درجه حرارت‌های بالاتر، افزایش UFL با درجه حرارت آغازین K $673^{\circ}/687\%$ را نشان می‌دهد. هنوز اطلاعات تجربی برای اثر رطوبت بر روی حد آتشگیری در دسترس نیست برای تعیین LFL و UFL سوخت‌های مخلوط قانون لوشاچیه^۲ بیشترین کاربرد را دارد^[۵].

$$1/L_m = \sum(y_i/L_i)$$

که y_i کسر حجمی و L_i حد آتشگیری سوخت است. برای قانون لوشاچیه این توافق وجود دارد که دارای دقت خوبی برای سیستم $\text{H}_2\text{-CO}$ است اما انحراف ۳۵٪ برای سیستم متان- پروپان یا متان- اتان را نشان می‌دهد اما هندبوک GEXON بیان می‌کند که این فرمول برای H_2 مناسب نیست^[۶].

1) Burgess-Wheeler
2) Le Chatelier rule

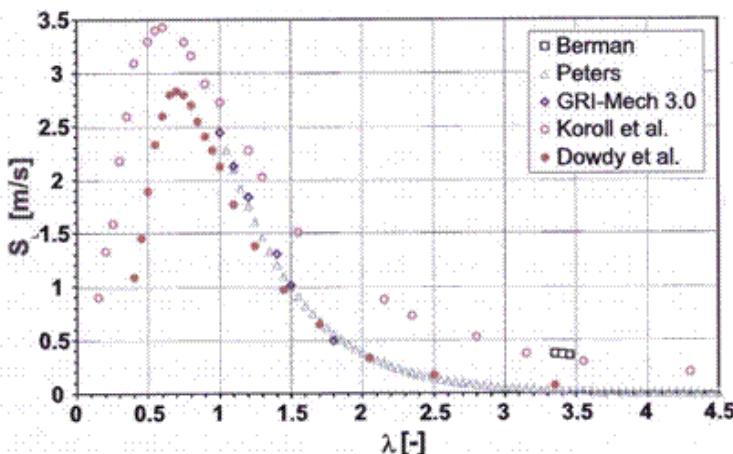
پتانسیل برای انفجار مخلوط آتشگیر اشتعال هیدروژن- هوا خیلی بالاست. درجه حرارت خوداشتعالی، که درجه حرارت کمینه یک سطح داغ است که می‌تواند باعث اشتعال یک مخلوط قابل اشتعال شود، برای هیدروژن این درجه حرارت در محدوده $K^{0}-1000-800$ است که بستگی به شرایط تجربی آزمایش دارد. اما می‌توان میزان بالای این حد دمایی را توسط کاتالیست‌های سطحی کاهش داد.

حداقل انرژی اشتعال یعنی انرژی مورد نیاز جرقه‌ای برای اشتعال "آسان‌تر غلظت هیدروژن در هوا" (که معمولاً به صورت مخلوط استوکیومتری نیست)، معادل $MJ / ۰.۰۲$ است. این مقدار خیلی کمتر از انرژی مورد نیاز برای مخلوط‌های هیدروکربنی- هوا است. این مقدار که می‌تواند حاصل یک جرقه ضعیف یا تخلیه الکتروستاتیکی بوسیله جریان هیدروژن گازی فشرده شده و یا توسط یک شخص باشد برای یک اشتعال هیدروژنی کافی است. این انرژی اشتعال با افزایش درجه حرارت، فشار، یا مقدار اکسیژن کاهش می‌یابد.

ماکریم شکاف امن تجربی^۱ برابر ماکریم فاصله‌ای (بین دو صفحه صاف) است که به آرامی شعله اجازه انتشار از طریق آن شکاف را دارد. این مقدار برای هیدروژن $۰/۰۸$ میلی متر است. شکاف اطفاء در هوا برابر فاصله‌ای (بین دو صفحه صاف) است که در آن اشتعال یک مخلوط آتشگیر سرکوب شود. این اندازه متناظر با کوچکترین قطر لوله‌ای است که از طریق آن یک شعله می‌تواند انتشار یابد. گازهایی که سریعتر می‌سوزند دارای شکاف‌های اطفاء کوچکتری هستند. هیدروژن دارای شکاف اطفاء $۶۴mm / ۰$ است بخاطر فشار انفجاری بالا، MESG همواره کمتر از شکاف اطفاء می‌باشد.

سرعت سوختن در مخلوط گاز آتشگیر، که متفاوت از سرعت شعله است، نمایانگر سرعتی است که صفحه موج احتراق پیشرونده بداخل مخلوط گاز آتشگیر وارد می‌شود و به درجه حرارت، فشار و غلظت گاز مربوط است. سرعت سوختن هیدروژن در هوا و در شرایط استوکیومتری محیط $m/s / ۵۵ / ۲$ است که به مقدار ماکریم $m/s / ۳ / ۲$ در غلظت $۱ / ۰ / ۴$ % هیدروژن در هوا می‌رسد و گاهی این سرعت حتی به $s / ۱۱ / ۷۵$ در اکسیژن خالص هم خواهد رسید. به علت سینتیک شیمیایی سریع و نفوذپذیری بیشتر، سرعت سوختن هیدروژن- هوا در مقایسه با دیگر مخلوط‌های سوخت- هوا بیشتر است. سرعت سوختن بالاتر، فرصت بیشتری برای انتقال از حالت آتش‌گیری به انفجار (DDT) را خواهد داد. بر عکس، سرعت شعله که مربوط به یک مشاهده‌گر ثابت است خیلی بیشتر از سرعت سوختن است و این موضوع به دلیل انسباط مخلوط‌های انفجاری ناپایدارکننده‌ها و تغییر شکل جریان آشفتگی شعله بیان شده است. حداقل سرعت ممکن از شعله در حالت آتشگیری تا مقدار نزدیک به سرعت صوت، از محصول انفجار مخلوط گازی است که عدد $m/s / ۹۷۵$ برای مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا گزارش شده است.

1) MESG



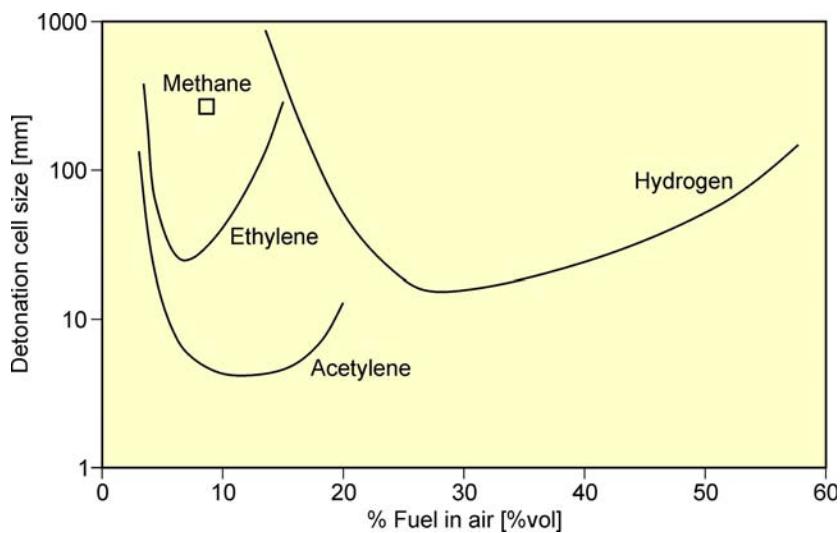
شکل (۲): سرعت سوختن در مخلوط‌های هوا-هیدروژن [۷]

محدوده انفجاری^۱، معمولاً بین ۱۸–۵۹٪ از غلظت هیدروژن است که این محدوده وابسته به اندازه سیستم است. محدوده انفجاری هیدروژن در لوله ۴۳ cm، ۷۰–۱۳٪ گزارش شده است. در آزمایشگاه تست انفجاری RUT روسیه که بزرگترین آزمایشگاه در نوع خود است، حد پائین انفجاری تا ۱۲/۵٪ حجمی هم مشاهده شده است. در حضور اکسیژن خالص حد انفجاری دارای دامنه ۹۰–۱۵٪ است. سرعت انفجاری در هوا در تمام محدوده‌های فوق به ۲۰۰۰ m/s و بیشتر و در حضور اکسیژن خالص به بیش از ۳۵۰۰ m/s می‌رسد.^[۳]

اندازه سلول انفجاری معیاری از واکنش‌پذیری است؛ سلول کوچکتر یعنی واکنش‌پذیری بیشتر در مخلوط استوکیومتری هیدروژن-هوا با اندازه سلول ۱۵ mm از فعالیت بالایی برخوردار است، در حالی که برای مخلوط استوکیومتری متان-هوا، اندازه سلول اندازه‌گیری شده ۳۳۰ mm بوده که دارای کمترین حساسیت نسبت به سوخت‌های متداول است. افزایش اندازه سلولی همراه با افزایش انحراف از شرایط استوکیومتری خواهد بود. در دهه ۱۹۷۰ میلادی که مفیدیون اندازه سلول انفجاری (λ) به خوبی شناخته شد، گام اول، یافتن رابطه بین اندازه سلول و قطر بحرانی لوله ($d=13*\lambda$) بود. قطر بحرانی لوله، حداقل قطر مورد نیاز موج انفجاری برای خارج شدن از لوله به منظور انفجاری شدن از یک ابر غیر محصور است. این قطر معیاری از حداقل ابعاد یک ابر انفجاری غیر محصور است. انرژی اولیه انفجاری

1) Detonation

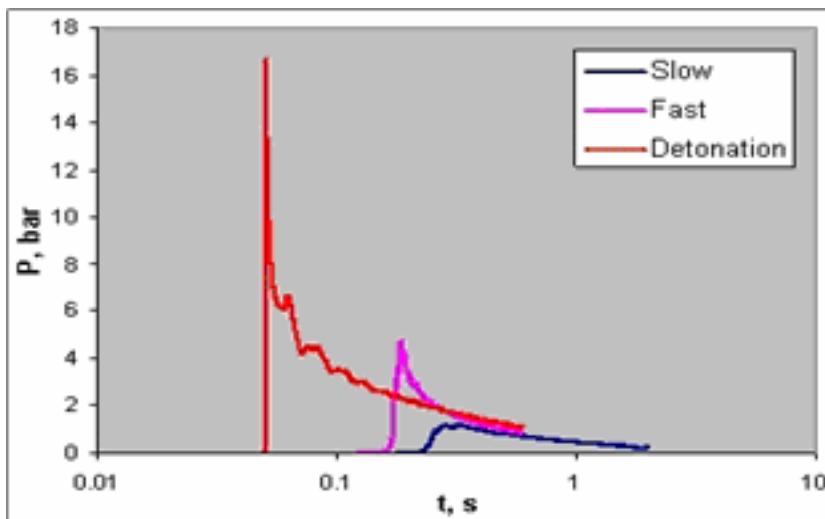
به صورت توده انفجاری بالا (TNT یا Tertiary Butyl Nitrate) داده می‌شود که حداقل انرژی لازم برای شروع موج انفجاری کروی است. مقدار انرژی ترتیل متناظر با $\frac{4}{3} \text{ MJ/kg}$ است.



شکل (۳): اندازه سلول انفجار

فاصله‌ای که در آن جلوترین قسمت شعله، در نقطه اشتعال به سمت انفجار حرکت می‌کند به پارامترهای زیادی همچون درجه حرارت، فشار، ترکیب مخلوط، موافع و قدرت منبع جرقه بستگی دارد؛ برای نمونه مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا برای انفجار نسبت طول لوله به قطر تقریباً ۱۰۰ است.

به صورت تجربی مشخص شده است که قسمت کوچکی از انرژی حرارتی ابر گازی هیدروژن- هوا که برآثر آزاد شدن غیرعمدی گاز هیدروژن ناشی از نقص در مخزن ذخیره یا خطوط به بیرون درز می‌کند، برای انفجار کافی است. این محدوده ۱۰-۱۱٪ و در بیشتر موارد تا زیر یک درصد هم می‌رسد. نتیجه انفجار این مخلوط هیدروژن- هوا تشکیل موج فشار است که بطور متفاوتی وابسته به حالت احتراق است که در شکل ۴ زیر نشان داده شده است. در آتش‌گیری آزاد ابر مخلوط هیدروژن- هوا، حداقل فشار مازاد دارای مرتبه 10 kPa است. در فشار مازاد 7 kPa هنوز اینگونه تصور می‌شود که شرایط خطرناک نباشد اما در 7 kPa مردم به زمین خواهند افتاد؛ در $\frac{3}{5} \text{ kPa}$ انتظار کر شدن گوش‌ها می‌رود و در 240 kPa شرایط مناسبی برای تخریب تجهیزات و تسهیلات مرتبط است[۹]!



شکل (۴): سیگنال‌های هیدروژن دریافتی از حالت‌های مختلف احتراق هیدروژن.^[۱۰]

اثرات هیدروژن کازی فشار بالا بر روی ساختار فلزات

بر عکس دیگر گازها، هیدروژن می‌تواند باعث شکنندگی ساختار فلزات در درجه حرارت محیط شود. مولکول هیدروژن بر روی سطح ساختمان فلزی جدا شده و هیدروژن‌های اتمی بداخل فلزات نفوذ می‌کنند که این نفوذ عواقب مهمی را به دنبال خواهد داشت:

! هیدروژن می‌تواند از مسیر فلز نفوذ کرده و باعث یک نشت مؤثر شود.

! هیدروژن می‌تواند به شبکه فلزی وارد شود و یک شکاف قابل توجه در فلز ایجاد نماید.

تمامی ساختارهای فلزی تحت تأثیر هیدروژن، با تاثیر جنس مواد، شرایط مکانیکی و محیطی قرار خواهند گرفت. مولکول‌های گاز هیدروژن جذب سطح فلز می‌شوند (همانند بسیاری از گازهای اتمسفری) و به اشکال اتمی تفکیک می‌شوند. بر عکس دیگر جاذبهای اتمی در درجه حرارت‌های تزدیک محیط، هیدروژن به داخل شبکه فلزی نفوذ می‌کند و دو نتیجه مهم را در بر خواهد داشت:

! هیدروژن از غلظت‌های بالا به غلظت‌های کم نفوذ خواهد کرد و به نحو تاثیرگذاری از ساختار فلزی که دارای هیدروژن است عبور می‌کند.

! هیدروژن حل شده باعث تنزل خواص فلزی خواهد شد.

عبور هیدروژن از فلزات ملاحظه مهمی در فشارهای بالا به خصوص در دیوارهای نسبتاً نازک خواهد داشت. دامنه عبورپذیری هیدروژن بستگی به جنس فلز دارد و می‌تواند تا چندین مرتبه تغییر کند. فلزاتی با ساختارهای بلورین مکعبی چهره-مرکز (FCC)^۱ همچون فولاد ضد زنگ آستانیتی^۲، مس، نیکل و آلومینیوم دارای عبورپذیری کمتری نسبت به فلزات با ساختار بلوری توده-مرکز (BCC)^۳ مثل فولادهای کربنی و فولادهای کم آلیاژ دارند.

عامل عبورپذیری (φ) که حاصل نفوذ و حلالیت است وابسته به درجه حرارت است. علاوه بر این نفوذپذیری هیدروژن به فولاد ضدزنگ مستقل از گونه‌های آلیاژی است اما برای فولادهای کربنی و کم آلیاژی نفوذپذیری هیدروژن می‌تواند وابسته به زیرساختارها و مقدار آلیاژ نیز باشد.^[۱۱].

بررسی مواد برای استفاده برای گاز هیدروژن

بطور کلی تمام ساختارهای فلزی مستعد شکست (تردی) هیدروژنی هستند؛ اگر چه شدت تردی وابسته به خواص مواد و محیط مورد استفاده است. تغییراتی که بر تردی هیدروژنی در ساختار مواد حکمفرماس است شامل استحکام مواد، زیر ساختارها، اجزاء سازنده و همچنین فشار گاز، درجه حرارت و بار مکانیکی می‌باشد. چون هیچ ماده‌ای که کاملاً مصنون از تخریب هیدروژن باشد وجود ندارد، پس نمی‌توان به سادگی ماده‌ای را انتخاب و مساله را حل کرد. متداول‌ترین و مهم‌ترین روندی که برای ساختار فلزات باید در نظر داشت این است که حساسیت پذیری نسبت به تردی حاصل از هیدروژنی با افزایش قدرت مواد افزایش می‌یابد.^[۱۲و۱۳]

فولادهای ضد زنگ آستانیتی: فولاد ضد زنگ آستانیتی مقاوم‌ترین مواد برای جلوگیری از میان دیگر فولادهای ضد زنگ هستند و بطور موقیت‌آمیزی در انشعاب‌های گازی هیدروژن فشار بالا و مخازن فشار بالا استفاده شده‌اند. فولادهای ضد زنگ آستانیتی تا به حال بهترین عملکرد را در استفاده از هیدروژن داشته‌اند؛ اما با این وجود این فولادها بخاطر غلظت‌های بالای عنصر آلیاژی همچون نیکل و مولیبدن گران قیمت هستند.

1) face-centered cubic
2) austenitic stainless steel
3) Body-centered cubic



فولادهای کربنی (خط لوله): فولادهای کربنی برای خطوط لوله انتقال گاز هیدروژن و بصورت لوله‌های جوش خورده برای سال‌هاست که استفاده می‌شوند. خطوط لوله انتقال گاز هیدروژن در فشارهای گاز تا 14 MPa بکار می‌روند. با مشخص شدن مشکل تردی هیدروژنی تمایل برای محدود کردن فشار گاز و ابعاد خطوط لوله افزایش یافته بطوریکه تنش‌های دیوار لوله‌ها را 30% کمتر از حداقل استحکام تسلیمی در طراحی در نظر می‌گیرند. به هرحال برای فولادهای کربنی، حمله هیدروژنی در دماهای بالای 473°K یک ملاحظه مهم بشمار می‌رود. حمله هیدروژنی یک واکنش شیمیایی بین هیدروژن و کربن برقرار می‌کند که منجر به تشکیل شکاف‌های محتوی گاز متان فشار بالا و فولاد کربن‌زدایی شده می‌شود. لذا بطور کلی از افزایش درجه حرارت برای ساختارهای با جنس فولاد کربنی جلوگیری می‌شود.

فولادهای کم آلیاژی (مخازن تحت فشار): فولادهای کم کربن، ساختارهای فلزی به شکل استوانه‌ای یا مجازی لوله‌ای شکل هستند که برای توزیع گاز هیدروژن استفاده می‌شوند. معمولاً مخازن از فولادهای مولیبدن-کروم و بدون درز ساخته می‌شوند. فشار نوعاً برای مخازن گاز هیدروژن $30-40 \text{ MPa}$ است.

فولادهای آلیاژی بالا: بطور کلی فولادهای آلیاژی بالا (شامل کمتر از تقریباً 90% آهن) خیلی مستعدپذیر برای مقاومت در برابر تردی هیدروژنی هستند و برای استفاده گاز هیدروژن توصیه نمی‌شوند. البته در این میان فولادی آستانیتی یک استثناست.

آلیاژهای آلومینیمی: تجارت و اطلاعات آزمایشگاهی برای استفاده آلیاژی آلومینیمی محدود است، اما اطلاعات موجود نشان می‌دهد که آلیاژهای آلومینیمی مقاومت بالایی در برابر تردی هیدروژنی در گاز هیدروژن خشک دارد. هر گاز محتوی بخار آب می‌تواند شرایطی را برای تردی هیدروژنی در آلیاژهای آلومینیمی ایجاد کند. آلومینیم دارای حلالیت خیلی کمی برای هیدروژن است اما هیدروژن اتمی می‌تواند از بخار آب بر روی سطح آلومینیم آزاد شود و تشکیل یک محیط ترمودینامیکی هیدروژنی دهد.

آلیاژهای غیرآلیاژی: اگرچه این آلیاژها برای کاربردهای ساختمانی گاز هیدروژن متدائل نیست اما طلا و مس نفوذپذیری کمی نسبت به هیدروژن دارند. این مواد می‌توانند برای آببندی کاندیدای خوبی باشند. مس حاوی اکسیژن می‌تواند در گاز هیدروژن شکننده شود (بدلیل واکنش هیدروژن حل شده و اکسیژن برای تشکیل آب که نتیجه آن ایجاد



حفره‌های ریز است که باعث افزایش خرابی خواهد بود). لذا باید از مس‌هایی با درجه عاری از اکسیژن بمنظور استفاده از گاز هیدروژن استفاده کرد. اکسیژن موجود در طلا هم مشابه مس رفتار می‌کند پس مقدار اکسیژن در طلا، باید در حد امکان کاهش یابد.

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

شناخت خواص فیزیکی و شیمیایی هیدروژن به ویژه با دید اینمی، از ملاحظات بسیار مهم برای کاربری بهتر این سیال است. قسمت کوچکی از انرژی حرارتی ابر گازی هیدروژن- هوای براثر آزاد شدن غیرعمدی گاز هیدروژن ناشی از نقص در مخزن ذخیره یا خطوط به بیرون درز می‌کند، برای انفجار کافی است. این محدوده ۱۰-۱۱٪ و در بیشتر موارد تا زیر یک درصد هم می‌رسد. نتیجه انفجار این مخلوط هیدروژن- هوای تشکیل موج فشار است که بطور متفاوتی وابسته به حالت احتراق است. محدوده انفجاری، معمولاً بین ۵۹-۱۸٪ از غلظت هیدروژن است که این محدوده وابسته به اندازه سیستم است. گاز هیدروژن محلول در مایعات به دیواره مجازی مواد نفوذ خواهد کرد. در درجه حرارت‌ها و فشارهای افزاینده، هیدروژن به صورت ملایم به فولادهای سخت شده حمله می‌کند و باعث دی‌کربونیزه شدن و شکنندگی می‌شود. هیدروژن مایع دارای خاصیت سازگاری بهتر با محیط زیست بوده و به جهت مصرف انرژی قابل توجه (تقریباً یک سوم گرمای احتراق)، بهترین گزینه اقتصادی برای ذخیره می‌باشد.

انتخاب مواد مناسب برای حمل و ذخیره‌سازی هیدروژن، یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های مربوط به فناوری‌های استفاده از هیدروژن است. در عین حال دستورالعمل ساده‌ای برای حل این مساله وجود ندارد و شناخت هیدروژن، شرایط محیطی و مواد کاندید برای حمل هیدروژن، از الزامات شناسایی و انتخاب خواهد بود. مطابق داده‌های آزمایشگاهی و تجربیات عملکردی نیکل^۱ و فولادهای ضد زنگ آستانیتی، بازه عملکردی نسبتاً مناسبی را نشان داده‌اند. البته بررسی شرایط خاص عملکردی برای استفاده از مواد توصیه می‌شود. سایر مواد FCC برای شرایط سرویس گازی هیدروژن، با درنظر گرفتن ترکیب مواد، شرایط محیطی و متغیرهای مکانیکی مناسب هستند. فولادهای کربنی^۲ همچنان گزینه‌های مرسوم در شرایط فشاری کمتر از ۳۰ مگاپاسکال به شمار می‌روند.

1) high-nickel

2) carbon and low-alloy steels



منابع

- [1] ISO. Basic Considerations for the Safety of Hydrogen Systems. Technical Report ISO/PDTR 15916 (2001).
- [2] Sonntag R. et.al. Slush Hydrogen, Gelled Hydrogen, and Gelled-Slush Hydrogen. NASP Contractor Report 1027, NASA Langley Research Center (1988).
- [3] Zabetakis M.G., Safety with Cryogenic Fluids. Plenum Press New York, USA (1967).
- [4] Eichert H., et.al., Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz, Deutsche Forschungsanstalt fuer Luft- und Raumfahrt, Stuttgart, Germany (1992).
- [5] Gasse A., Experimentelle Bestimmung und Simulation von Explosionsgrenzen, untersucht an wasserstoffhaltigen Brenngasmischungen. Dissertation, University of Paderborn, Shaker, Aachen, Germany (1992).
- [6] Choudhuri A.R., Investigation on the Flame Extinction Limit of Fuel Blends. Combustion and Propulsion Research Laboratory at the University of Texas at El Paso, USA (2005).
- [7] Kroener M., Fritz J., Sattelmayer T., Flashback Limits for Combustion Induced Vortex Breakdown in a Swirl Burner. Proc. 47th ASME Int. Gas Turbine & Aeroengine Tech. Congress, Amsterdam, The Netherlands, June 3-6, 2002.
- [8] Tieszen S.R., et.al., Detonation Cell Size Measurements in Hydrogen-Air-Steam Mixtures, Prog. Astronaut. Aeronaut., 106 (1986) 205-219.
- [9] Lind C.D., What Causes Unconfined Vapor Cloud Explosions. Loss Prevention 9 (1975) 101-105.
- [10] Kuznetsov M., et.al., Effect of Pressure and Temperature on Flame Acceleration and DDT Limits for Methane-Air Mixtures, Proc. European Combustion Meeting (ECM2005), April 3-6, 2005, Louvainla- Neuve, Belgium, Published by The Belgian Section of The Combustion Institute (Eds. V. Dias J. Vandooren), R24-208 (1-5), 2005.
- [11] In Materials for the Hydrogen Economy, R.H. Jones and G.J. Thomas, Eds., Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2008, pp. 157-179 (reprinted with permission): "EFFECTS OF HYDROGEN GAS ON STEEL VESSELS AND PIPELINES", Brian P. Somerday and Chris San Marchi Sandia National Laboratories Livermore, CA, USA
- [12] Hydrogen Effects in Materials, Thompson, A. W. and Moody, N. R., Eds., TMS, Warrendale PA, 1996.
- [13] Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions, Moody, N. R., Thompson, A. W., Ricker, R. E., Was, G. S., and Jones, R. H., Eds., TMS, Warrendale PA, 2003.