# 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]

**تاریخ دریافت مقاله:**
۸۸/۲/۱۶
**تاریخ پذیرش مقاله:**
۸۸/۳/۲۵

**چکیده:**

هیدروژن فراوانترین عنصر کائنات 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 کاملا مصون از تخریب هیدروژن باشد وجود ندارد، پس نمی‌توان به سادگی ماده‌ای را انتخاب و مساله را حل کرد.

**کلمات کلیدی:**
[illegible]

۱) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد شیمی کاربردی. Samf2626@iranenergy.org.ir
۲) سازمان انرژی‌های نو ایران،کارشناس ارشد مهندسی شیمی
۳) دانشگاه صنعتی ارومیه، عضو هیأت علمی دانشگاه، کارشناس ارشد مهندسی شیمی

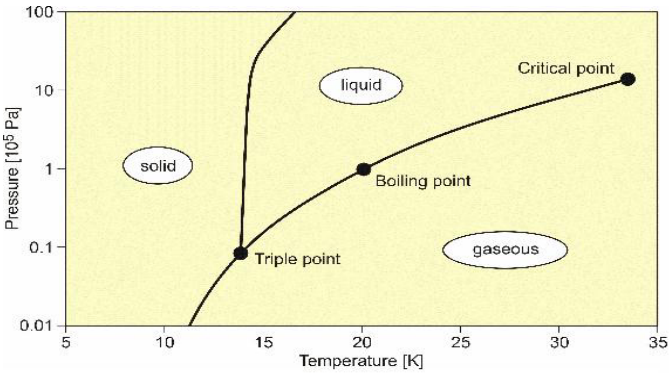
[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

**مقدمه**

هیدروژن اولین عنصر جدول تناوبی با عدد اتمی یک است. هیدروژن سبکترین و فراوان‌ترین عنصر در جهان با ۷۵٪ جرمی یا ۹۰٪ حجمی نسبت به تمام مواد می‌باشد و بر روی زمین، بیشتر به صورت ترکیب، تقریباً با هر عنصر دیگر یافت می‌شود. اگر تنها ترکیب آب را در نظر بگیریم، میزان هیدروژن پیوندی در آب کل زمین معادل $۱۰^{۱۴}$ تن است. همچنین بصورت عنصر آزاد در اتمسفر نیز وجود دارد، اما وسعت آن فقط درحد کمتر از ppm ۱ است. فعالیت هیدروژن یونی 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 غیر خورنده 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) positivily boyacncy

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

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 نفود متناسب است و با درجه حرارت به نسبت $T^n$ (با n برابر ۱/۸-۱/۷۲) 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 ایمنی 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 ایمنی می‌باشد. 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 ۵۰ مرتبه بیشتر از آب و ۱۰ مرتبه در مقایسه با نیتروژن بیشتر است. افزودن مواد معطر و رنگی باعث سهولت آشکارسازی نشت‌های کوچک می‌شود، اما به‌هرحال این روش در هر شرایطی عملی نیست و برای $LH_2$ کاربرد ندارد.

گاز هیدروژن محلول در مایعات به دیواره مجاری 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. 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.

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

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 اطاق 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. در۲۰ درجه کلوین و غلظت تعادلی- حرارتی نسبت آنها ۹۹/۸۲۱٪ پارا و ۰/۱۷۹٪ ارتو است. انتقال اورتو-پارا برای رسیدن به یک حالت تعادلی دریک مدت زمان ۴-۳ 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- تامسون مثبت[1] را در دمای بالای ۱۹۳ درجه کلوین، (درجه حرارت وارونگی) نشان می‌دهد. یعنی اینکه درجه حرارت گاز هیدروژن با افت فشار افزایش می‌یابد که ممکن است منجر به احتراق شود. برای مثال اگر افت ناگهان در فشار از ۲۰MPa به فشار محیط اتفاق بیفتد تغییر درجه حرات ۶ درجه خواهد بود. احتمال اشتعال خود بخودی فقط بوسیله این اثر، خیلی کوچک است؛ اما احتمال انفجار بخاطر تخلیه الکترواستاتیکی ذرات غبار در طی از بین رفتن فشار و یا خوداشتعالی در درجه حرارت‌های بالا بسیار وجود دارد.

هیدروژن مایع[2] 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. اشکال دیگر هیدروژن، افت اجتناب‌ناپذیر بدلیل تبخیر خودبخودی[3] است که مختص نگهداری در درجه حرارت فوق سرد در مخزن است. سرعت تبخیر هنگامی‌که هیدروژن ارتو ذخیره شده باشد بیشتر هم خواهد شد. حرارت آزاد شده در طی تبدیل ارتو به پارا در ۲۰ درجه کلوین به بزرگی ۶۷۰kJ/kg در مقایسه با گرمای نهان تبخیر ۴۴۶ kJ/kg در همان دما است. این مسئله بیانگر یک ملاحظه ایمنی در طراحی لوپ هیدروژنی است بطوری‌که بتوان این تبدیل حرارتی را به صورت ایمن خنثی نمود. برای لوپ 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 بدلیل کندانس کردن و جامد سازی عناصر تشکیل دهنده هوا، که بطور خاص منجر به تشکیل ناحیه غنی از اکسیژن[4] برای تشکیل مخلوط

1) Thompson-Joule effect
2) $LH_2$
3) boil off
4) oxygen-enriched

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

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 ۱۷۲MPa برسد که قطعاً سیستم تحت فشار مازاد به سمت انفجار خواهد رفت[۲].

اگر هیدروژن (یا 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 فوق‌بحرانی" شکل خواهد گرفت. سیال فوق‌بحرانی 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 وابستگی 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 وابستگی ویسکوزیته به درجه حرارت متحمل 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 ($۲-۳\times۱۰^{۵}$ MPa) و درجه حرارت‌های بالا ($۴۴۰۰^{\circ}$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 ژوپیتر پذیرفته شده، اما تا به حال کاربرد عملی برروی زمین نداشته است.

## خواص شیمیایی هیدروژن

هیدروژن با غیرفلزات (با الکترونگاتیوی بالا) و با فلزات (الکترونگاتیوی پائین) برای تشکیل هم هیدریدهای کوالانسی و یونی واکنش می‌دهد. الکترونگاتیویته هیدروژن ۲/۲۰ (مقیاس پاولین[۱]) است. هیدروژن توانائی واکنش با بیشتر عناصر را دارد. در ارتباط با اکسیژن، هیدروژن اشتعال پذیری بالا در محدوده‌های وسیعی از غلظت را داراست. هیدروژن به عنوان یک سوخت یک منبع انرژی سازگار با محیطزیست به حساب می‌آید. دانسیته انرژی بازای جرم سوخت، برای هیدروژن بسیار بالا است. یک kg هیدروژن دارای ۱۳۲/۵Mj است که تقریباً ۲/۵ برابر انرژی موجود در یک kg گاز طبیعی است. مقدار انرژی هیدروژن هم به صورت ارزش حرارتی پائین (LHV) ۲۴۲kJ/mol، و هم با ارزش حرارتی بالا (HHV) ۲۸۶kJ/mol بیان می‌شود. اختلاف ۱۵/۲٪ 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

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا، با فرض مصرف تمام سوخت در طی واکنش یا به‌عبارتی 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) حداکثر $^{o}K$ ۲۴۰۳ 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) به‌عنوان کمینه مقدار سوخت است که سبب احتراق خواهد شد و معمولاً به مهمترین حد توصیف می‌شود زیرا ابتدا به این مقدار در نشت‌های پیوسته خواهد رسید. محدوده اشتعال‌پذیری با درجه حرارت‌های بالاتر گسترده‌تر نیز می‌شود[۳]. اثر درجه حرارت توسط معادله برگس- ویلر[1] 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]:

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

حد آتشگیری بالاتر برای محدوده دماهای ۳۰۰-۱۵۰ معتبر است. اندازه‌گیری‌های انتشار شعله پیش‌رونده در درجه حرارت‌های بالاتر، افزایش UFL با درجه حرارت آغازین $^{o}K$ ۶۷۳ را ۸۷/۶٪ نشان می‌دهد. هنوز اطلاعات تجربی برای اثر رطوبت بر روی حد آتشگیری در دسترس نیست برای تعیین LFL و UFL سوخت‌های مخلوط قانون لوشاتلیه[2] بیشترین کاربرد را دارد[۵].

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

که $y_i$ کسر حجمی و $L_i$ حد آتشگیری سوخت i است. برای قانون لوشاتلیه این توافق وجود دارد که دارای دقت خوبی برای سیستم $H_2$-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

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

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 ۸۰۰-۱۰۰۰°K است که بستگی به شرایط تجربی آزمایش دارد. اما می‌توان میزان بالای این حد دمایی را توسط کاتالیست‌های سطحی کاهش داد.

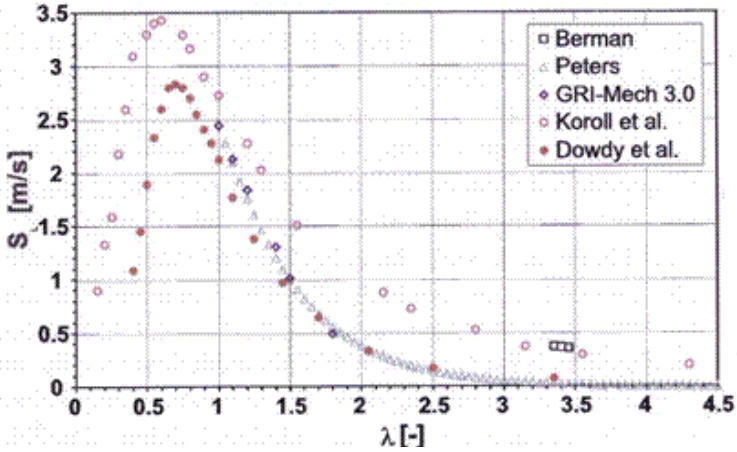
حداقل انرژی اشتعال یعنی انرژی مورد نیاز جرقه‌ای برای اشتعال "آسان‌تر غلظت هیدروژن در هوا" (که معمولاً به صورت مخلوط استوکیومتری نیست)، معادل ۰/۰۲ MJ است. این مقدار خیلی کمتر از انرژی مورد نیاز برای مخلوط‌های هیدروکربنی- هوا است. این مقدار که می‌تواند حاصل یک جرقه ضعیف یا تخلیه الکتروستاتیکی بوسیله جریان هیدروژن گازی فشرده‌شده 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.

ماکزیمم شکاف امن تجربی[1] برابر ماکزیمم فاصله‌ای (بین دوصفحه 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 ۰/۶۴mm 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 ۲/۵۵ m/s است که به مقدار ماکزیمم ۳/۲m/s در غلظت۴۰/۱٪ می‌رسد و گاهی این سرعت حتی به ۱۱/۷۵m/s 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. برعکس، سرعت شعله که مربوط به یک مشاهده‌گر ثابت است خیلی بیشتر از سرعت سوختن است و این موضوع به دلیل انبساط مخلوط‌های انفجاری ناپایدارکننده‌ها و تغییر شکل جریان آشفتگی شعله بیان شده است. حداکثر سرعت ممکن از شعله در حالت آتشگیری تا مقدار نزدیک به سرعت صوت، از محصول انفجار مخلوط گازی است که عدد ۹۷۵ m/s برای مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا گزارش شده است.

1) MESG

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]




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

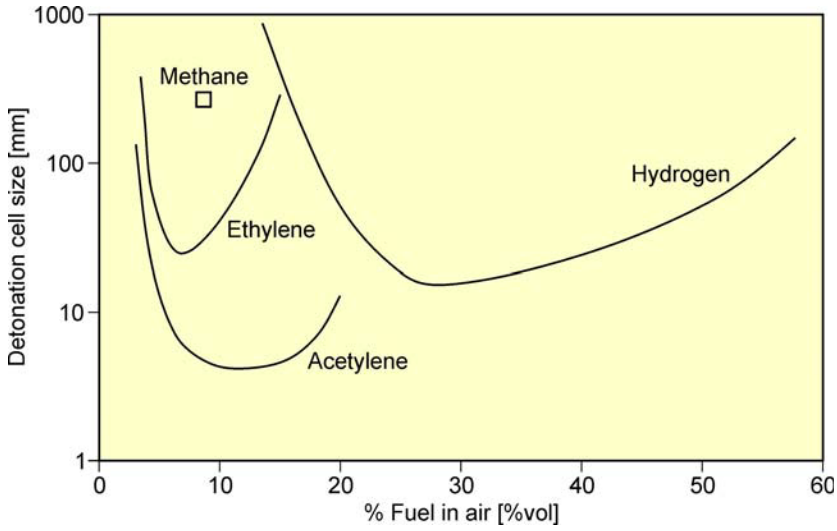
محدوده انفجاری[1]، معمولاً بین ٪۵۹-۱۸ از غلظت هیدروژن است که این محدوده وابسته به اندازه سیستم است. محدوده انفجاری هیدروژن در لوله cm ۴۳، ۷۰-۱۳٪ گزارش شده است. در آزمایشگاه تست انفجاری RUT روسیه که بزرگترین آزمایشگاه در نوع خود است، حد پائین انفجاری تا ۱۲/۵٪ حجمی هم مشاهده شده است. در حضور اکسیژن خالص حد انفجاری دارای دامنه ۹۰-۱۵٪ است. سرعت انفجاری در هوا در تمام محدوده‌های فوق به m/s ۲۰۰۰ و بیشتر و در حضور اکسیژن خالص به بیش از m/s ۳۵۰۰ می‌رسد[۸و۳].

اندازه سلول انفجاری معیاری از واکنش‌پذیری است؛ سلول کوچکتر یعنی واکنش‌پذیری بیشتر در مخلوط. مخلوط استوکیومتری هیدروژن- هوا با اندازه سلول mm ۱۵ از فعالیت بالایی برخوردار است، درحالی‌که برای مخلوط استوکیومتری متان- هوا، اندازه سلول اندازه‌گیری شده mm ۳۳۰ 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 مفیدبودن اندازه سلول انفجاری ($\lambda$) 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

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

به‌صورت توده انفجاری بالا (TNTیاTertyl) داده می‌شود که حداقل انرژی لازم برای شروع موج انفجاری کروی است. مقدار انرژی ترتیل متناظر با Mj/kg ۴/۳ است.

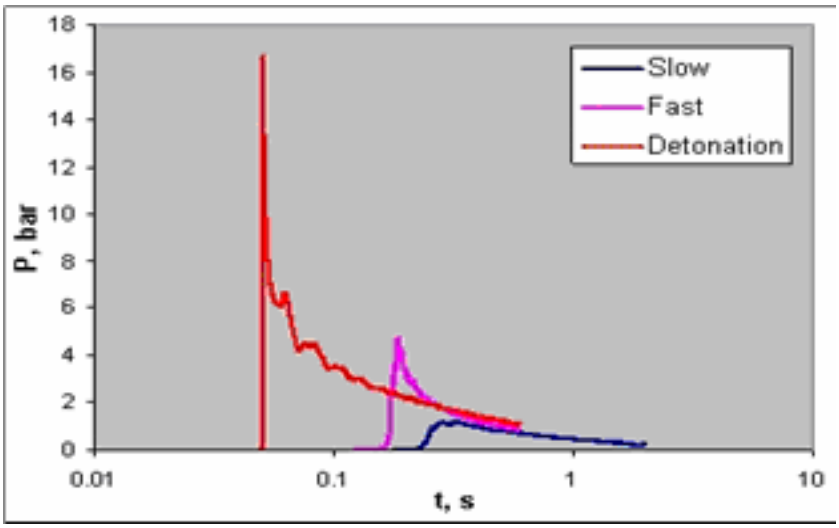



**شکل (۳): اندازه سلول انفجار**

فاصله‌ای که در آن جلوترین قسمت شعله، در نقطه اشتعال به سمت انفجار حرکت می‌کند به پارامترهای زیادی همچون درجه حرارت، فشار، ترکیب مخلوط، موانع 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 براثر آزاد شدن غیرعمدی گاز هیدروژن ناشی از نقص در مخزن ذخیره یا خطوط به بیرون درز می‌کند، برای انفجار کافی است. این محدوده ۱۰-۱٪ 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، حداکثر فشار مازاد دارای مرتبه ۱۰ kPa است. در فشار مازاد ۷ kPa هنوز اینگونه تصور می‌شود که شرایط خطرناک نباشد اما در ۷ kPa مردم به زمین خواهند افتاد؛ در۳/۵ kPa انتظار کر شدن گوش‌ها می‌رود و در ۲۴۰kPa شرایط مناسبی برای تخریب تجهیزات و تسهیلات مرتبط است[۹]!

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]




**شکل (٤): سیگنال‌های هیدروژن دریافتی از حالت‌های مختلف احتراق هیدروژن**[۱۰]

**اثرات هیدروژن گازی فشار بالا بر روی ساختار فلزات**

برعکس 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 به‌دنبال 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. برعکس دیگر جاذب‌های اتمی در درجه حرارت‌های نزدیک محیط، هیدروژن به داخل شبکه فلزی نفود 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.

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

- هیدروژن حل شده باعث تنزل خواص فلزی خواهد شد.

عبور هیدروژن از فلزات ملاحظه مهمی در فشارهای بالا به خصوص در دیواره‌های 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)[1] همچون فولاد ضد زنگ آستانیتی[2]، مس، نیکل و آلومنیوم دارای عبورپذیری کمتری نسبت به فلزات با ساختار بلوری توده- مرکز(BCC)[3] 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 حکمفرماست شامل استحکام مواد، زیر ساختارها، اجزاء سازنده و همچنین فشار گاز، درجه حرارت و بار مکانیکی می‌باشد. چون هیچ ماده‌ای که کاملا مصون 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[۱۳و۱۲].

***فولادهای ضد زنگ آستانیتی:*** فولاد ضد زنگ آستانیتی مقاوم‌ترین مواد برای جلوگیری از تردی هیدروژنی از میان دیگر فولادهای ضد زنگ هستند و بطور موفقیت‌آمیزی 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 عناصر آلیاژی همچون نیکل و مولیبدن گران‌قیمت هستند.

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

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

***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 MPa ۱۴ 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 ۳۰٪ کمتر از حداقل استحکام تسلیمی در طراحی در نظر می‌گیرند. به هرحال برای فولادهای کربنی، حمله هیدروژنی در دماهای بالای $۴۷۳^{o}K$ 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 کربن‌زدائی‌شده 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 MPa ۳۰–۲۰ است.

***فولادهای آلیاژی بالا:*** بطور کلی فولادهای آلیاژی بالا (شامل کمتر از تقریباً ۹۰٪ 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:*** تجارب 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 غیر آهنی دیگر:*** اگرچه این آلیاژها برای کاربردهای ساختمانی گاز هیدروژن متداول 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

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

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 ایمنی، از ملاحظات بسیار مهم برای کاربری بهتر این سیال است. قسمت کوچکی از انرژی حرارتی ابر گازی هیدروژن- هوا که براثر آزاد شدن غیرعمدی گاز هیدروژن ناشی از نقص در مخزن ذخیره یا خطوط به بیرون درز می‌کند، برای انفجار کافی است. این محدوده ۱۰-۱٪ 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. 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 مجاری 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 فن‌آوری‌های 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[1] و فولادهای ضد زنگ آستانیتی، بازه عملکردی نسبتا 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[2] همچنان گزینه‌های مرسوم در شرایط فشاری کمتر از ۳۰ مگاپاسکال به شمار می‌روند.

1) high-nickel
2) carbon and low-alloy steels

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]

## 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 Brenngasgemischen. 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.

[ Downloaded from necjournals.ir on 2025-12-09 ]