

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
FACULTATEA DE CONSTRUCȚII ȘI INSTALAȚII**

Str. Prof.dr.doc. Dimitrie Mangeron, nr. 1, Iași, cod 700050

Tel: 0232278683, 0232254638, Tel/Fax: 0232233368

E-mail: decanat@ce.tuiasi.ro, Web: www.ci.tuiasi.ro



**REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT**

**CERCETĂRI PRIVIND CONVERSIA REȚELELOR DE
DISTRIBUȚIE GAZE NATURALE PENTRU
UTILIZAREA HIDROGENULUI**

**Doctorand,
Ing. Ludovic-Dorel Călcîi**

Conducător de doctorat

Prof. univ. dr. ing. Andrei BURLACU

Prof. univ. dr. ing. Dumitru Teodor Dorin MATEESCU

IAȘI, 2024

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 25/09/2024 la ora 9 în SALA – 01R – CORPUL „R”, AL FACULTĂȚII DE CONSTRUCȚII ȘI INSTALAȚII , va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“ CERCETĂRI PRIVIND CONVERSIA REȚELELOR DE DISTRIBUȚIE GAZE NATURALE
PENTRU UTILIZAREA HIDROGENULUI”**

elaborate de domnul **CĂLCÎI LUDOVIC DOREL** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof. Univ. dr. ing. ISOPESCU DORINA- NICOLINA | președinte |
| 2. Prof. Univ. dr. ing. BURLACU ANDREI | conducător de doctorat |
| 3. Conf. Univ. dr. ing. MARINA VERDEȘ | referent oficial |
| 4. Prof. Univ. habil. dr. ing. PETRESCU MARIUS GABREL | referent oficial |
| 5. Conf. Univ. dr. ing. RADERMACHER LADISLAU PETER | referent oficial |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. Dan Cașcaval

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagîț

*pentru susținerile online se va preciza link-ul și soluția de software

CUPRINS

CUPRINS.....	2
CAPITOLUL I.....	4
Introducere	4
1.1. Scopul și obiectivele cercetării	4
1.	5
CAPITOLUL II:.....	5
Stadiul actual al cercetării în utilizarea hidrogenului.....	5
2.1 Stadiul Actual al Cercetărilor.....	5
2.2.1.- Producerea Hidrogenului	8
2.4. Efectul hidrogenului asupra materialelor	12
2.7- Analiza infrastructurii de transport a hidrogenului în conducte de gaze naturale	15
2.9. Influența concentrației amestecului de hidrogen și gaze naturale asupra condițiilor de transport și distribuție[53]	17
2.11. Definirea limitelor de hidrogen în concentrația amestecului	19
2.12. Concluzii	20
CAPITOLUL III	21
Metodologia Cercetării	21
3.1. Descrierea metodelor utilizate în cercetare	21
3.2. Colectarea și analiza datelor	22
3.2.1 Colectarea datelor	22
.3. Validarea metodologiei	33
3.4.Concluzii	39
CAPITOLUL IV	41
Modelarea difuziei hidrogenului în metale	41
4.1. Aspecte tehnice ale difuziei prin modelare matematică.....	41
4.2.Difuzia hidrogenului în metale. Studii de caz sau experimente.....	41
4.2.1 Domeniul de modelare	41
4.2.2 Modele de margine.....	42
4.2.3 Concentrație și Fără Flux	42
4.2.4 Electrolit.....	42
4.2.5 Condiții la limită	44
4.2.6 Estimarea limitei	44
4.3 Difuzia hidrogenului în metale	44
4.4. Concluzii	55

CAPITOLUL V	56
Implicații, Riscuri și Beneficii în utilizarea hidrogenului	56
5.1. Implicațiile economice ale conversiei.....	56
5.2. Impactul asupra durabilității și mediului	56
5.3. Analiza de risc și securitate.....	56
5.3.1. Proprietățile Combustibile ale Hidrogenului și Riscul de Explozie.....	56
5.4. Concluzii și Recomandări	56
5.5. Beneficiile pe termen lung	57
5.4.1. Reducerea Emisiilor de Carbon	57
5.4.2. Diversificarea Surselor de Energie.....	57
5.4.3. Creșterea Eficienței Energetice	57
5.4.4. Stimularea Inovării și Dezvoltării Tehnologice	57
5.4.5. Creșterea Locurilor de Muncă și a Creșterii Economice.....	57
5.4.6. Reducerea Vulnerabilității la Schimbările Climatice.....	57
5.4.7. Conservarea Resurselor Naturale și a Biodiversității.....	57
5.4.8. Promovarea Dezvoltării Durabile și a Economiei Circulare	57
5.4.9. Îmbunătățirea Calității Aerului și a Sănătății Umane	57
5.4.10. Contribuția la Obiectivele de Dezvoltare Durabilă.....	57
CAPITOLUL VI	58
Concluzii, contribuții originale, valorificarea rezultatelor cercetării și perspective de continuare a cercetării.....	58
6.2. Contribuții originale.....	58
6.3. Perspective de continuare a cercetării	63
6.5. Valorificarea rezultatelor obținute	65
BIBLIOGRAFIE.....	66

CAPITOLUL I

Introducere

1.1. Scopul și obiectivele cercetării

În contextul actualei crize energetice și al încălzirii globale, tranziția către surse de energie mai curate este vitală. Reconversia rețelelor de distribuție a gazului metan în rețele pentru amestecul hidrogen-metan reprezintă o abordare inovatoare în acest sens. Aceasta nu doar că oferă o metodă de reducere a emisiilor de carbon, dar și maximizează utilizarea infrastructurii existente.

Reducerea emisiilor de carbon: Hidrogenul, când este ars sau utilizat în pile de combustibil, emite doar apă, fără dioxid de carbon. Prin înlocuirea unei părți din metan cu hidrogen, emisiile de gaze cu efect de seră sunt reduse semnificativ.

Utilizarea infrastructurii existente: Transformarea rețelelor existente de gaz metan pentru a transporta amestecuri de hidrogen-metan este mai eficientă din punct de vedere al costurilor și al timpului decât construirea unei noi infrastructuri. Deși sunt necesare unele modificări, cum ar fi actualizarea materialelor și echipamentelor pentru a gestiona proprietățile unice ale hidrogenului, aceasta rămâne o opțiune mai fezabilă decât alternativa complet nouă.

Diversificarea mixtului energetic: Introducerea hidrogenului în sistemele de distribuție a gazului crește diversitatea sursei de energie și reduce dependența de combustibili fosili.

Sprijinirea inovării în tehnologia hidrogenului: Creșterea utilizării hidrogenului poate stimula cercetarea și dezvoltarea în tehnologiile legate de hidrogen, cum ar fi metodele de producție ecologice și eficiente energetic.

Complementaritate cu sursele regenerabile: Hidrogenul poate fi produs utilizând energie regenerabilă, cum ar fi energia solară sau eoliană, prin electroliză a apei. Acest lucru face ca amestecul hidrogen-metan să fie complementar cu alte forme de energie regenerabilă.

Flexibilitate și stocare a energiei: Hidrogenul poate servi și ca metodă de stocare a energiei, ajutând la gestionarea intermitenței surselor regenerabile.

CAPITOLUL II:

Stadiul actual al cercetării în utilizarea hidrogenului

2.1 Stadiul Actual al Cercetărilor

Viabilitatea hidrogenului depinde în mare măsură de disponibilitatea unei infrastructuri robuste pentru a satisface cererea în creștere. În funcție de amploarea cererii și ofertei, diferite opțiuni de transport devin soluții viabile. La scară mică, producția la fața locului cu stocare poate fi preferată, necesitând investiții semnificative inițiale, dar eliminând necesitatea transportului. [1] Cu toate acestea, viabilitatea producției la fața locului este influențată de potențialul de energie regenerabilă la fața locului sau de disponibilitatea acordurilor de achiziție de energie și conexiunea corespunzătoare la rețeaua electrică.

Pentru cantități mai mari de hidrogen, mijloacele de transport depind de starea acestuia - solidă, lichidă sau gazoasă.[2] Containerele de gaz comprimat pot transporta aproximativ 25.000 de litri sau 420 kg de hidrogen la 200 de bar, transportând până la 14 Megawatt oră (MWh)_{LHV}. [2] au descris acest mod de livrare ca fiind cel mai potrivit pentru cereri mici pe distanțe scurte.[3] Pe măsură ce cercetările progresează, apar opțiuni mai viabile economic, inclusiv transportatorii organici de hidrogen lichid,[2] deși este esențial ca combustibilul utilizat în astfel de transportatori să fie produs din surse regenerabile pentru a minimiza amprenta de emisii. Pentru distanțe mai lungi și cantități medii, o rută de livrare lichidă este mai potrivită [3], deși pierderile de energie sunt semnificative[2]. Cu toate acestea, pentru transportul pe uscat al unor cantități semnificative de hidrogen, conductele se dovedesc a fi cea mai economică opțiune, mai ales având în vedere rolul hidrogenului ca transportator de energie pentru stocarea electricității.[2-4] Pentru distanțe intercontinentale mai mari, inclusiv transportul offshore, derivații hidrogenului, cum ar fi amoniacul, ar putea juca un rol mai semnificativ.[5]

Un obiectiv fundamental al Strategiei Europene pentru Hidrogen este stabilirea unei infrastructuri robuste de conducte pentru hidrogen, permițând crearea unei rețele extinse și interconectate de hidrogen în Europa. Această inițiativă recunoaște necesitatea de a transporta cererea semnificativă de hidrogen pe distanțe lungi.[6] Ea urmărește conectarea eficientă a regiunilor bogate în surse de energie regenerabilă cu clustere industriale cu cerere mare de hidrogen. [6] Dezvoltarea acestei rețele implică două abordări principale - construirea unei noi infrastructuri de conducte sau reabilitarea unor segmente ale infrastructurii extinse de gaze naturale existente pentru transportul hidrogenului. Perspectivele de construire a unei noi infrastructuri de hidrogen implică o investiție semnificativă, așa cum au arătat diverse studii.

[7-9] În plus, construirea unor noi rute de conducte introduce incertitudini suplimentare, deoarece aceste rute nu pot trece prin rezervații naturale, râuri sau zone urbane mari, rezultând o rețea similară cu rețeaua actuală de gaze naturale.[10] Cu toate acestea, un sistem de conducte nou construit nu este considerat, deocamdată viabil, deoarece ar impune costuri mai mari asupra societății.

Posibilitatea de a amesteca hidrogen în rețeaua actuală de gaze naturale a fost discutată, dar este adesea respinsă din cauza limitărilor, deoarece doar 20% volum de hidrogen poate fi adăugat la infrastructura actuală, ceea ce este insuficient pentru a obține reduceri semnificative ale emisiilor.[7-11] Ca rezultat, o reabilitare completă a infrastructurii existente apare ca cea mai viabilă opțiune. Mai multe studii au evidențiat potențialul de a reduce semnificativ costul infrastructurii de hidrogen prin reabilitare.[8,9,12] Sau analizat în mod specific patru opțiuni diferite pentru reabilitarea conductelor de gaze naturale [9]. Prima opțiune este utilizarea conductelor fără modificări, ceea ce crește costurile de operare din cauza riscului de fragilizare a oțelului în timpul transportului hidrogenului. Studiul a considerat acoperirea conductelor, dar în final a respins-o deoarece tehnologia actuală nu permite acoperirea interioară a conductelor, rezultând în costuri de reabilitare mari pentru conductele existente. O abordare „conductă-în-conductă”, unde o conductă dedicată hidrogenului este plasată în interiorul conductelor existente, a fost de asemenea evaluată, dar a fost considerată impracticabilă din cauza necesității de excavare. Ultima opțiune viabilă este utilizarea unui amestec de O₂, SO₂ sau CO pentru a reduce riscul de fragilizare. [9]

În prezent, Uniunea europeană se află la o răscruce de drumuri în ceea ce privește dacă și cum să construiască o economie funcțională a hidrogenului. Acest lucru va juca un rol crucial în atingerea neutralității carbonului, deoarece se preconizează că va fi o parte semnificativă a tranziției către decarbonizare.[13-87] Pentru țările europene, stabilirea unei infrastructuri robuste pentru hidrogen este esențială pentru a atinge decarbonizarea sistemului energetic.

În ultimii ani, au fost realizate numeroase studii privind proiectarea infrastructurilor de transport al hidrogenului, cu un accent deosebit pe sectorul mobilității. Krieg [10] a proiectat o nouă structură de conducte în cadrul coridoarelor de gaze naturale existente pentru a satisface cererea estimată.

Baufumé et al. [14] s-au concentrat și pe sectorul transporturilor, comparând diferite opțiuni de infrastructură de conducte bazate pe localizarea producției de hidrogen. Coridoarele de conducte ale rețelei existente de gaze naturale au fost extinse cu rute în zone puțin populate.

Robinius [15] a folosit o metodologie similară cu cea a lui Krieg [10], aplicând un arbore de acoperire minimă la rutele infrastructurii existente pentru a găsi ruta optimă de conectare a stațiilor de alimentare, folosind algoritmul Dijkstra. Cu toate acestea, datele de

intrare au diferit, modelând o combinație de piețe de energie electrică și gaze pentru a estima oferta și cererea pentru sectorul transporturilor.

Extinzând metodologia lui Baufumé et al. [14] și Robinius [15], Reuß et al. [16] au aplicat o metodă computațională similară îmbunătățind estimarea diametrului conductei prin luarea în considerare a comportamentului presiunii și a căderilor de presiune urmând metodologia lui Robinius et al. [15]. Abordarea lor a implicat găsirea topologiei folosind metodologia dezvoltată de Baufumé et al. [14]. Aceasta a fost urmată de identificarea arborelui de acoperire minimă și realizarea optimizării fluxului liniar pentru a aloca fluxul de hidrogen fiecărei conducte. În final, au folosit modelul de liniarizare al lui Robinius et al. [15] pentru a dimensiona diametrele, luând în considerare pierderile de presiune.

După o revizuire a mai multor studii care s-au concentrat pe proiectarea infrastructurii de transport al hidrogenului, este esențială o analiză multi-sectorială. Atunci când planificăm infrastructura de conducte, studiile s-au concentrat în mod tradițional pe costurile asociate construirii acestor rețele. Cu toate acestea, după cum au subliniat Agnolucci și McDowall [14], este imperativ să includem și alți factori critici, cum ar fi impacturile de mediu și sociale, care sunt adesea neglijate. Studiile existente se concentrează în principal pe analiza întregului sistem energetic prin evaluarea diferitelor scenarii de reducere a emisiilor, luând în considerare impactul utilizării hidrogenului și posibilele căi de dezvoltare a infrastructurii.

Deși există unele discuții privind emisiile legate de hidrogen și importanța acestuia pentru o tranziție neutră din punct de vedere al carbonului, acestea se concentrează în principal pe aspectele legate de producție. Verma et al. [88] examinează emisiile asociate cu producția de hidrogen din surse fosile. Terlouw et al. [17] au arătat că utilizarea electrolizei, combinată cu surse de energie electrică cu emisii scăzute de carbon din rețea, poate duce la emisii de producție aproape de zero. Cu toate acestea, economiile specifice care pot fi realizate prin înlocuirea tehnologiilor bazate pe combustibili fosili cu hidrogen nu sunt analizate.

Revizuirea literaturii a evidențiat o lacună semnificativă de cercetare în dezvoltarea unui model complet replicabil pentru proiectarea unei infrastructuri de conducte pentru hidrogen care să ia în considerare și cantitățile de cerere și ofertă. Urgența unei astfel de abordări rezultă din obiectivul ambițios de a atinge neutralitatea carbonului până în 2045, ceea ce necesită o înțelegere profundă a cerințelor de transport ale unei rețele de conducte pentru hidrogen. În plus, s-a observat că reduceri de costuri pot fi realizate prin reutilizarea infrastructurii existente de gaze naturale, ceea ce este deosebit de relevant pentru Europa implicit România datorită rețelei sale extinse de conducte de gaze naturale. Această abordare permite identificarea coridoarelor cu utilizare intensă în cadrul rețelei de conducte, subliniind

zonele în care eforturile de reabilitare ar trebui să fie inițial concentrate. Această strategie de optimizare sporește eficiența și eficacitatea rețelei.

În plus, o lacună de cercetare în discuția privind dezvoltarea infrastructurii pentru hidrogen este considerarea impacturilor sociale și de mediu atunci când se compară diferite infrastructuri pentru hidrogen. În timp ce studiile existente prioritizează adesea analiza costurilor infrastructurii și a emisiilor asociate producției de hidrogen, există o lipsă distinctă de investigații cuprinzătoare asupra economiilor potențiale de emisii direct atribuite implementării infrastructurii pentru hidrogen.

2.2.1.- Producerea Hidrogenului

Interesul imens pentru producția și utilizarea hidrogenului se bazează pe premisa că celula de combustibil este o tehnologie dovedită și hidrogenul este abundent pe Pământ. Cu toate acestea, hidrogenul de pe Pământ se află în starea sa oxidată (H_2O), care nu are valoare ca combustibil, și nu există alte resurse naturale pentru hidrogen. Din fericire, hidrogenul poate fi produs folosind atât resurse regenerabile, cât și neregenerabile. Tehnologiile disponibile pentru producerea hidrogenului sunt reformarea gazului natural, gazeificarea cărbunelui și a biomasei și descompunerea apei prin electroliză, foto-electroliză, producție fotobiologică, ciclul termochimic de descompunere a apei și descompunere la temperatură înaltă. Figura 2.1, ilustrează sursele și metodele de producere a hidrogenului [18].

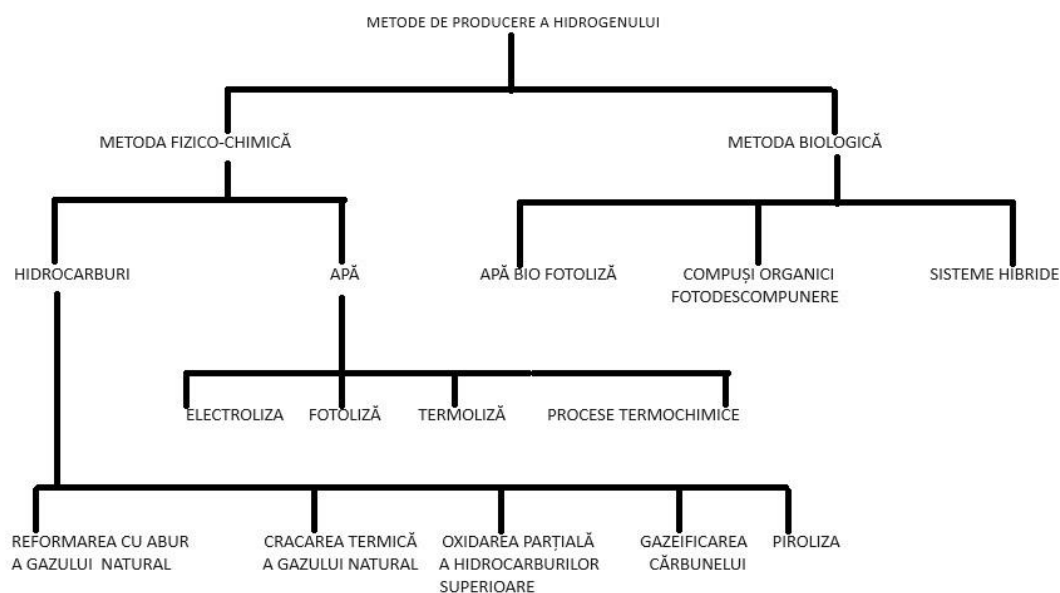


Figura 2.1. Sursele și metodele de producere a hidrogenului

În prezent, reformarea metanului cu abur (SMR) este metoda cea mai comună și cea mai puțin costisitoare de producere a hidrogenului. Este un proces în două etape. La prima

etapă, metanul reacționează cu aburul la temperatura de 700–1100 °C pentru a forma Syn gaz ($\text{CO} + \text{H}_2$), apoi monoxidul de carbon reacționează cu aburul pentru a produce hidrogen suplimentar. Hidrogenul, atunci când este produs din reformarea hidrocarburilor, generează CO_2 ca subprodus. Aproximativ 2,5 t de CO_2 sunt emise în atmosferă pentru fiecare tonă de hidrogen produsă din reformarea hidrocarburilor [19, 20]. În mod similar, procesul de gazeificare a cărbunelui este o altă tehnologie matură și nu face excepție de la emisiile uriașe de CO_2 . Aici, cărbunele (CH_xO_y) reacționează cu O_2 sau abur pentru a produce hidrogen. Aceste emisii enorme de CO_2 descalifică utilizarea tehnicilor convenționale de producere a hidrogenului. Astfel, este esențial să se dezvolte metode care pot produce hidrogen fără sau cu emisii reduse de CO_2 .

O emisie ridicată de CO_2 în timpul producției de hidrogen anulează avantajele sale inerente. Astfel, accentul se pune pe revizuirea tehnologiilor modificate sau noi de producere a hidrogenului care nu duc la emisii de carbon. O altă posibilitate este captarea CO_2 produs în aceste procese pentru a evita eliberarea acestuia în atmosferă. Există în principal două astfel de moduri de captare a CO_2 : (i) captarea in situ (la punctul de emisie) și (ii) din aer (captare directă). Cu toate acestea, în prezent, energia necesară pentru procesele de captare a CO_2 este furnizată în principal prin arderea combustibililor fosili. Astfel, este evident că rularea unor astfel de procese de captare a CO_2 poate accelera rata de epuizare a rezervelor mondiale de combustibili fosili. Au fost propuse mai multe metode pentru a atenua emisia totală de carbon în timpul producției de hidrogen, dar majoritatea dintre ele sunt fie scumpe comparativ cu cele care utilizează combustibili fosili, fie sunt în stadii foarte incipiente de dezvoltare.

Interesant este că hidrogenul poate fi produs și folosind resurse nefosile, în principal apa [21, 22]. Spre deosebire de hidrocarburi, apa nu emite CO_2 $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$! direct în timpul producției de hidrogen. Cu toate acestea, descompunerea directă a apei este un proces foarte intensiv din punct de vedere energetic și necesită în general o temperatură foarte înaltă (>2000 °C) [23]. Desigur, generarea unei asemenea temperaturi înalte implică arderea combustibililor fosili. Au fost sugerate diverse tehnici pentru descompunerea directă a apei, care includ electroliza, procese fotoelectrochimice, fotocatalitice, fotobiologice și descompunere termică. Printre acestea, procesul de electroliză are potențialul de a fi un proces viabil la scară largă în viitorul apropiat. Mai mult, eficiența electrolizei apei este favorabilă (*75 %), dar costul de generare este de mai multe ori mai mare decât cel al combustibililor fosili [24, 25]. Procesul endotermic de descompunere a apei, asistat de arderea combustibililor fosili, duce la emisii uriașe de CO_2 . Astfel, surse regenerabile de energie, cum ar fi energia solară sau eoliană, trebuie dezvoltate pentru electroliza apei în viitorul previzibil. Din fericire, energia solară poate fi folosită și pentru a descompune apa în constituenții săi chimici (hidrogen

și oxigen). Recent, Departamentul de Energie al SUA a sugerat că descompunerea fotovoltaică a apei poate fi metoda pe termen lung fără CO₂ pentru producția de masă a hidrogenului [26].

Cu toate acestea, procesul bazat pe energia solară necesită o suprafață mare de teren, ceea ce este o problemă. În acest sens, au fost propuse recent mai multe modificări ale procesului bazat pe energia solară. De exemplu, hidrogenul poate fi produs și din sisteme metal/oxid metalic cu ajutorul energiei solare [27]. Aceste reacții implică, în general, două etape: (1) disocierea oxidului metalic în metal și (2) reacția metalului cu aburul pentru a produce hidrogen. Astfel de reacții sunt termodinamic mai favorabile decât procesul direct de descompunere a apei.

În plus, reactoarele de fisiune de generație următoare pot utiliza căldura pentru a descompune direct apa. Producția de hidrogen folosind energia nucleară oferă una dintre cele mai atractive strategii și poate fi considerată ca un candidat potențial pentru o sursă de hidrogen la scară largă. Eficiența netă a procesului este produsul eficienței în reactor pentru producerea de electricitate, înmulțită cu eficiența celulei de electroliză. Procesul termochimic de descompunere a apei are eficiențe de conversie a căldurii în hidrogen de 50% și astfel a câștigat o atenție substanțială [28]. Energia nucleară poate genera hidrogen în mai multe moduri, care includ:

- (a) electroliza apei,
 - (b) electroliza la temperatură înaltă folosind o căldură minoră și o electricitate majoră de la reactorul nuclear,
 - (c) reformarea cu abur încălzit nuclear a gazului natural,
 - (d) procesul termochimic de descompunere a apei folosind o căldură majoră și o electricitate minoră de la reactorul nuclear [29].
- În prezent, procesul de fisiune nu poate fi considerat ca o alternativă durabilă. Cu toate acestea, o demonstrație a reciclării sigure a combustibilului nuclear ar putea câștiga acceptarea socială pentru procesul de fisiune nucleară și ar putea deschide calea pentru aplicarea sa la scară largă.

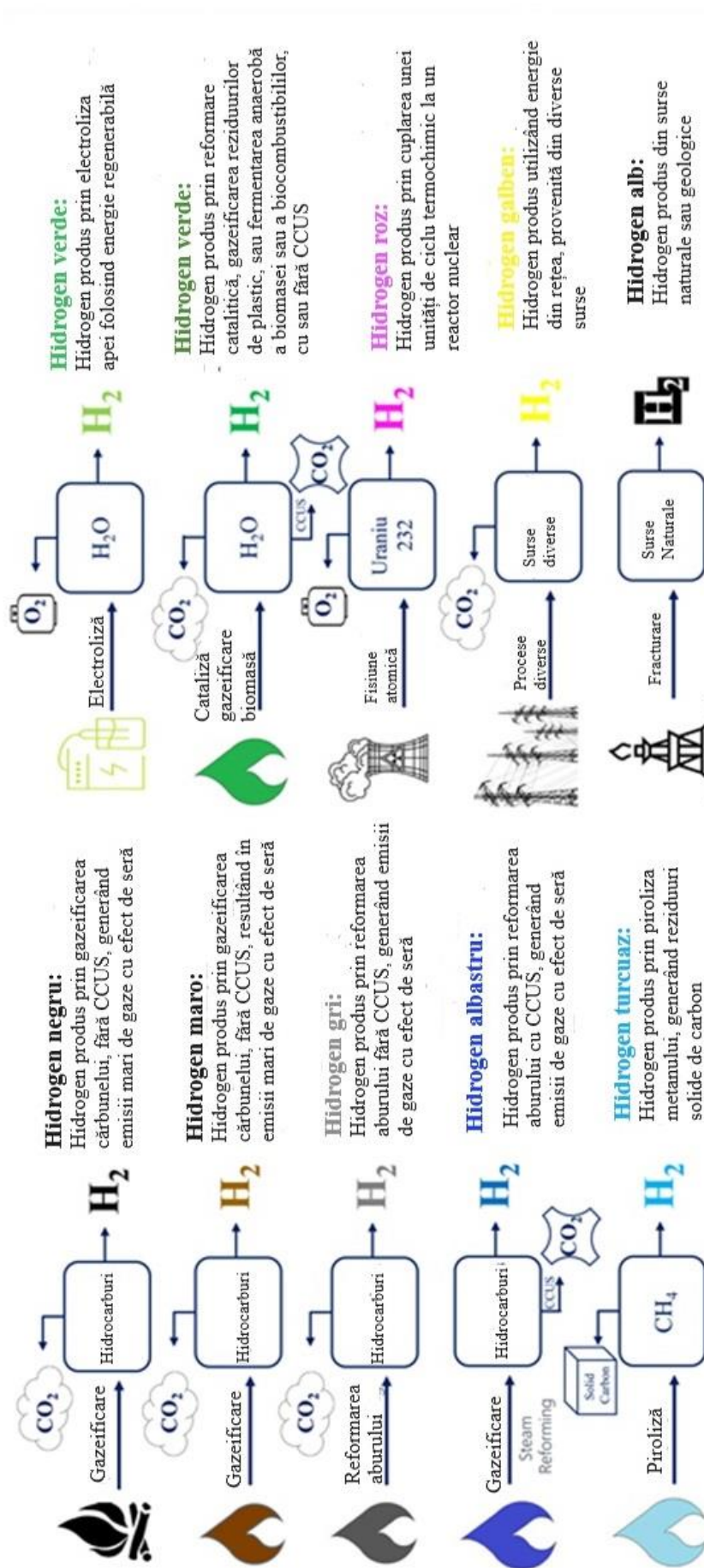


Figura. 2.2. Clasificarea hidrogenului pe o scară de culori

2.4. Efectul hidrogenului asupra materialelor

Utilizarea materialelor structurale de înaltă rezistență pentru diverse aplicații ușoare este o necesitate majoră în prezent. Deși dezvoltarea materialelor cu rezistență ridicată la tracțiune și tenacitate mare la fractură este posibilă, proprietățile lor remarcabile pot fi afectate negativ în prezența hidrogenului (H) [30]–[31].

Fragilizarea prin hidrogen poate fi legată de coroziune și procese controlate de coroziune. Ductilitatea și capacitatea de susținere a sarcinii unui component pot fi reduse prin introducerea hidrogenului. Materialele susceptibile pot suferi rupturi fragile catastrofale la tensiuni sub tensiunea de curgere în prezența hidrogenului. Fragilizarea prin hidrogen nu afectează toate materialele metalice în mod egal, iar susceptibilitatea depinde de microstructura materialelor, rezistența la tracțiune, concentrația de hidrogen, printre altele [32].

Caracteristicile comune ale fragilizării prin hidrogen sunt aplicarea unei tensiuni de tracțiune și hidrogenul dizolvat în material.

Hidrogenul poate fi introdus în timpul utilizării, dar și în timpul fabricației. În timpul utilizării, poate fi introdus în structuri de transport sau de distribuție a gazelor, care sunt piese structurale sub protecție catodică; în depozitarea; în medii acide, printre altele. În ceea ce privește încărcarea în timpul fabricației, deoarece solubilitatea hidrogenului în metalul topit este mult mai mare decât în condiția solidă, hidrogenul poate fi introdus în procesul metalurgic [33]. De asemenea, poate fi introdus în timpul proceselor de fabricație, cum ar fi formarea prin laminare, prelucrarea, sudarea și găurirea; dar și în tratamente precum carbonizarea, curățarea, fosfatarea și galvanizarea [34], [35].

În majoritatea metalelor, solubilitatea hidrogenului la temperatura camerei este foarte scăzută. Totuși, prezența sa influențează puternic proprietățile mecanice. Chiar și la temperaturi scăzute, atomii de hidrogen pot difuza rapid prin rețeaua cristalină și pot fi prinși la defecte care posedă o energie de legătură suficientă. Cu toate acestea, numărul mic de atomi de hidrogen care cauzează acest efect reprezintă o mare provocare pentru studiile experimentale.

Primele rapoarte despre fragilizarea prin hidrogen au fost publicate încă din 1875 de Johnson [36]. El a observat că, după imersarea fierului în diferiți acizi precum acid clorhidric sau acid sulfuric diluat, metalul a prezentat o scădere a durității și rezistenței, dar numai temporar. Deși descrierea lui Johnson rămâne adecvată, s-a demonstrat că reducerea proprietăților mecanice ale metalului are loc într-un anumit interval de temperatură și rată de deformare și este reversibilă dacă hidrogenul este eliminat [9], [37]–[38]. Cu toate acestea, de la primul raport al lui Johnson, diverse puncte de vedere puternice asupra mecanismelor de fragilizare prin hidrogen au fost revizuite intens în literatură, iar natura, cauzele și controlul

degradării metalelor legate de hidrogen au fost studiate de mulți oameni de știință. Acest lucru a condus la numeroase constatări și interpretări parțial controversate [1], [2], [3], [4],[10], [11], [31], [39],[40].

Susceptibilitatea la fragilizarea prin hidrogen depinde de rezistența materialului și de tensiunile reziduale; presiunea, temperatura și timpul de expunere; rata de deformare aplicată și condiția suprafeței materialului; concentrația de hidrogen și capcanele de hidrogen; prezența acoperirilor metalice; microstructura materialului; tratamentul termic al materialului, printre altele [41].

Acești factori pot fi împărțiți în factori mecanici, material și de mediu, iar fragilizarea prin hidrogen va apărea doar dacă toți trei coexistă [42].

Factori mecanici: Aceștia se referă la tipul de încărcare la care este supus materialul. Aceasta se leagă de faptul dacă este o încărcare monotonă sau ciclică, dacă există tensiuni reziduale, starea de încărcare și tensiune, etc. În general, contactul între gazul H și o suprafață de oțel la temperatura camerei, de exemplu, nu poate fi considerat o problemă. Pe de o parte, constanta de disociere a H_2 la temperatura camerei este foarte mare, iar pe de altă parte, coeficientul de difuzie este foarte scăzut [43]. Cu toate acestea, formarea fisurilor este posibilă dacă există un efect combinat de concentrare a tensiunii mecanice și disocierea hidrogenului. Hidrogenul poate pătrunde în rețeaua metalică mai ușor dacă există un câmp de tensiune, chiar și doar microscopic [44].

Factori materiali: Fragilizarea prin hidrogen depinde de structura cristalină, prezența fazelor secundare, solubilitatea și difuzia hidrogenului, formarea hidraților, printre altele. Rezistența materialului este unul dintre cei mai importanți parametri în ceea ce privește susceptibilitatea la fragilizarea prin hidrogen [45]. Pe măsură ce rezistența crește, materialele devin mai dure, mai puțin ductile, mai puțin tenace și mai susceptibile la fragilizarea prin hidrogen. De exemplu, atunci când se iau în considerare microstructurile oțelului, structurile martensitice sunt considerabil mai susceptibile decât oțelurile feritice, austenitice sau bainitice. Mai mult, materialele cu granulație grosieră sunt mai susceptibile la fragilizare decât cele cu granulație fină. De asemenea, impuritățile și incluziunile nemetalice, rezultate din tratamente termice necontrolate, pot crește dramatic susceptibilitatea la HE [46].

Factori de mediu: Există o dependență de sursa de hidrogen, fie că este un electrolit, gaz, aerosol, plasmă etc.; de fugacitatea hidrogenului, deoarece s-a documentat că fugacitățile ridicate ale hidrogenului promovează efecte măsurabile asupra proprietăților mecanice; de prezența hidrogenului extern și/sau intern, printre altele. Astfel, hidrogenul intern se referă la eșantioane de testare care sunt preîncărcate cu hidrogen înainte de testare, iar hidrogenul extern se referă la eșantioanele testate în atmosfere cu hidrogen. Există mai multe manifestări ale

fragilizări prin hidrogen și, în funcție de daunele produse și de sursa de hidrogen, fragilizarea prin hidrogen poate fi clasificată ca „fragilizare internă prin hidrogen” sau „fragilizare prin mediu cu hidrogen” [32].

„Fragilizare internă prin hidrogen” implică concentrarea hidrogenului preexistent în regiuni cu tensiune hidrostatică ridicată, rezultând în fisurare sub tensiuni aplicate sub tensiunea de curgere. Materialele rețin în mod inerent o mică cantitate de hidrogen rezidual pe măsură ce sunt produse. Tehnicile de degazare în vid s-au îmbunătățit în măsura în care concentrațiile de hidrogen sunt în ordine de 1 ppm. Hidrogenul intern poate fi, de asemenea, introdus în timpul proceselor de fabricație. De exemplu, oțelurile sunt de obicei placate cu Zn, care acționează ca metal sacrificator și, deoarece procesul nu este 100% eficient, hidrogenul poate fi absorbit în timpul depunerii acoperirii [35]. Pe de altă parte, „fragilizare prin mediu cu hidrogen” implică fisurarea subcritică a materialelor sub sarcini susținute în atmosfere cu hidrogen. Astfel, hidrogenul poate proveni din hidrogen gazos sau poate fi generat dintr-o reacție de coroziune [32].

Materialele au fost demonstrate că se comportă diferit în condițiile „fragilizării internă prin hidrogen” și „fragilizarea prin mediu cu hidrogen”. Un studiu anterior realizat de Symons [81], comparând prin hidrogen” cu „fragilizare prin mediu cu hidrogen”, a propus multe diferențe și asemănări între acestea. Diferența dintre cele două ar putea fi legată de modificările distanței caracteristice de fractură (care este un parametru legat de microstructură) și de mecanismul de fragilizare. Lucrarea menționată pe aliajul X-750 a arătat că, în timp ce atât decoziunea indusă de hidrogen, cât și plasticitatea îmbunătățită de hidrogen ar putea fi responsabile pentru prin hidrogen”, „fragilizare prin mediu cu hidrogen” pare să fie cauzată de decoziunea indusă de hidrogen. Odată ce hidrogenul este încărcat în material, hidrogenul solubil ocupă și difuzează între zonele interstițiale din metale și poate fi prins în alte zone.

Zonele de captare includ anumiți atomi solubili, suprafețe libere și zone între primele câteva straturi atomice sub suprafețe, mono-vacanțe (defecte punctuale în structura cristalină a unui material, reprezentând locuri vacante unde ar trebui să fie prezent un atom, dar lipsește.

În ceea ce privește difuzia hidrogenului, difuzivitatea în metalele pure la temperaturi ambientale este determinată în principal de structura cristalină, cu coeficienți de difuzie a hidrogenului de aproximativ patru până la cinci ordine de mărime mai mari pentru metalele cu structură cubică centrată pe corp comparativ cu cele cu structură cubică centrată pe față și hexagonal compactă [47]. Acest lucru poate fi explicat considerând distanța între zonele interstițiale cele mai apropiate, care este mai mică în rețelele cubice centrate pe corp. Distanțele mai mari sunt corelate cu difuzivități mai mici [48]. În aliajele cu microstructuri complexe, valorile efective de difuzie la temperaturi ambientale scad odată cu creșterea numărului și a

forței capcanelor. De asemenea, difuzivitatea hidrogenului crește odată cu creșterea temperaturii, deoarece hidrogenul poate fi eliberat din capcane mai adânci și poate difuza la suprafețe mai rapid. În plus, hidrogenul poate fi transportat mai rapid de dislocațiile mobile decât prin difuzie în rețea atunci când este prezent la nucleele de dislocație sau ca atmosfere în jurul dislocațiilor [32].

Mecanismele propuse ale fragilizării prin hidrogen

Există mai multe mecanisme propuse pentru fragilizarea prin hidrogen, iar cele mai des citate includ [49], [50]:

- Mecanismul de acumulare a presiunii de hidrogen: presiunea bulelor de hidrogen furnizează stresul necesar pentru formarea și propagarea fisurilor.
- Reducerea energiei de suprafață indusă de hidrogen: hidrogenul este adsorbit la vârful fisurilor sau la imperfecțiunile suprafeței, reducând energia de suprafață necesară pentru propagarea fisurilor.
- Decoziunea indusă de hidrogen: hidrogenul reduce rezistența coezivă a rețelei.
- Acumularea hidrogenului la precipitate și particule de fază secundară: poate duce la generarea de dislocații sau nuclearea și creșterea fisurilor.
- Formarea și fracturarea unui hidrid fragil.
- Reducerea energiei de defectare a stivei indusă de hidrogen.
- Plasticitatea localizată îmbunătățită de hidrogen: hidrogenul promovează mobilitatea dislocațiilor.
- Vacanțe induse de deformare și amplificate de hidrogen.
- Emisia de dislocații indusă de adsorbție.

2.7- Analiza infrastructurii de transport a hidrogenului în conducte de gaze naturale

Schimbările climatice, cauzate în principal de utilizarea combustibililor neregenerabili, au stârnit îngrijorări globale și au condus la căutarea unor surse de energie mai puțin poluante, făcând hidrogenul o alternativă energetică promițătoare, cu potențialul de a contribui la schimbările în mixul energetic al țării prin utilizarea tehnologiilor care permit producerea și utilizarea acestuia cu emisii scăzute sau zero de carbon. În acest sens, utilizarea conductelor de gaze naturale și utilizarea hidrogenului în amestecuri cu gazele naturale au devenit subiect de studii datorită alternativei lor viabile din punct de vedere economic pentru utilizarea imediată a acestui vector energetic. Cu toate acestea, există încă provocări tehnice și de reglementare privind integrarea hidrogenului în rețeaua de conducte de gaze naturale existente.

Astfel infrastructura de transport a hidrogenului trebuie să fie proiectată strategic pentru a satisface cererea, în special în perioadele de vârf, pentru a asigura dimensionarea

corespunzătoare în toate celelalte intervale de timp. Pentru a atinge aceste obiective, au fost formulate următoarele întrebări de cercetare:

1. Cum poate fi proiectată o rețea de conducte reabilitată pentru a satisface cerințele de vârf ale unei Românie neutre din punct de vedere al carbonului în 2045, minimizând costurile?
2. Care coridoare de conducte din România sunt de așteptat să aibă o rată mare de utilizare în cererea maximă?
3. Care sunt costurile potențiale ale emisiilor evitate în diferite scenarii de cerere?

Analiza tezei se concentrează pe reabilitarea infrastructurii existente de gaze naturale pentru a transporta hidrogen și presupune o cerere limitată sau inexistentă de gaze naturale în 2045. Se presupune că scăderea cererii de gaze naturale ar putea permite o reabilitare completă a infrastructurii și că cererile mai mici ar putea fi satisfăcute de infrastructura rămasă. Sunt investigate doar reabilitarea conductelor existente datorită eficienței lor demonstrată în revizuirea literaturii. În plus, analiza se concentrează în mod specific pe cantitatea maximă de energie transportată prin rețeaua de conducte într-o singură oră, dar nu ia în considerare eventuale întârzieri în transport.

În ceea ce privește considerațiile privind sustenabilitatea acestei teze în conformitate cu Obiectivele de Dezvoltare Durabilă ale ONU (SDG-uri), scopul este de a oferi înțelegeri în proiectarea unei infrastructuri eficiente pentru transportul de hidrogen, care se așteaptă să joace un rol crucial în transformarea sistemelor energetice. Pentru tranziția sectoarelor greu de abordat, cum ar fi industria siderurgică sau chimică, utilizarea hidrogenului este esențială pentru reducerea emisiilor actuale. Planificarea eficientă a infrastructurii este esențială pentru a asigura transportul lin al hidrogenului verde acolo unde este necesar, reducând astfel costurile de tranziție pentru societate (echitate intra generațională). În plus, reducerea emisiilor contribuie la atenuarea impactului schimbărilor climatice asupra generațiilor viitoare (echitate inter generațională). Acest lucru are, de asemenea, un efect pozitiv asupra problemelor de mediu existente asociate cu schimbările climatice, care ar fi exacerbate de creșterea emisiilor (integritatea mediului). Tema generală este strâns aliniată cu SDG-urile 7 pentru energie accesibilă și curată și 9 pentru industrie, inovație și infrastructură.[51]

Concluzionând în ultimii ani, amestecarea hidrogenului în conductele de gaz natural pentru transport a devenit un punct fierbinte al cercetătorilor internaționali. [52]. Gazul natural comprimat cu hidrogen (HCNG) este cunoscut și sub numele de Hythan (amestec hidrogen-metan). Printr-o discuție asupra stării globale a cercetării, a cazurilor tipice ale proiectelor și a problemelor și avantajelor amestecării hidrogenului în gazul natural, studiul consideră că, deși există unele probleme în amestecarea hidrogenului în rețelele de conducte de gaze naturale,

acesta este încă cel mai bun mod de extindere. utilizarea energiei hidrogenului și transportul eficient al hidrogenului în această etapă. Procesul de gaz natural comprimat cu hidrogen este prezentat în figura 2.6.

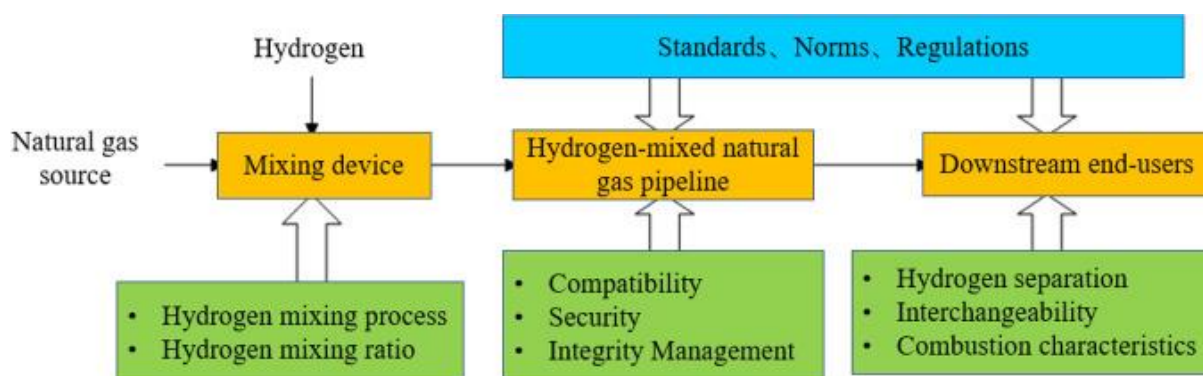


Figura. 2.6. Procesul de gaz natural comprimat cu hidrogen

2.9. Influența concentrației amestecului de hidrogen și gaze naturale asupra condițiilor de transport și distribuție[53] .

Rețeaua existentă de transport și distribuție a gazelor naturale include în principal instalații de stocare a gazelor, linii principale pe distanțe lungi, stații de compresoare, stații de reducere a presiunii, conducte de distribuție urbană și terminale pentru clienți. Între timp, trebuie luate în considerare rezervoarele sferice de gaz natural, stocarea în pachet de înaltă presiune, sfârșitul stocării pe conducte pe distanțe lungi și stocarea pe conducte urbane de înaltă presiune [54] , deoarece aceste metode de stocare pe termen scurt pot rezolva în mod eficient problema gazului urban. culminând. Impactul injectării hidrogenului într-o conductă de gaz natural acoperă o gamă extrem de largă de factori. Determinarea raportului de amestecare a hidrogenului este o provocare sistematică pentru o varietate de factori, cum ar fi compoziția gazelor naturale, materialul echipamentului de conductă, condițiile hidraulice, durata de funcționare a instalației, condițiile de impact asupra mediului și diferențele dintre echipamentele terminale ale clienților[55]. Acesta este încă în stadiul de cercetare și nu a fost elaborat un standard uniform. Studiul proiectului NATURALHY al Uniunii Europene consideră că siguranța nu va fi afectată semnificativ sub un raport de amestecare a hidrogenului de 20% și chiar și un raport de amestecare a hidrogenului de până la 50% este fezabil, dar trebuie evaluat în funcție de situația specifică[56].

Impactul hidrogenului asupra conductelor depășește materialele, afectând starea de curgere a gazului amestecat, căderea constantă a presiunii și amplitudinea șocului de presiune tranzitoriu în conductă. Pentru a preveni deteriorarea, conținutul de hidrogen, în general, nu

trebuie să depășească 30% [57]. Mișcarea amestecului de hidrogen și gaze naturale necesită o monitorizare atentă datorită caracteristicilor diferite ale fiecărei componente. Gazul natural, care conține hidrogen sulfurat, contribuie la coroziune, în timp ce diferența în intervalul de inflamabilitate dintre hidrogen și gazul natural trebuie luată în considerare [58]. Analiza efectelor mișcării ar trebui să acopere caracteristicile fizico-chimice și variabilele operaționale, cum ar fi presiunea, temperatura și aditivii din amestec. Elementele infrastructurii de control și măsurare, cum ar fi analizoarele pentru concentrația de odorant, sunt cruciale. Problemele în funcționarea acestora cauzate de conținutul crescut de hidrogen implică efecte dăunătoare asupra operabilității și siguranței utilizatorilor de gaze. Presiunea hidrogenului gazos afectează sensibilitatea la fragilizarea oțelurilor pentru conducte, având în vedere modificările ductilității tubului de oțel cu o ușoară pierdere a limitei de curgere [59]. Mișcarea amestecului, care funcționează de obicei la presiune constantă, generează sarcini mecanice statice și ciclice, influențând ductilitatea și limita de curgere a tubului [60].

Temperatura este un factor determinant în interacțiunea hidrogenului cu metalele, afectând reacțiile la suprafață, solubilitatea și difuzivitatea. Compresia gazelor este esențială pentru mișcare, crucială pentru desfășurarea activității până la destinația finală. Creșterea temperaturii reduce densitatea gazului, iar măsuri precum îngroparea și izolarea rețelei reduc la minimum pierderile de căldură, în ciuda investițiilor mai mari și a costurilor de întreținere.

Compresia gazului în amestecul de hidrogen și gaz natural este critică, indicând utilizarea compresoarelor cu piston și centrifuge. Măsurarea volumului de gaz transportat este afectată de combinație, studiile evidențiind modificări ale proprietăților termofizice [61].

Odorizarea gazelor naturale este vitală pentru a asigura siguranța în rețelele de conducte. Rezultatele testelor indică faptul că un conținut de hidrogen de până la 15% nu interferează cu substanța odorantă tetrahidrotiofen (THT), dar trebuie luată în considerare stabilitatea pe termen lung [62]. Raportul pentru British Health and Safety Executive (HSE) indică faptul că introducerea hidrogenului în rețeaua de gaz nu afectează procesul de odorizare până la un procent de 20% [63]. În România, gazele naturale urmează specificațiile Agenției Naționale de Reglementare A Energiei până când sunt implementate reglementări specifice pentru hidrogen sau amestecul acestuia cu gaze naturale.

Puterea calorică a gazelor naturale este de aproximativ 3 ori mai mare decât a hidrogenului [64], [65].

Pentru a satisface aceeași cerere de energie, Huang și colab. [66] credea că creșterea presiunii de transport poate îndeplini cerințele pentru puterea de transport a gazului. Wang și colab. [67] au folosit software-ul HYSYS pentru a construi un model. Când raportul de hidrogen

este de 30% la 15 °C, presiunea de ieșire a conductei crește cu 9,1%, volumul de transport al gazelor crește cu 14,8%, iar puterea de transport al gazelor scade cu 9,2%.

În general, există încă o lipsă de cercetare privind rezultatele impactului cantitativ, predicția daunelor și măsurile preventive ale daunelor hidrogenului conductei pentru a clarifica principiul diferitelor mecanisme de deteriorare a hidrogenului, sinergia dintre diferite mecanisme și efectele sinergice ale hidrogenului și sulfură, monoxid de carbon și dioxid de carbon. Raportul de amestecare a hidrogenului are un impact redus asupra condițiilor hidraulice și a performanței compresorului, dar există diferențe mari între diferitele conducte și echipamente, așa că este încă necesar să se efectueze o evaluare ținută pe diferite conducte.

2.11. Definirea limitelor de hidrogen în concentrația amestecului

Definirea standardelor de reglementare pentru determinarea limitelor de siguranță pentru introducerea hidrogenului în rețelele de gaze naturale se află în diferite etape de dezvoltare în diferite țări. Studiile în acest domeniu urmăresc să stabilească intervale adecvate și permise de hidrogen în amestec, asigurând siguranța rețelei. Această abordare necesită luarea în considerare a condițiilor prezente în rețele pentru circulația în siguranță a hidrogenului și evaluarea impactului gazului asupra proprietăților combustibilului, inclusiv arderea și infrastructura de control și măsurare a echipamentelor [68]. Studiile s-au concentrat pe definirea acestor intervale, luând în considerare variabile precum structura conductei, presiunea, temperatura, adecvarea echipamentului, siguranța operațională, printre altele. În Germania, de exemplu, a fost realizat un studiu cuprinzător privind limitele amestecării hidrogenului în diferite echipamente și componente ale sistemului de gaze naturale. Rezultatele au indicat că compresoarele cu turbine cu gaz și rezervoarele de vehicule cu gaz natural comprimat (GNC) necesită modificări la concentrații specifice de hidrogen, evidențiind complexitatea determinării limitelor fără cunoașterea detaliată a caracteristicilor sistemului [69]. Reglementările actuale din rețelele europene de gaze naturale stabilesc limite de concentrație pentru hidrogen între 0,1% și 12% din volum. Aplicarea acestor limite depinde de specificul fiecărui sistem de gaze naturale, impactând cantitatea de energie hidrogen transportată în rețea. Rezultatele unor proiecte precum NaturalHy arată că concentrațiile de până la 20% hidrogen nu duc la separarea gazelor în amestec și prezintă riscuri de explozie similare cu gazele naturale. Studiul a demonstrat, de asemenea, compatibilitatea materialelor precum polietilena (PE) și clorură de polivinil (PVC) până la această concentrație [70].

Cercetările de la Institutul Național de Tehnologie a Gazelor din Polonia (INIG-PIB) au stabilit niveluri maxime sigure de hidrogen pentru adăugarea gazelor naturale bogate în metan, luând în considerare factori precum rezistența elementelor sistemului, siguranța

operațională și citirile precise ale contorului. Aceste niveluri variază între 8% și 36%, în funcție de specificațiile legale, siguranța la ardere și eficiența dispozitivelor finale [71]. Guvernele intenționează să injecteze hidrogen din surse regenerabile în rețelele de gaze naturale pentru a reduce emisiile, valorificând infrastructura existentă. Această strategie este văzută ca un prim pas către o economie a hidrogenului, oferind beneficii precum crearea unei piețe pentru surplusul de energie regenerabilă și reducerea conținutului de carbon din gaz. Literatura revizuită subliniază nevoia continuă de cercetare și adaptări în coduri și standarde pentru a încorpora amestecuri de gaz natural și hidrogen, cu intervale de la 5% la 20% luate în considerare în literatură [72].

2.12. Concluzii

Industria internațională a energiei cu hidrogen câștigă amploare. În general, tehnologiile cheie de transport prin conducte de hidrogen pur și gaze naturale amestecate cu hidrogen sunt relativ mature și au atins condițiile și nivelul de aplicare industrială. Pe baza cercetărilor și analizei din această lucrare, sunt propuse următoarele concluzii și sugestii. Sunt propuse următoarele concluzii și sugestii.

1. Există multe metode existente de stocare și transport a hidrogenului, dar pentru transportul hidrogenului pe scară largă, transportul prin conducte are avantaje semnificative în ceea ce privește eficiența și costul. Costul de construcție al unei conducte de hidrogen pur este mare, iar transportul prin conducte de gaz natural amestecat cu hidrogen devine cea mai bună soluție pentru transportul prin conducte de hidrogen în această etapă. Impactul hidrogenului asupra materialelor conductelor de gaze naturale, a instalațiilor de transport și a terminalelor clienților este extrem de larg, așa că ar trebui efectuate demonstrații de interschimbabilitate și compatibilitate și evaluarea testelor de amestecare a hidrogenului pentru a determina raportul adecvat de amestecare a hidrogenului înainte de a realiza amestecarea și transportul gazelor naturale.
2. Majoritatea proceselor de separare a hidrogenului sunt potrivite pentru separarea la conținuturi ridicate de hidrogen. Deoarece raportul de amestecare a hidrogenului în gazul natural amestecat cu hidrogen este de obicei mai mic de 20%, costul de separare al diferitelor metode este în general mare, iar optimizarea eficienței separării pentru un conținut scăzut de hidrogen necesită studii suplimentare.
3. Pentru a explora în continuare aplicațiile energetice cu hidrogen, este necesar să se dezvolte materiale de stocare mai eficiente, cu costuri reduse și cu energie redusă. Hidrurile metalice, materialele pe bază de carbon și hidrații de hidrogen sunt modalități

sigure și eficiente de stocare a hidrogenului, dar materialele de stocare a hidrogenului care pot fi produse și aplicate industrial nu sunt încă mature.

CAPITOLUL III

Metodologia Cercetării

3.1. Descrierea metodelor utilizate în cercetare

În cadrul temei de cercetare am utilizat o conductă de oțel P235GH (tabelul 3.1) având diametrul de 2 țoli utilizată pentru distribuția gazului metan în localități. Din această conductă s-au creat 12 eșantioane (figura 3.1) în care am introdus hidrogen. Fiecare eșantion de conductă a fost închis la cele două capete cu câte un capac. La unul din capace de la fiecare eșantion s-a adăugat un ștuț de țevă filetat, un manometru și un robinet. În aceste eșantioane am introdus hidrogen pur în stare gazoasă după care am închis fiecare robinet. Am monitorizat scurgerile de gaz din conducte utilizând atât manometrele montate la fiecare eșantion cât și cu un detector portabil de gaze Leakator 10.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică % a oțelului P235GH (1.0345): EN 10028-2-2003

Ni	P	S	Cr	Mo	V	N	Nb	Ti
Max 0,3	Max 0,025	Max 0,015	Max 0,3	Max 0,08	Max 0,02	Max 0,012	Max 0,02	Max 0,03

Proprietățile mecanice P235GH

Proprietăți Mecanice

- Limita de curgere (Yield Strength):**
 - Minim:** 235 MPa la 20°C
- Rezistența la tracțiune (Tensile Strength):**
 - Minim:** 340-470 MPa
- Dizabilitate (Elongation):**
 - Minim:** 22% pentru mostrele cu dimensiuni de 10 mm
- Duritate:**
 - Maxim:** 200 HB (Brinell Hardness)

Proprietăți Fizice

- Densitate:**
 - Aproximativ 7.85 g/cm³
- Coeficient de dilatare termică:**
 - Aproximativ 12 x 10⁻⁶ /K
- Conductivitate termică:**
 - Aproximativ 50 W/(m·K)

Proprietăți la Temperatură Ridicată

- **Temperatura de lucru:**
 - P235GH poate rezista la temperaturi de până la 400°C în aplicații de lungă durată.

Proprietăți elastice

- **Modulul de Elasticitate (E): 210 GPa**
- **Coeficientul lui Poisson (ν): aproximativ 0.3**



Figura 3.1. Eșantioanele pentru studiul efectului hidrogenului asupra conductelor de oțel

3.2. Colectarea și analiza datelor

3.2.1 Colectarea datelor

Colectarea datelor reprezintă procesul de adunare a informațiilor relevante și necesare pentru a răspunde întrebărilor de cercetare. Pentru a se observa care a fost efectul hidrogenului asupra conductei de oțel folosite, s-a trecut la analizarea efectului hidrogenului asupra oțelului

folosit pentru conductele de distribuție gaze naturale. Pentru acest lucru s-a luat eșantioanele și s-au tăiat niște epruvete care au fost supuse la analize de laborator. Pe aceste epruvete s-au făcut probe de rupere prin șoc pentru a se putea observa valoarea energiei de rupere, figurile. 3.2.,3.3.,3.4.,3.5.,3.6.



Figura. 3.2. Eșantioane nr.1 din conducta supusă hidrogenului



Figura. 3.3. Eșantioane nr.2 din conducta supusă hidrogenului



Figura. 3.4. Eșantioane nr.2 (vedere la creștătură) din conductă supusă hidrogenului

Tabelul 3.2. Valori ale Energiei de Rupere prin Șoc, la temperatura de 20 ° C, în cazul epruvetelor P₁ - P₅ (timpul de expunere în hidrogen = 36 luni)

Nr. crt. / Proba	Valorile înregistrate, [J]			Media celor 3 valori, <i>M</i> , [J]	Valoarea medie, echivalentă cu valoarea din cazul epruvetelor uzuale, $M \cdot 10 / 3$, [J]	Aspectul suprafețelor de rupere
P ₁ Fig. 3.8	33,5	30,6	34,4	32,83	109,44	
P ₂ Fig. 3.9	32,3	32,1	27,4	30,60	102,00	
P ₃ Fig. 3.10	33,3	34,4	33,2	33,63	112,11	
P ₄ Fig. 3.11	35,6	34,6	40,7	36,97	123,22	
P ₅ Fig. 3.12	33,5	38,9	37,8	36,73	122,44	



Figura. 3.5. Forma de rupere prin Șoc, la temperatura de 20 ° C, în cazul epruvetelor P₁

Tabelul 3.3. Valori ale Energiei de Rupere prin Șoc, la temperatura de 20 °C, respectiv 0 °C, în cazul epruvetelor P₀ (neexpusă la hidrogen) și P₆ - P₁₂ (timpul de expunere în hidrogen= 38luni)

Nr. crt. / Proba	Valorile înregistrate, [J]				Media celor 2 valori, la temperatura de 20 °C M , [J]	Valoarea medie, echivalentă cu valoarea din cazul epruvetelor uzuale, $M \cdot$ 10 / 3, [J]	Aspectul suprafețelor după ruperea la 0 °C [a]	Aspectul suprafețelor după ruperea la 20 °C [b]
	Temperatura de 0 °C	Valoarea echivalentă cu valoarea din cazul epruvetelor uzuale, $M \cdot$ 10 / 3, [J]	Temperatura de 20 °C					
P ₀ Fig.3.13	32,2	89,67	26,9	24,8	25,85	86,17		
P ₆ Fig.3.14	37,4	95,00	28,5	33,1	30,80	102,67		
P ₇ Fig.3.15	47,1	126,00	37,8	31,6	34,70	115,67		
P ₈ Fig.3.16	39,4	115,33	34,6	38,3	36,45	121,50		
P ₉ Fig.3.17	33,0	115,33	34,6	33,7	34,15	113,83		
P ₁₀ Fig.3.18	45,3	113,33	34,0	40,0	37,00	123,33		
P ₁₁ Fig.3.19	36,2	118,33	35,5	36,1	35,80	119,33		
P ₁₂ Fig.3.20	37,0	123,33	37,0	41,4	39,20	130,67		



a)

b)

Figura. 3.6 Forma de rupere prin Șoc, la temperatura de 20 °C, respectiv 0 °C, în cazul epruvetelor P_0 (neexpusă la hidrogen)

Încercările au fost realizate conform specificațiilor SR EN ISO 148-1 - Materiale metalice. Încercarea de încovoiere prin șoc pe epruveta Charpy. Partea 1: Metodă de încercare, pe ciocanul pendul „Charpy”, model Walter+Bai – figura 3.21.

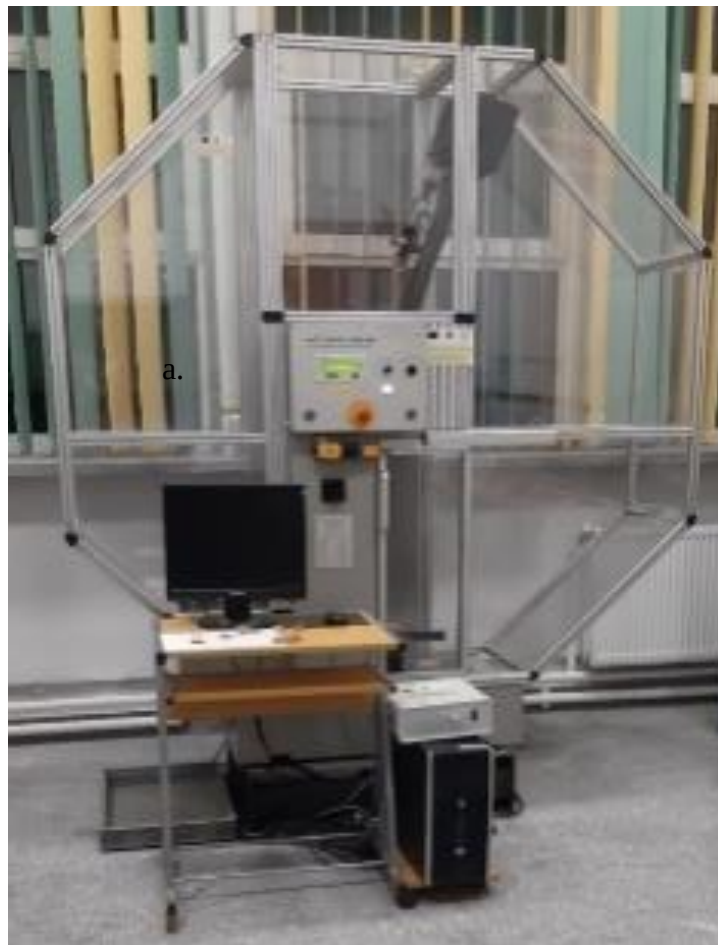


Figura. 3.21 Ciocanul pendul „Charpy”, model Walter+Bai și dispozitivul pentru răcirea probelor: a. incinta de funcționare; b. criostatul (cuva de imersare a epruvetelor) și instalația de refrigerare

Tabelul 3.4. Compoziția chimică epruvetelor

Proba 1 a - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Ti	V	Mo	W	Nb
98,53	0,58	0,25	0,17	0,15	0,10	0,07	0,03	0,02	0,01
Proba 1 b - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,0 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Ni	Cu	Cr	Ti	Mo	V		
98,32	0,48	0,31	0,28	0,20	0,20	0,06	0,04		
Proba 5 a - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Ni	Cu	Ti	Cr	V	Mo		
98,55	0,54	0,22	0,14	0,14	0,13	0,12	0,06		
Proba 5 b - Compoziția chimică a oțelului (4340, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	V	Ti	Mo	Nb	
97,29	0,9	0,82	0,59	0,12	0,09	0,07	0,02	0,01	
Proba 5 d - Compoziția chimică a oțelului (4340, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Ni	Cr	Mn	Cu	Ti	Co	V	W	Nb
97,10	0,85	0,72	0,65	0,32	0,15	0,05	0,03	0,02	0,01
Proba 0 a - Compoziția chimică a oțelului (4340, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	V	Cu	Mo	Nb	
97,13	0,94	0,91	0,55	0,16	0,10	0,08	0,03	0,01	
Proba 0 b - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,4 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Cu	Ni	Cr	Ti	V	W	Mo	Nb
98,25	0,62	0,33	0,29	0,16	0,13	0,06	0,03	0,03	0,01
Proba 12 a - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,0 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Ni	Cu	Cr	Ti	Mo	V		
98,32	0,48	0,31	0,28	0,20	0,20	0,06	0,04		
Proba 12 b - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,0 °C), s = 3 mm, %									
Fe	Mn	Ni	Cu	Cr	V	Ti	Mo	Nb	
98,46	0,52	0,30	0,29	0,14	0,09	0,05	0,03	0,01	

Proba 1 a - Compoziția chimică a oțelului (4140, temperatura de tranziție -30,4 °C),
s = 3 mm, %

5.0g Test completed ▶ Count Rate: 14947 Celsius: -30.0° Dead Time: 14.16s Peak CH: 640.0 4140									
Elemen	Conten	Error	Unit						
Fe	98.53	0.41	%						
Mn	0.58	0.03	%						
Ni	0.25	0.04	%						
Cr	0.17	0.02	%						
Cu	0.15	0.02	%						
Ti	0.10	0.01	%						
V	0.07	0.01	%						
Mo	0.03	0.00	%						
W	0.02	0.01	%						
Nb	0.01	0.00	%						
Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Ti	V	Mo	W	Nb
98,53	0,58	0,25	0,17	0,15	0,10	0,07	0,03	0,02	0,01

.3. Validarea metodologiei

Epruvetele rezultate prezintă o structură ferito-perlitică în benzi, așa cum este vizibil în microscopul optic la mărirea de 100x (mărire 1x100). În partea superioară a structurii, se observă o mărirea a benzilor de ferită. Se presupune că materialul a fost supus unui tratament termic, cum ar fi călirea sau revenirea, în care o parte din material a fost expusă la o temperatură mai ridicată, urmată de revenire la o temperatură mai scăzută, sau există o variație a temperaturii în timpul procesului de producție.

3.3.1. Aparatura utilizată la analiza microscopică

- Microscop Optic Metalografic — model OLYMPUS BX 60 M (Olympus Group, Shinjuku, Japan) (figura 3.22), echipat cu micrometre, ocular și diferite obiective (pentru măsurarea dimensiunii grăunților cristalini sau a incluziunilor metalice, respectiv nemetalice, magnitudine x100); Cameră foto digitală, model OLYMPUS U-CMAD-2, plasată pe ocular;
- Microscop Stereoscopic pentru examinarea suprafețelor de rupere — model NAMICON MZ630T (NAMICON Otopeni, România) (figura 3.23); Cameră foto digitală, model OPTIKA, plasată pe ocular.

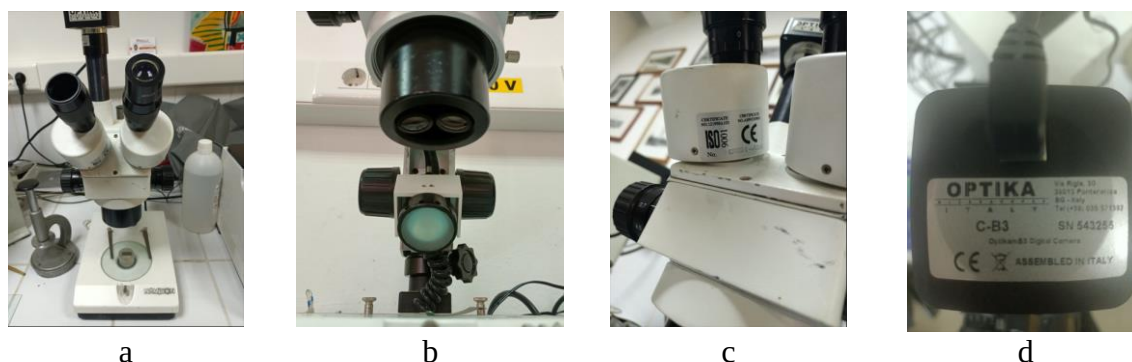
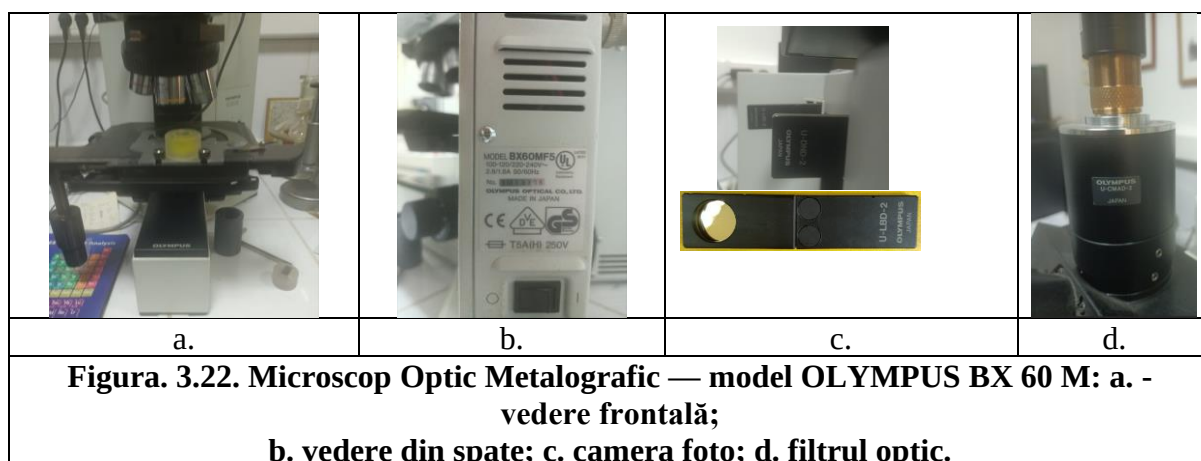


Figura. 3.23. Microscop Stereoscopic: a. vedere de sus; b. vedere de jos; c. vedere din spate; d. camera foto digitală

Fotografiile prezentate mai jos, în figurile de la 3.24 la 3.29, reprezintă fotografii realizate pe materialul de bază, care nu a fost expus la hidrogen.



Figura. 3.24. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x100

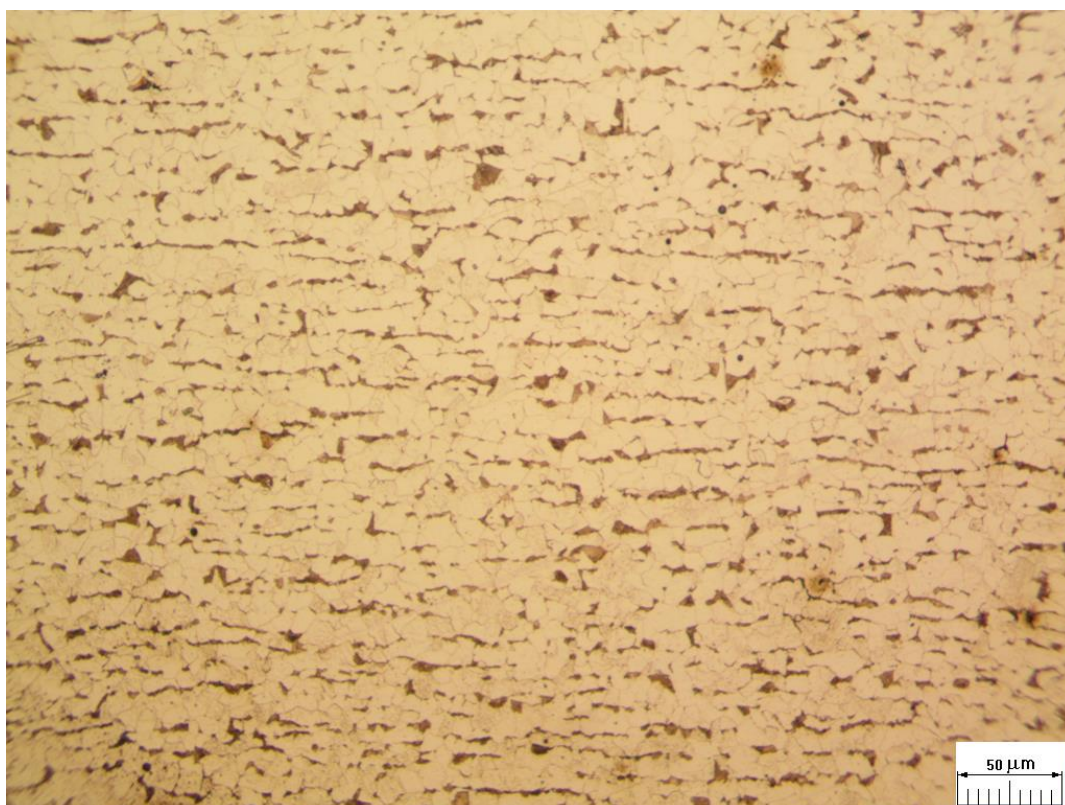


Figura. 3.25. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x200

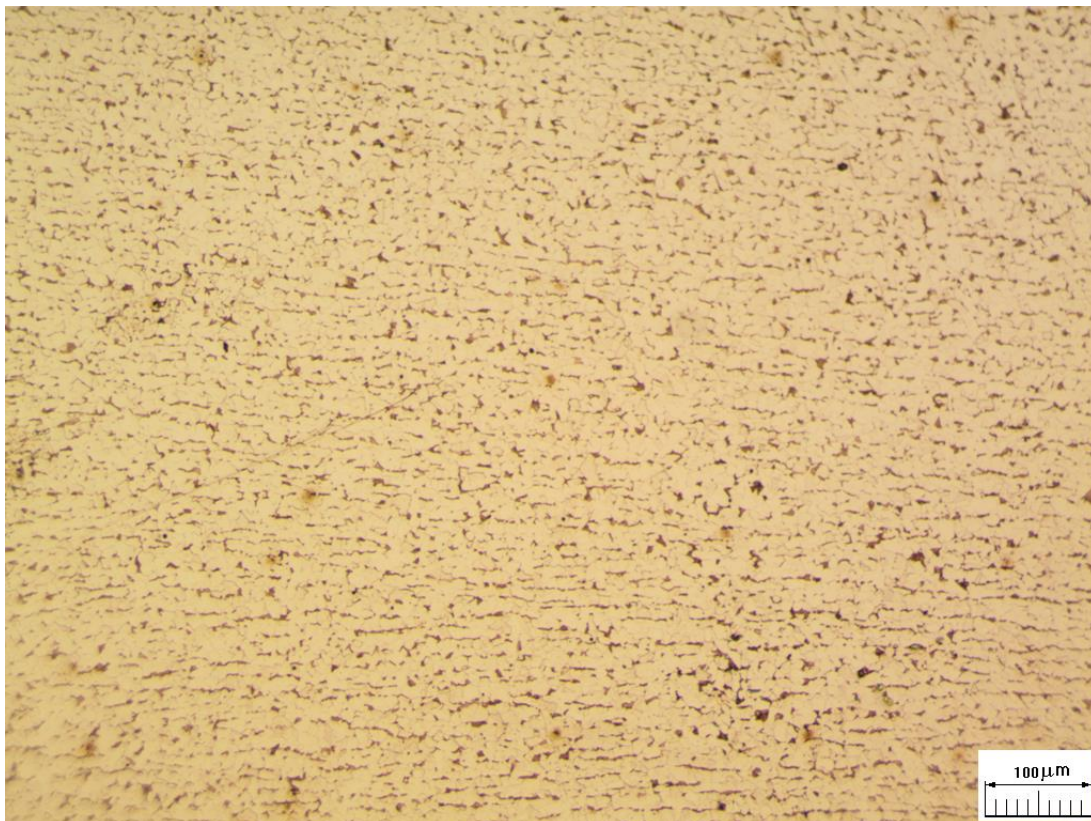


Figura. 3.26. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x100

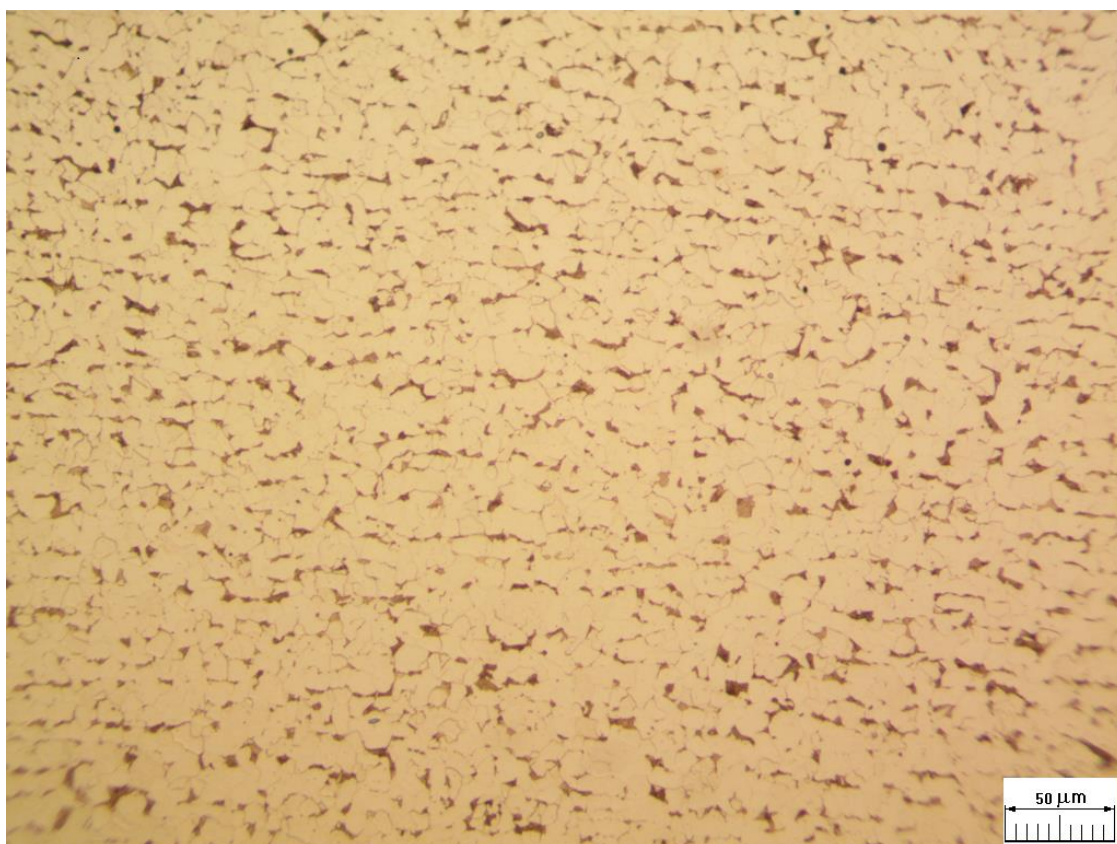


Figura. 3.27. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x200



Figura. 3.28. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x100

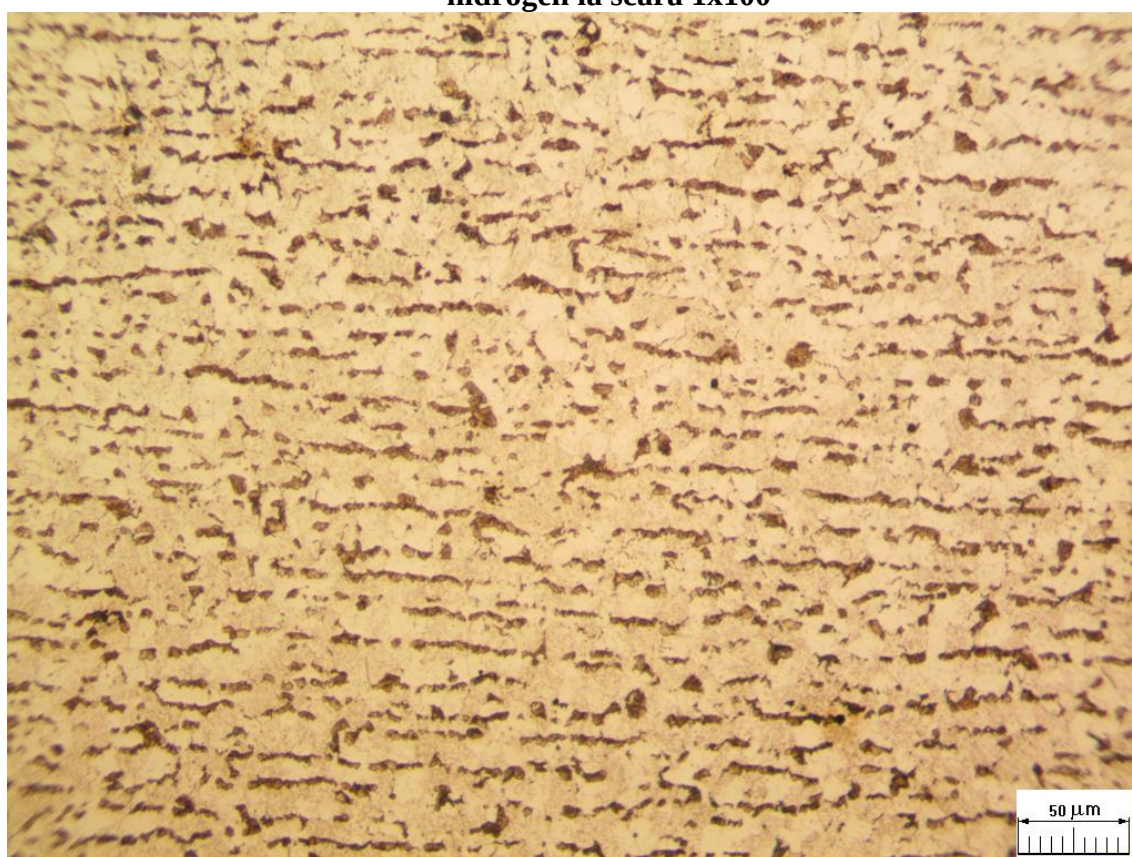


Figura. 3.29. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei nesupuse la hidrogen la scara 1x200

În figurile 3.30-3.32 sunt prezentate fotografiile făcute cu microscopul pe eșantioane expuse la hidrogen timp de 36 luni.

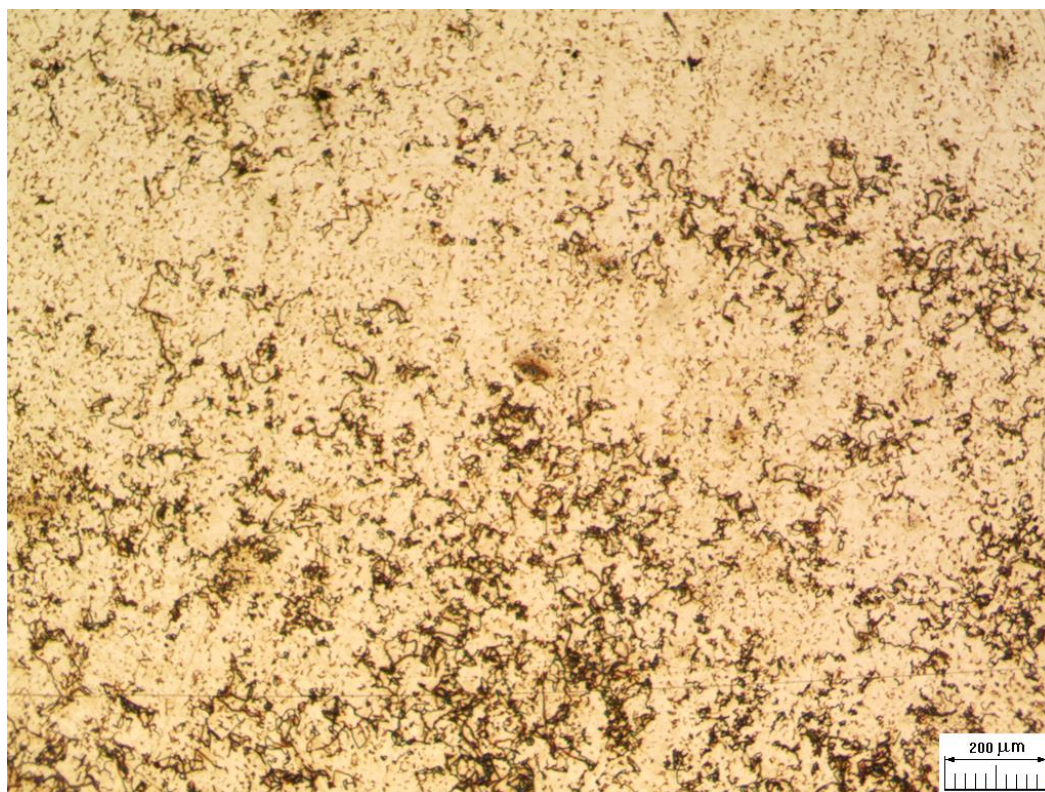


Figura. 3.30. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei P1 supuse la hidrogen la scara 1x50

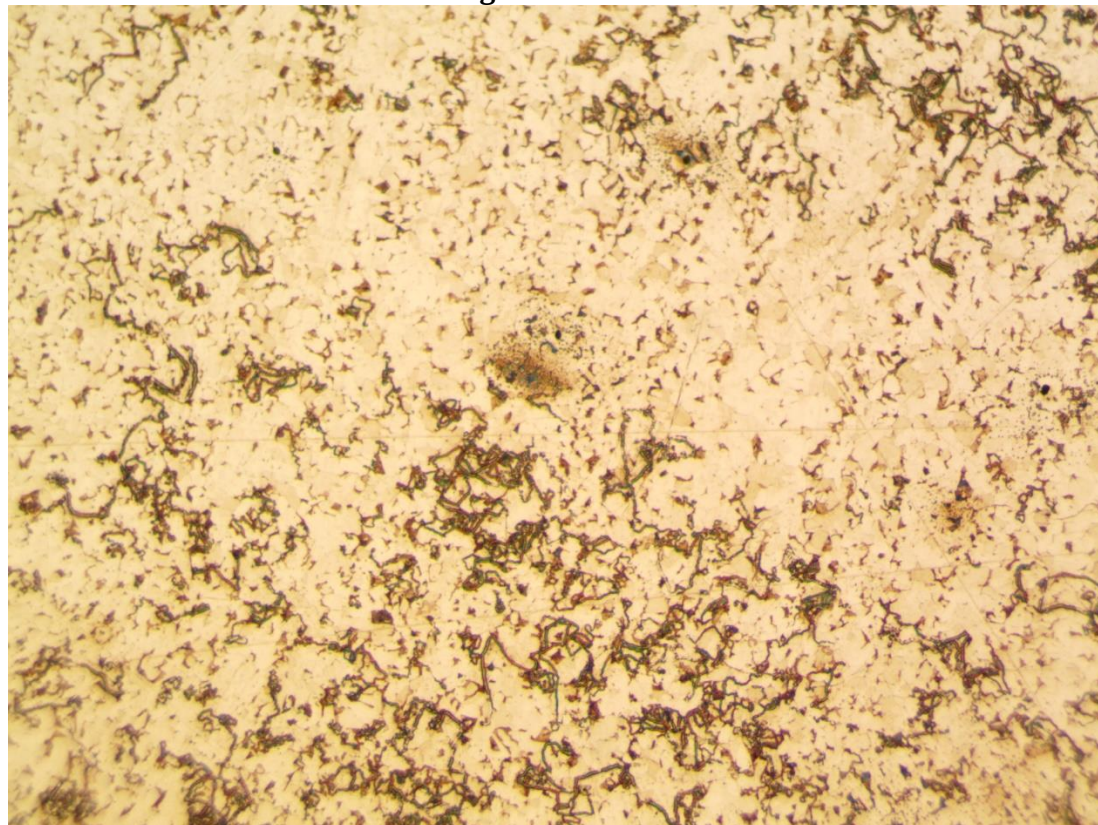


Figura. 3.31. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei P1 supuse la hidrogen la scara 1x100

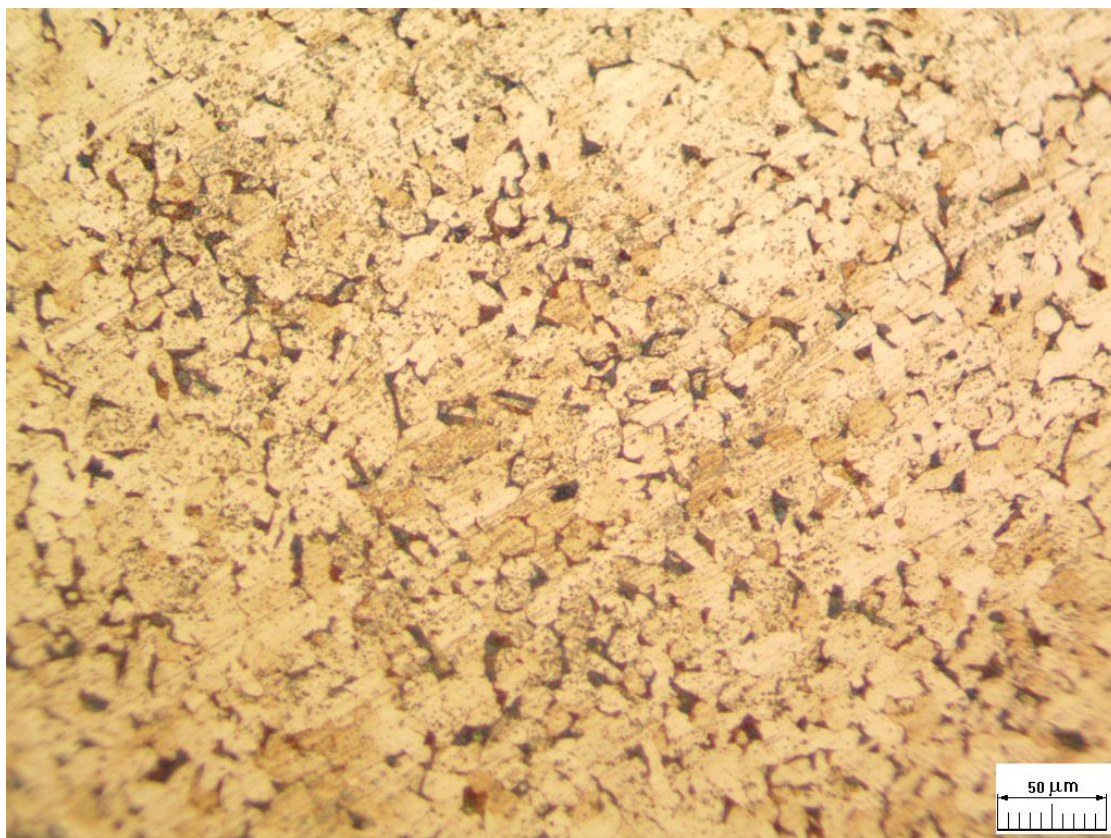


Figura. 3.32. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei P1 supuse la hidrogen la scara 1x200

În figurile 3.33-3.34 sunt prezentate fotografiile făcute cu microscopul pe eșantioane expuse la hidrogen timp de 38 luni.

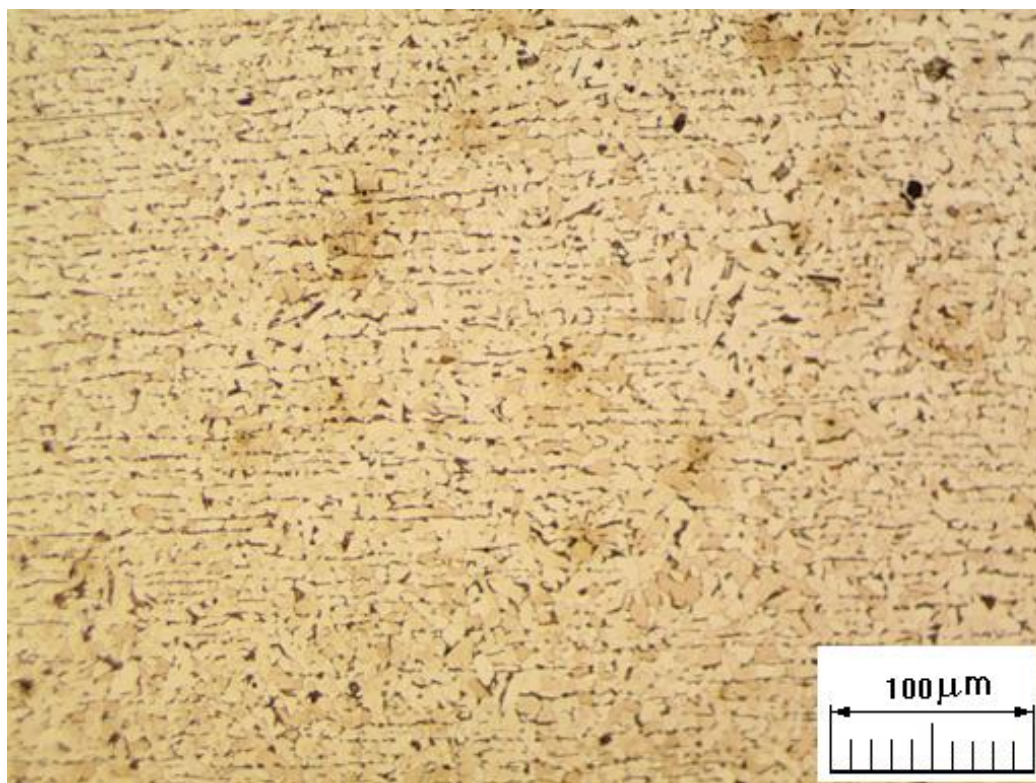


Figura. 3.33. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei P10 supuse la hidrogen la scara 1x100



Figura. 3.34. Fotografierea prin microscopul metalografic a probei P10 supuse la hidrogen la scara 1x200

3.4. Concluzii

În cadrul acestui capitol, am investigat comportamentul oțelului P235GH în prezența hidrogenului la presiuni de 6 bari. Testele experimentale și analiza literaturii de specialitate au condus la concluzia că oțelul P235GH nu a prezentat fragilizare semnificativă în condițiile de testare aplicate. Concluziile specifice sunt următoarele:

1. Rezultatele Experimentale:

- După expunerea timp la hidrogen la o presiune de 6 bari, nu s-au observat fisuri sau deteriorări mecanice evidente în oțelul P235GH. Testele mecanice, inclusiv cele de tracțiune și impact, au indicat că proprietățile de rezistență și ductilitate au rămas în limitele specifice materialului.

2. Susținerea din Literatură:

- Studiul realizat de Bauer et al. (2020) a arătat că, în condiții de presiune ridicată a hidrogenului, oțelurile de carbon au absorbit hidrogen într-o cantitate redusă, fără a provoca fragilizare sub sarcini constante [73].
- Zhou et al. (2024) au descoperit că prezența anumitor impurități gazoase, cum ar fi oxigenul, poate inhiba efectele negative ale hidrogenului, reducând riscul de fragilizare a oțelului [74].

3. Proprietățile mecanice excelente și rezistența la temperaturi ridicate ale oțelului P235GH, descrise în specificațiile standard (EN 10028-2, EN 10216-2), sugerează o capacitate bună de a rezista în medii de presiune și temperatură ridicată fără a suferi deteriorări semnificative
4. Explicații Teoretice:
 - Conform revizuirii comprehensive a lui Somerday și Sofronis (2014), oțelurile utilizate în aplicații energetice pot avea variabilitate mare în comportament în funcție de condițiile precise de expunere la hidrogen, iar în anumite medii, pot manifesta o rezistență bună la fragilizare .
5. Importanța Mediului:
 - Mediul gazos joacă un rol crucial în determinarea comportamentului oțelului în prezența hidrogenului. Impuritățile din gazul de hidrogen, cum ar fi oxigenul, pot modera efectele negative ale hidrogenului, contribuind la menținerea proprietăților mecanice ale oțelului.

Recomandări pentru lucrări viitoare

Pentru a confirma și extinde aceste concluzii, se recomandă:

- Studii suplimentare pentru a investiga efectele pe termen lung și în diferite condiții de mediu asupra oțelului P235GH .
- Testarea în condiții variabile de presiune și temperatură pentru a determina limitele de operare sigură a acestui material.
- Analize microstructurale detaliate pentru a înțelege mai bine mecanismele interne care contribuie la rezistența la fragilizare.

În concluzie, rezultatele obținute din experimentele efectuate pe oțelul P235GH și susținute de literatura de specialitate sugerează că acest material prezintă o rezistență semnificativă la fragilizare în prezența hidrogenului la presiuni de 6 bari. Aceasta demonstrează potențialul utilizării oțelului P235GH în aplicații de transport al hidrogenului, subliniind importanța controlului impurităților din mediul gazos și a monitorizării continue a proprietăților mecanice.

Această concluzie oferă o bază solidă pentru utilizarea practică a oțelului P235GH în infrastructura energetică, contribuind la dezvoltarea tehnologiilor sigure și eficiente pentru transportul hidrogenului.

CAPITOLUI IV

Modelarea difuziei hidrogenului în metale

4.1. Aspecte tehnice ale difuziei prin modelare matematică

Conform studiilor făcute de către T. Hageman & E. Martínez-Pañeda :[75], pătrunderea hidrogenului într-o fisură este un proces complex care implică mai multe fenomene fizico-chimice. Hidrogenul molecular (H_2) poate disocia în atomi de hidrogen (H) și poate pătrunde în fisuri și defecte din material prin difuzie.

Fragilitatea hidrogenului este o problemă importantă care afectează metalele expuse la medii precum apa de mare sau apa de ploaie. Datorită acestui contact cu electroliții, hidrogenul este produs la interfața metal-electrolit, care, la rândul său, difuzează în interiorul metalului, unde poate duce la schimbări în rezistența materialului. Deoarece reacțiile de la suprafață dictează cantitatea de hidrogen disponibil, este important nu doar să capturăm difuzia de hidrogen în interiorul metalului, ci și să simulăm sau să aproximăm interfața metal-electrolit. Modelul utilizat în (Hageman și Martínez-Pañeda, 2022)[75] și prezentat aici permite simularea difuziei de hidrogen în interiorul metalului, inclusiv condițiile de contur relevante, în cadrul COMSOL Multiphysics. Este implementat ca modul constructor de fizică, permițându-i să fie integrat și adăugat cu ușurință în modele existente sau noi fără a fi nevoie să modificăm manual ecuațiile.

4.2. Difuzia hidrogenului în metale. Studii de caz sau experimente.

4.2.1 Domeniul de modelare

Adăugarea fizicii difuziei hidrogenului (HydrogenDiffusion) la un model existent sau crearea unui model nou folosind această interfață inițializează două caracteristici de domeniu: un material elastic liniar și un model de difuzie. Primul este un material elastic liniar standard COMSOL și permite adăugarea tuturor celorlalte fizici care sunt aplicabile materialului elastic liniar (cum ar fi deteriorarea, plasticitatea, etc.). Acest lucru adaugă grade de libertate pentru deplasări (u) și rezolvă echilibrul static al momentului:

$$\nabla \cdot \sigma(u) = 0(1) \quad (4)$$

Pentru ca acest model să funcționeze, proprietățile materialelor trebuie stabilite pentru domeniu în fila materialelor pentru modulul Young, raportul Poisson și densitatea (nu este utilizată în model, dar generează o eroare dacă nu este setată). Modelul de difuzie adaugă grade de libertate pentru concentrația de hidrogen în siturile rețelei, C_L , și implementează difuzia hidrogenului într-un metal prin:

$$\left(1 + \sum_i \frac{N_T^i/N_L e^{E_b^i/RT}}{(1 + C_L/N_L e^{E_b^i/RT})^2}\right) \dot{C}_L + \nabla \cdot (-D_L \nabla C_L) + \nabla \cdot \left(\frac{D_L C_L \bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma_H\right) = 0 \quad (5)$$

utilizând cantitatea de situri ale rețelei N_L , situri de captură N_T cu energia de legare E_b , coeficientul de difuzie în rețea D_L , volumul molar parțial al hidrogenului V_H și temperatura de referință T_{ref} . Toate aceste proprietăți pot fi setate direct în caracteristica de domeniu a *Difuziei*. De asemenea, se integrează automat cu modelul elastic liniar pentru a obține gradientele de tensiune hidrostatică, $\nabla \sigma_H$.

4.2.2 Modele de margine

Pe lângă domeniile de modelare descrise mai sus, fișierul modulului implementează și condiții de limită legate de difuzia hidrogenului. Aceste condiții de limită pot fi adăugate când caracteristica de domeniu a *Difuziei* este prezentă.

4.2.3 Concentrație și Fără Flux

Aceste două caracteristici de limită implementează condițiile de limită standard pentru concentrație prescrisă și fără flux de hidrogen. Condiția de limită fără flux necesită doar selectarea limitelor aplicabile (implicit, toate limitele care nu au alte condiții de limită), în timp ce concentrația prescrisă necesită setarea lui C_0 la concentrația prescrisă în rețeaua de limite.

4.2.4 Electrolit

Cum am specificat în capitolul 3 hidrogenul pur nu creează friabilitate conform ISO/FDIS 17081/2014 anexa 1 oferă exemple de condiții de testare adecvate pentru măsurarea difuzivității hidrogenului și captarea acestuia în volumul materialului pentru sisteme de aliaje pentru care există date și experiență de testare fiabile. Oțeluri carbon, carbon-mangan și oțeluri slab aliate

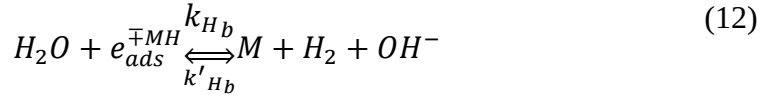
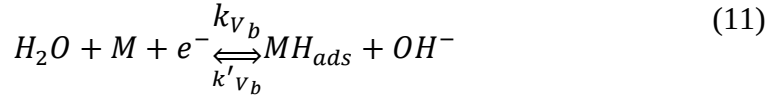
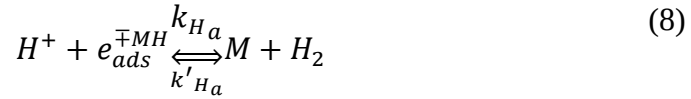
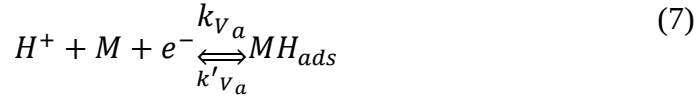
Se recomandă utilizarea unei soluții de 0,1 mol/l până la 1 mol/l NaOH ca mediu în celula de oxidare, cu potențialul electrodului setat la + 300 mV față de SCE (Electrod Saturat cu Calomel).

Acoperirea suprafeței de încărcare cu paladiu înainte de încărcarea catodică în 0,1 mol/l NaOH poate minimiza variațiile condițiilor de suprafață în timpul tranzientului de permeație și poate produce tranzenți repetabili, cu condiția ca grosimea eșantionului să fie adecvată.

Această caracteristică de limită implementează conservarea masei la interfața metal-electrolit, adăugând un grad de libertate pentru acoperirea suprafeței θ . Acest grad de libertate este reglementat prin bilanțul masic interfațial:

$$N_{ads} \dot{\theta}_{ads} - (v_{v_a} - v'_{v_a}) + (v_{H_a} - v'_{H_a}) + 2(v_T - v'_T) + (v_A - v'_A) - (v_{V_b} - v) + (v_{H_b} - v'_{H_b}) = 0 \quad (6)$$

unde N_{ads} este concentrația de situri de absorbție de suprafață, iar v este vitezele de reacție de suprafață. Reacțiile incluse prin acest model de limită sunt:



cu vitezele lor de reacție înainte și înapoi date de:

$$v_{Va} = k_{Va}C_H + (1 - \theta_{ads})e^{-\alpha_{Va}\frac{\eta F}{RT}} \quad v'_{Va} = k'_{Va}\theta_{ads}e^{(1-\alpha_{Va})\frac{\eta F}{RT}} \quad (13)$$

$$v_{Ha} = k_{Ha}C_H + \theta_{ads}e^{-\alpha_{Ha}\frac{\eta F}{RT}} \quad v'_{Ha} = k'_{Ha}(1 - \theta_{ads})p_{H_2}e^{(1-\alpha_{Ha})\frac{\eta F}{RT}} \quad (14)$$

$$v_T = k_T\theta_{ads}^2 \quad v'_T = k'_T(1 - \theta_{ads})^2p_{H_2} \quad (15)$$

$$v_A = k_A(N_L - C_L)\theta_{ads} \quad v'_A = k'_AC_L(1 - \theta_{ads}) \quad (16)$$

$$v_{Vb} = k_{Vb}(1 - \theta_{ads})e^{-\alpha_{Vb}\frac{\eta F}{RT}} \quad v'_{Vb} = k'_{Vb}C_{OH} - \theta_{ads}e^{(1-\alpha_{Vb})\frac{\eta F}{RT}} \quad (17)$$

$$v_{Hb} = k_{Hb}\theta_{ads}e^{-\alpha_{Hb}\frac{\eta F}{RT}} \quad v'_{Hb} = k'_{Hb}(1 - \theta_{ads})p_{H_2}C_{OH} - e^{(1-\alpha_{Hb})\frac{\eta F}{RT}} \quad (18)$$

Aceste viteze de reacție sunt accesibile în COMSOL pentru post-procesare prin *hyd. Ra*, *hyd. Rar* pentru vitezele de reacție înainte și înapoi pentru *vVa*, *hyd. Rb*, *hyd. Rbr* pentru reacția *vHa*, etc. Pentru ca această caracteristică de limită să funcționeze, constantele de viteză ale reacției *k* și *α* trebuie definite în cadrul caracteristicii electrolit. În plus, este necesară setarea concentrațiilor ionilor pentru concentrațiile de H^+ și OH^- , și prescrierea supraapotențialului electric. Acești ultimi trei parametri pot fi setați la gradele de libertate ale domeniilor învecinate pentru a conecta acest model la modulul COMSOL – implementat Distribuția Curentului Terțiar, modulul Nernst-Planck.

4.2.5 Condiții la limită

Condițiile la limită aproximează influxul de hidrogen pe baza condițiilor de mediu cunoscute. Având potențialul metalului Em , potențialul electrolitului φ și pH-ul local, hidrogenul

Domeniu utilizat pentru cazurile exemplificate influx este dat de:

$$\tilde{J}_1 = \left(1 - \frac{C_L}{\frac{k_A}{k_T}(N_L - C_L) + C_L}\right) \left(k_{Va} C_{H^+}^{-\alpha_{Va} \frac{(Em - E_{eq} - \varphi)F}{RT}} + k_{Vb} e^{-\alpha_{Vb} \frac{(Em - E_{eq} - \varphi)F}{RT}}\right) - \frac{C_L}{\frac{k_A}{k_T}(N_L - C_L) + C_L} \left(k_{Ha} C_{H^+}^{-\alpha_{Ha} \frac{(Em - E_{eq} - \varphi)F}{RT}} + k_{Hb} e^{-\alpha_{Hb} \frac{(Em - E_{eq} - \varphi)F}{RT}} + 2k_T \frac{C_L}{\frac{k_A}{k_T}(N_L - C_L) + C_L}\right) \quad (19)$$

Această aproximare presupune un echilibru între acoperirea suprafeței și concentrația de hidrogen în rețea, și prin urmare nu necesită tratarea acoperirii suprafeței ca un grad de libertate independent.

4.2.6 Estimarea limitei

Această caracteristică oferă o estimare aproximativă a influxului de hidrogen bazată pe condițiile de mediu. Se presupune că acoperirea suprafeței este mică și neglijează toate reacțiile, cu excepția celor mai dominante. Acest lucru oferă influxul de hidrogen astfel:

$$\tilde{J}_2 = (k_{Va} 10^{-pH+3} + k_{Vb}) e^{-\alpha \frac{(Em - \varphi)F}{RT}} \quad (20)$$

care necesită definirea constantelor de reacție înainte k_{Va} și k_{Vb} în cadrul caracteristicii de limită, și necesită cunoașterea pH-ului ambiental și a potențialului electrolitului.

4.3 Difuzia hidrogenului în metale

Difuzia determinată de stres poate fi inclusă prin intermediul subcaracteristicii Fluxului Extern. Un studiu parametric este folosit pentru a evalua soluția cu și fără fluxul suplimentar datorat gradientilor de tensiune hidrostatică.

Fragilizarea prin hidrogen se referă la degradarea ductilității metalului cauzată de absorbția hidrogenului. Metalul devine mai fragil și, astfel, fisurile pot începe să apară la niveluri mai scăzute de stres. Este important să se estimeze concentrația de hidrogen și viteza cu care acesta difuzează în metal pentru a prevedea și a evita formarea și propagarea fisurilor. Acest model arată cum să simuleze captarea și difuzia hidrogenului într-o probă metalică cu creștătură. Folosește interfața de transport în solide pentru a modela atât difuzia determinată de concentrație, cât și pe cea determinată de stres într-un solid. Se folosește ecuația bilanțului de masă pentru a studia difuzia, luând în considerare concentrația, fluxul molar și termenii sursă.

Conform sursei citate[50], hidrogenul poate exista atât în matricea metalică interstițială, cât și în „capcanele” specifice. Difuzia hidrogenului în matricea interstițială este analizată prin

rescrierea ecuației bilanțului de masă, luând în considerare tipurile diferite de capcane și relațiile dintre concentrațiile din capcane și rețeaua interstițială.

Mecanismul de difuzie al hidrogenului în metal este influențat atât de gradientul de concentrație, conform Legii lui Fick, cât și de gradientul de stres. În acest proces, coeficientul de difuzie a rețelei, volumul molar parțial al hidrogenului și stresul hidrostatic sunt factori cheie. Electrolitul și reacțiile chimice nu sunt modelate explicit în acest caz; în schimb, se utilizează o aproximare a fluxului bazată pe pH și potențialul electrolitului.

Coeficientul de difuzie al hidrogenului (D) poate fi calculat folosind a doua lege a lui Fick:

$$D = \frac{M}{2 \cdot t \cdot A \cdot J} \quad (21)$$

Unde:

- M este masa molară a hidrogenului (g/mol),
- t este grosimea probei (cm),
- A este aria probei (cm²),
- J este densitatea curentului de permeabilitate în stare stabilă (A/cm²).

Relația dintre presiune și concentrație pentru gaze poate fi descrisă prin legea lui Henry și legea gazelor ideale. Aceste legi explică modul în care presiunea și concentrația (sau densitatea) unui gaz sunt interconectate.

1. **Legea lui Henry:** Legea lui Henry afirmă că la o temperatură constantă, concentrația unui gaz dizolvat într-un lichid este direct proporțională cu presiunea parțială a gazului deasupra lichidului.

$$C = k_H \cdot P \quad (22)$$

unde:

- C este concentrația gazului în soluție.
- k_H este constanta lui Henry, specifică pentru fiecare gaz-solvent.
- P este presiunea parțială a gazului.

Legea gazelor ideale este dată de ecuația:

$$PV=nRT \quad (23)$$

unde:

- P este presiunea gazului.
- V este volumul gazului.
- n este numărul de moli de gaz.
- R este constanta universală a gazelor.

- T este temperatura absolută.

Dacă exprimăm numărul de moli n în funcție de concentrație C (unde $C=n/V$), ecuația devine:

$$P = CRT \quad (24)$$

unde C este concentrația molară a gazului (numărul de moli per unitate de volum).

Astfel, presiunea unui gaz ideal este direct proporțională cu concentrația sa molară și cu temperatura. La o temperatură constantă, presiunea este direct proporțională cu concentrația gazului:

$$P \propto CP \quad (25)$$

Aceste relații sunt esențiale pentru înțelegerea comportamentului gazelor în diferite condiții și sunt utilizate în model.

Geometria modelului constă într-o parte metalică cu un defect inițial așa cum este prezentat în figura 45:

- **Material Elastic Liniar:** Proprietăți necesare - modulul lui Young, coeficientul Poisson și densitatea.
- **Modelul de Difuzie:** Adaugă grade de libertate pentru concentrația hidrogenului în siturile de rețea (CL) și implementează difuzia hidrogenului în metal, integrând gradientele de stres hidrostatic.

Modele de Frontieră:

- **Concentrație și Flux Zero:** Condiții standard de frontieră pentru difuzia hidrogenului.
- **Electrolit:** Conservarea masei la interfața metal-electrolit, incluzând echilibrul masei interfaciale și reacțiile electrochimice (Volmer, Heyrovsky, Tafel, și Absorbția).
- **Aproximare și Estimare:** Fluxul de hidrogen bazat pe condițiile de mediu, cu reacții simplificate pentru estimări rapide.

Geometria modelului constă într-o parte metalică cu un defect inițial așa cum este prezentat în figura 4.2.

Dimensiunea piesei din oțel P235GH (cu proprietățile prezentate în capitolul III) este $L = 2.9$ mm, iar defectul are o lățime de $h_d = 0,1$ mm și se extinde pe $l_d = 2.47$ mm (considerat 85% din grosimea probei). [76,77,78,79,80]

Electrolitul se află pe partea stângă a părții metalice, iar un aflux de hidrogen este atribuit pe granița unde solidul este în contact cu acesta. Defectul inițial este, de asemenea, umplut cu electrolit. Solidul este constrâns pe marginile inferioare și drepte cu o condiție de

limită de tip rolă. O deplasare prescrisă de 0,05 mm este aplicată pe limita superioară pentru a produce o stare de stres și a studia efectul său asupra difuziei hidrogenului.

Deși nu este luat în considerare în acest exemplu, simetria despre planul XZ prin defect ar putea fi exploatată pentru a reduce dimensiunea computațională. Difuzia hidrogenului este studiată folosind ecuația bilanțului de masă,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \Gamma + G \quad (26)$$

unde c este concentrația (unitatea SI: mol/m³), Γ este fluxul molar, iar G este un termen sursă.

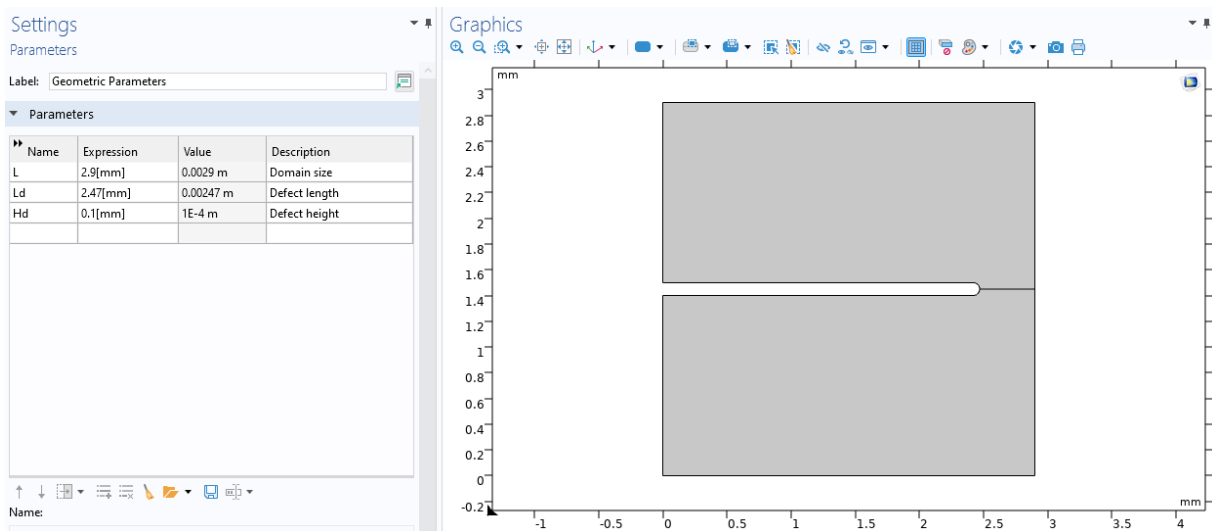


Figura 4.2. Datele modelului

Conform [50], hidrogenul poate fi prezent atât în rețeaua metalică interstițială, cât și în capcane.

$$c = c_i + \sum_i c_{t,i} \quad (27)$$

Pentru a studia difuzia hidrogenului în rețeaua interstițială, ecuația bilanțului de masă este rescrisă după cum urmează,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla \cdot \Gamma + G + \left(\frac{\partial c_{t,1}}{\partial t} + \frac{\partial c_{t,2}}{\partial t} \right) \quad (28)$$

unde sunt considerate doar două tipuri de capcane. O relație între concentrația în capcană și cea în rețea poate fi găsită presupunând o ocupare scăzută a rețelei, vezi [75] pentru detalii. Atât

gradientul de concentrație (legea lui Fick), cât și gradientul de stres impulsionează difuzia hidrogenului în metal,

$$\Gamma = -D\nabla c_1 + \frac{DC_1\Omega_H}{RT} * \nabla \sigma_h \quad (29)$$

unde D este coeficientul de difuzie a rețelei, Ω_H este volumul molar parțial al hidrogenului, iar $\sigma_h = \frac{1}{3}\text{tr}(\sigma)$ este stresul hidrostatic. Electrolitul și reacțiile chimice din acesta nu sunt modelate explicit - în schimb, se folosește o relație de aproximare pentru flux ca funcție de pH și de potențialul electrolitului, V_e sunt folosiți[75],

$$j = -\Gamma * N = (1 - \theta)(k_{va}c_H \exp(-\alpha_{va}\eta) + k_{vb} \exp(-\alpha_{vb}\eta)) - \theta (k_{ha}c_H \exp(-\alpha_{ha}\eta) + k_{hb} \exp(-\alpha_{hb}\eta) + 2k_T\theta) \quad (30)$$

Unde:

$$\eta = \frac{(V_m - V_{cq} - V_c)F}{RT} \quad (31)$$

$$\theta = \frac{C_1}{\frac{k_a}{k_{ar}}(N - c_1) + c_1} \quad (32)$$

$$c_H = 10^{-\text{pH}+3} \quad (33)$$

Parametrii electrolitului utilizați în expresia fluxului sunt inspirați din [50] și raportați în tabelul 4.1..

Tabelul 4.1: Parametrii modelului

PARAMETRU	VALOARE
Coeficient de difuzie (D)	2E-9 m ² /s
Potențial metalic (V _m)	-0,5 V
Potențial de echilibru (V _{eq})	0 V
Potențial electrolit (V _e)	-0,025 V
Volum molar parțial al hidrogenului (Ω_H)	2E-6 m ³ /mol

PARAMETRU	VALOARE
Temperatură (T)	293.15 K
Coeficient de reacție Volmer înainte, acid (α_{va})	0.48
Coeficient de reacție Volmer înainte, bază (α_{vb})	0.48
Coeficient de reacție Heyrovsky înainte, acid (α_{ha})	0.33
Coeficient de reacție Heyrovsky înainte, bază (α_{hb})	0.33
Rată de reacție înainte Volmer, acid (k_{va})	1E-4 m/s
Rată de reacție înainte Volmer, bază (k_{vb})	1E-8mol/ m ² s
Rată de reacție înainte Heyrovsky, acid (k_{ha})	1E-10 m/s
Rată de reacție înainte Heyrovsky, bază (k_{hb})	9E-10mol/ m ² s
Rată de reacție înainte Tafel (k_T)	1E-6mol/ m ² s
Rată de reacție de absorbție înainte (k_a)	1E5 m/s
Rată de reacție de absorbție înapoi (k_{ar})	9E9 m/s
Concentrația site-urilor în reticul (N)	1e6 mol/ m ³
Concentrația capcanei 1 (n_{t1})	2 mol/ m ³
Concentrația capcanei 2 (n_{t2}) 1	1mol/ m ³
PH	13

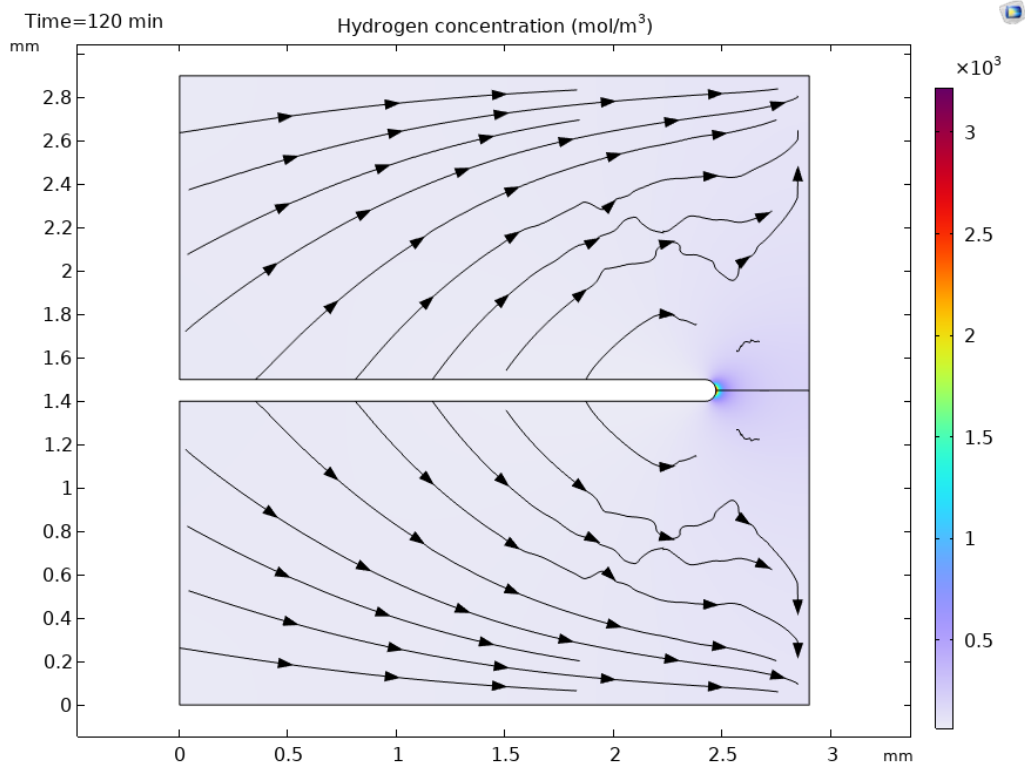


Figura 4.3. Prezintă concentrația și direcția fluxului de hidrogen, după 120 minute

Concentrația este mai mare la colțul ascuțit al crăpăturii datorită suprafeței mai mari expuse

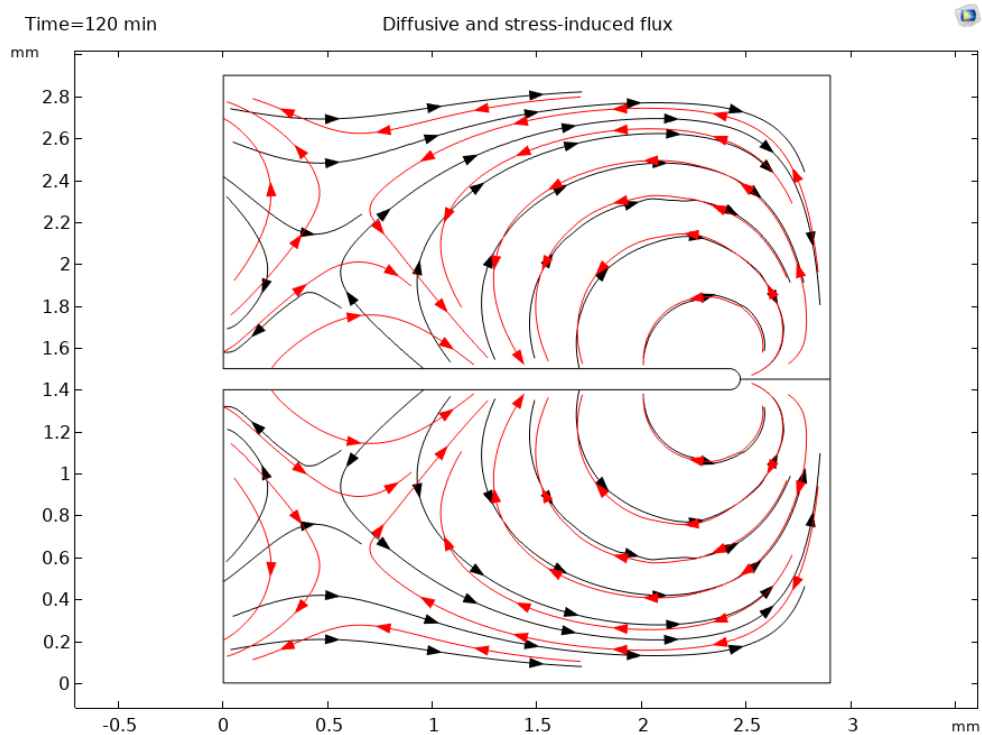


Figura 4.4, a) Arată direcția fluxului pentru contribuția determinată de concentrație (roșu) și contribuția determinată de stres (negru) la fluxul total, după 120 minute

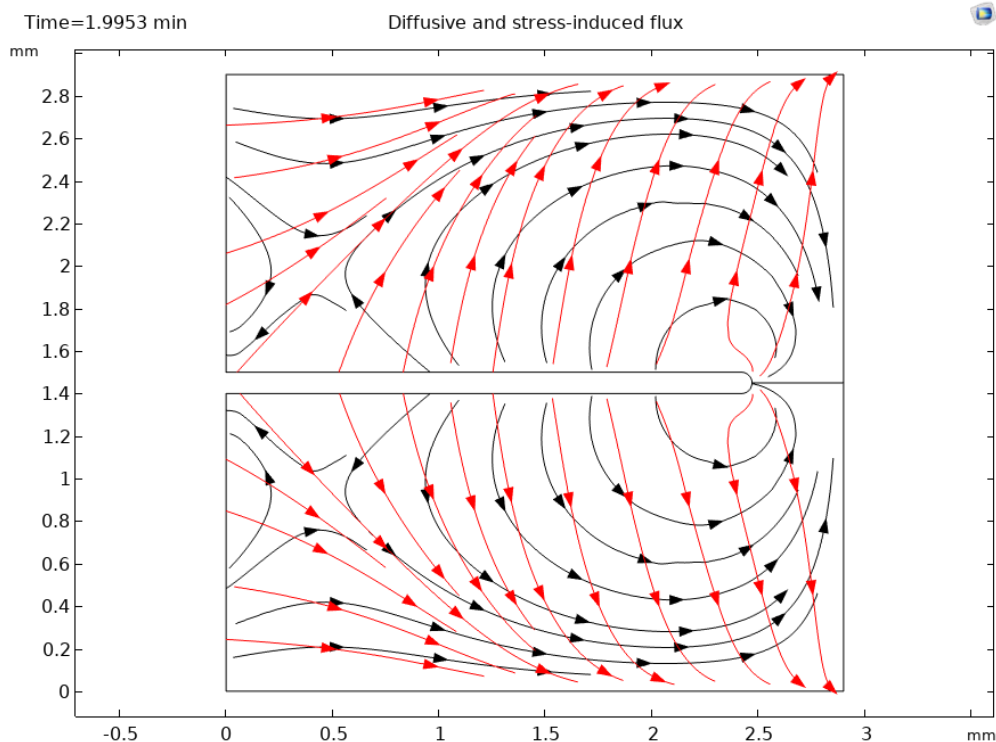


Figura 4.4, b) Arată direcția fluxului pentru contribuția determinată de concentrație (roșu) și contribuția determinată de stres (negru) la fluxul total, după 120 ore

Efectul stresului asupra absorbției hidrogenului poate fi observat în figura 4.5. Figura 4.5. compară evoluția în timp a concentrației de hidrogen la vârful defectului cu și fără contribuția stresului la flux. Fluxul indus de stres crește absorbția de hidrogen.

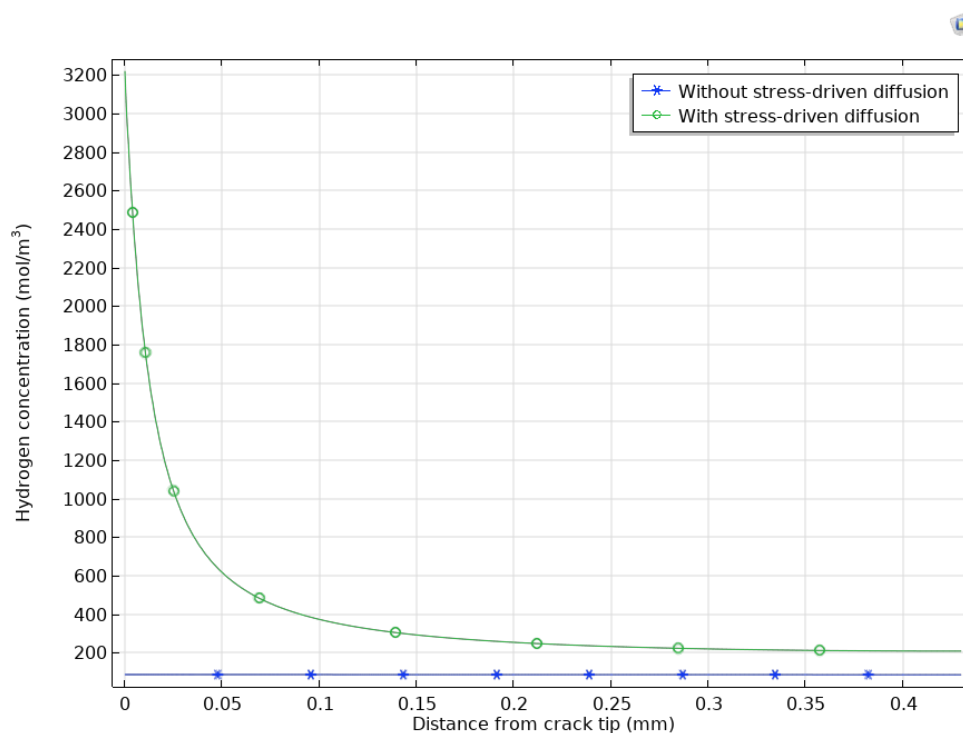


Figura 4.5. a) Figura compară evoluția în timp a concentrației de hidrogen la vârful defectului cu și fără contribuția stresului la flux, după 120 minute

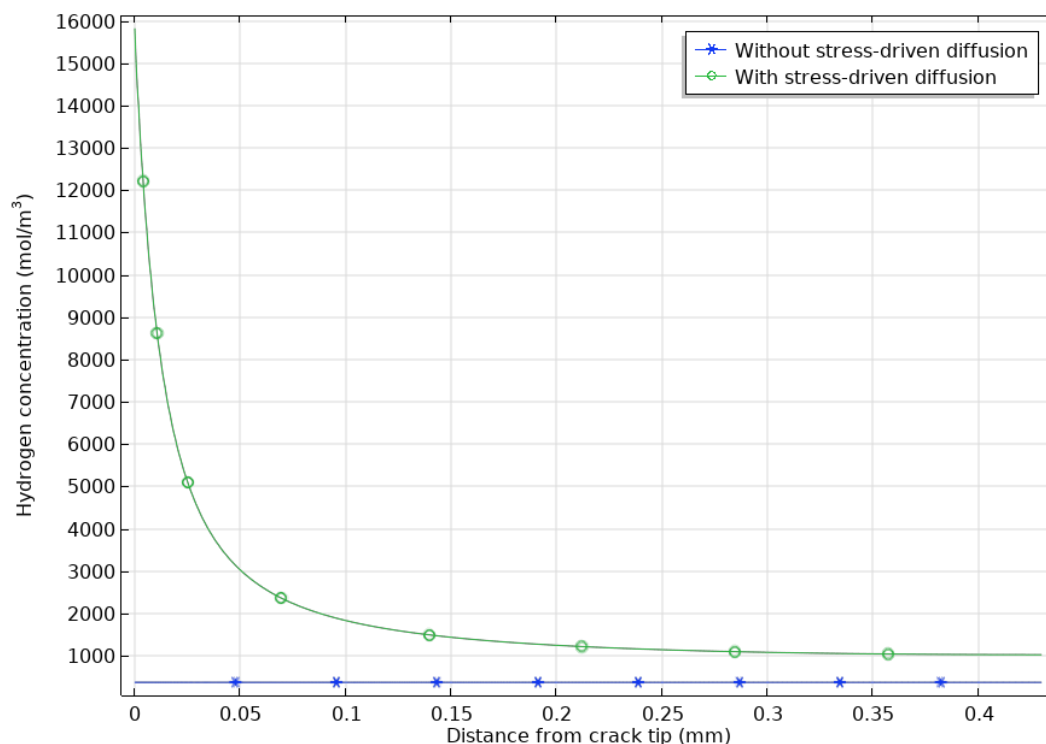


Figura 4.5. b) Figura compară evoluția în timp a concentrației de hidrogen la vârful defectului cu și fără contribuția stresului la flux, după 120 ore

Concentrația de hidrogen în partea metalică de-a lungul liniei centrale este prezentată în figura 4.6 pentru ambele cazuri.

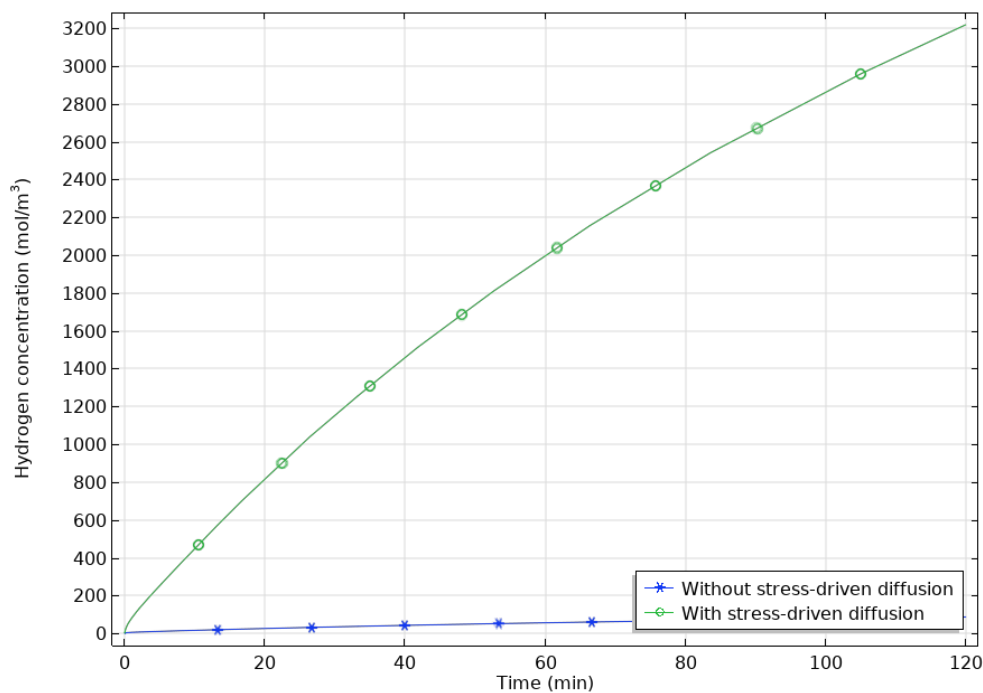


Figura 4.6. a) Concentrația de hidrogen în partea metalică de-a lungul liniei centrale cu și fără contribuția stresului la flux, după 120 minute

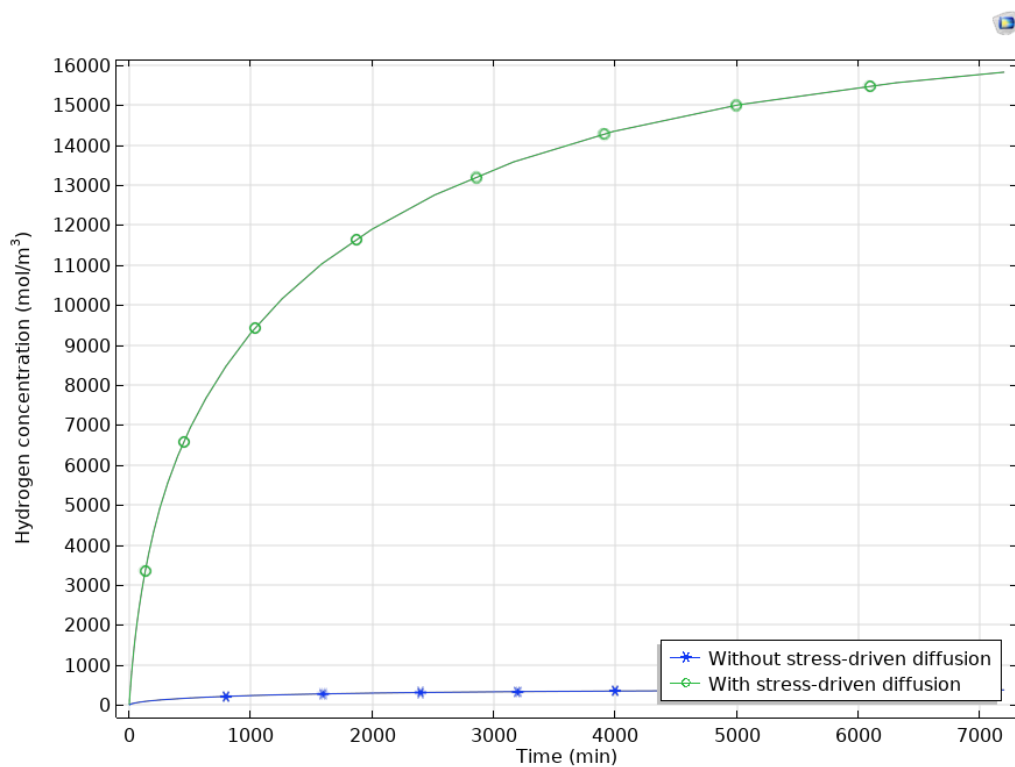


Figura 4.6. b) Concentrația de hidrogen în partea metalică de-a lungul liniei centrale cu și fără contribuția stresului la flux, după 120 ore

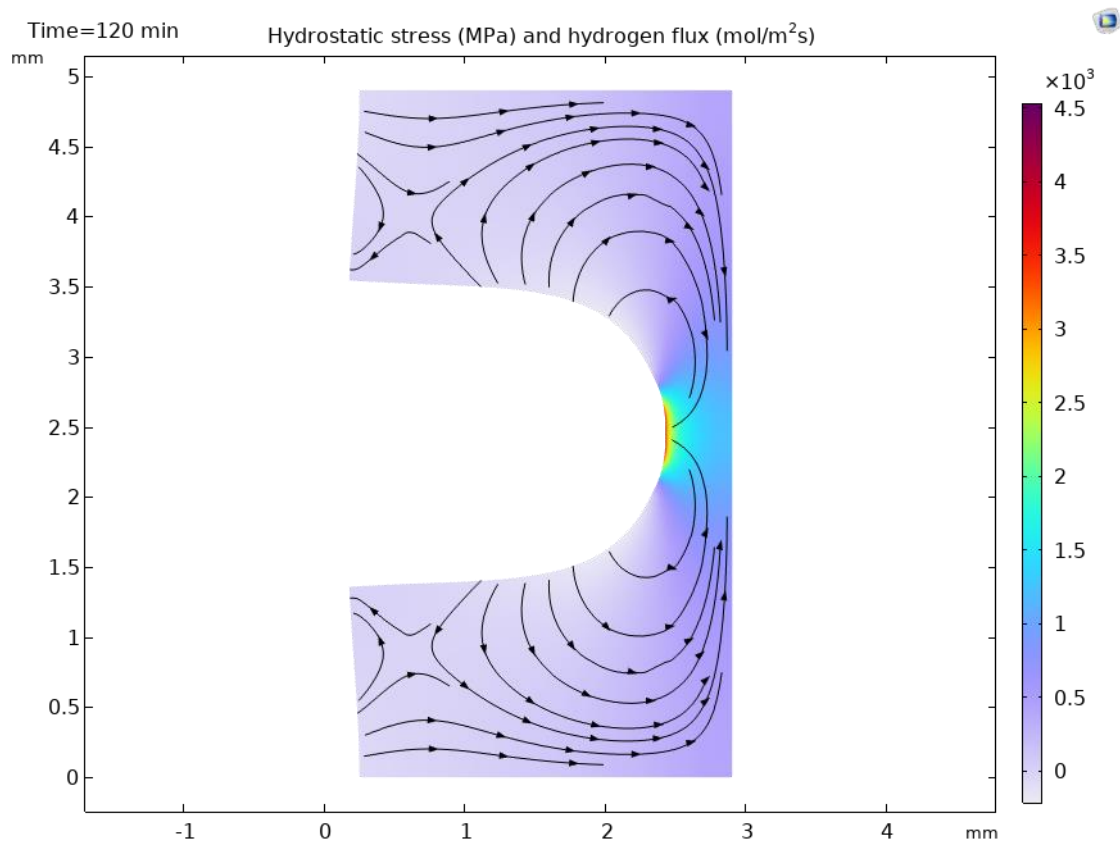


Figura 4.7. Prezintă efectul stresul hidrostatic.

Există o concentrare de stres la vârful fisurii, care amplifică adsorbția hidrogenului.

Dacă înlocuim concentrația cu presiunea gazului avem :

Ecuția de Difuzie a Hidrogenului

Ecuția de difuzie a hidrogenului în metal este:

$$\left(1 + \sum_i \frac{N_i^T}{N_L} \frac{e^{\frac{E_i^b}{RT}}}{\left(1 + \frac{C_L}{N_L} e^{\frac{E_L^b}{RT}} \right)^2} \right) \dot{C}_L + \nabla \cdot (-D_L \nabla C_L) + \nabla \cdot \left(\frac{D_L C_L V_H}{RT} \nabla \sigma_H \right) = 0 \quad (34)$$

Înlocuind C_L cu $\frac{P_L}{RT}$, obținem:

$$\left(1 + \sum_i \frac{N_i^T}{N_L} \frac{e^{\frac{E_i^b}{RT}}}{\left(1 + \frac{P_L}{N_L RT} e^{\frac{E_L^b}{RT}} \right)^2} \right) \frac{\dot{P}_L}{RT} + \nabla \cdot \left(-D_L \nabla \left(\frac{P_L}{RT} \right) \right) + \nabla \cdot \left(\frac{D_L \left(\frac{P_L}{RT} \right) V_H}{RT} \nabla \sigma_H \right) = 0 \quad (35)$$

Simplificând această ecuație, obținem:

$$\left(\frac{1}{RT} + \sum_i \frac{N_i^T e^{\frac{E_i^b}{RT}}}{N_L (RT)^2 \left(1 + \frac{P_L}{N_L RT} e^{\frac{E_L^b}{RT}} \right)^2} \right) \dot{P}_L + \nabla \cdot \left(\frac{-D_L}{RT} \nabla P_L \right) + \nabla \cdot \left(\frac{D_L P_L V_H}{(RT)^2} \nabla \sigma_H \right) = 0 \quad (36)$$

Condiții de Frontieră

1. Concentrație Prescrisă:

$$C_0 \rightarrow \frac{P_0}{RT} \quad (37)$$

2. Flux Zero:

$$\nabla C \cdot \hat{n} = 0 \rightarrow \nabla \left(\frac{P}{RT} \right) \cdot \hat{n} = 0 \quad (38)$$

3. Interfața Electroliților

- Echilibrul masei interfaciale:

$$\begin{aligned} N_{ads} \dot{\theta}_{ads} - (v_{Va} - v'_{Va}) + (v_{Ha} - v'_{Ha}) + 2(v_T - v'T) \\ + (v_A - v'A) - (v_{Vb} - v'_{Vb}) \\ + (v_{Hb} - v'Hb) = 0 \end{aligned} \quad (39)$$

4.4. Concluzii

Am prezentat un model COMSOL care permite simularea difuziei hidrogenului în metale având la bază [75]. Acest modul implementează:

- Transportul hidrogenului în metale, condus de stres și difuzie
- Condiții de frontieră de tip flux nul și concentrație prescrisă de hidrogen
- Condiții de frontieră pentru a obține o estimare grosieră și o aproximare rezonabilă a hidrogenului care pătrunde în metal
- Implementarea reacțiilor Volmer, Tafel, Hydrovsky și de absorbție, ținând cont de schimbările concentrației de suprafață în timp

S-a constatat că fisurarea hidrogenului în metale apare ca urmare a difuziei hidrogenului atomic în structura metalului, unde se combină și formează molecule de hidrogen molecular, creând presiune internă și dezvoltând fisurarea.

Fenomenul este influențat de factori precum temperatura, presiunea externă, concentrația de hidrogen care după cum se observă din figurile de mai sus crește odată cu trecerea timpului și proprietățile materialului metalic.

Fisurarea indusă de hidrogen reduce semnificativ durabilitatea și rezistența mecanică a metalelor, ceea ce poate duce la defecte structurale critice în aplicații industriale.

Metalele expuse la medii cu hidrogen trebuie evaluate atent pentru a preveni riscurile asociate cu fisurarea.

Cantitatea de hidrogen absorbit în metale este un factor cheie în predicțiile fragilizării prin hidrogen, însă cuantificarea acestuia rămâne o provocare. Am prezentat un model electro-chemo-mecanic generalizat care permite cuantificarea absorbției de hidrogen pentru orice alegere a mediului și geometriei defectului. Modelul combină simularea transportului ionic într-un electrolit cu difuzia hidrogenului într-un metal deformabil care conține capcane microstructurale.

CAPITOLUL V

Implicații, Riscuri și Beneficii în utilizarea hidrogenului

5.1. Implicațiile economice ale conversiei

Conversia conductelor de gaz pentru a permite utilizarea amestecurilor de gaz natural cu hidrogen reprezintă o tranziție esențială în direcția unei economii mai curate și mai durabile. Această schimbare tehnologică are implicații semnificative în domenii precum infrastructura energetică, economia globală și sustenabilitatea mediului. În acest context, este crucial să evaluăm cu atenție aceste implicații pentru a înțelege mai bine beneficiile, provocările și oportunitățile asociate acestei tranziții.

5.2. Impactul asupra durabilității și mediului

Utilizarea hidrogenului în locul sau împreună cu gazul metan poate avea un impact semnificativ asupra durabilității mediului în multiple domenii, de la reducerea emisiilor de carbon până la gestionarea resurselor naturale și a biodiversității. În cele ce urmează, voi explora aceste aspecte și implicațiile lor în detaliu, cu accent pe mediul înconjurător.

5.3. Analiza de risc și securitate

În era în care preocupările legate de schimbările climatice și reducerea emisiilor de carbon sunt din ce în ce mai pronunțate, utilizarea hidrogenului ca sursă de energie alternativă devine din ce în ce mai atractivă. Cu toate acestea, o tranziție către această tehnologie nu este lipsită de riscuri, iar unul dintre cele mai importante aspecte de luat în considerare este analiza de risc asociată utilizării hidrogenului, fie în combinație cu gazele naturale, fie în mod independent.

5.3.1. Proprietățile Combustibile ale Hidrogenului și Riscul de Explozie utilizatorilor.

5.4. Concluzii și Recomandări

În concluzie, utilizarea hidrogenului în locul sau împreună cu gazele naturale pentru încălzirea locuințelor poate aduce beneficii semnificative din punct de vedere al reducerii emisiilor de carbon și a dependenței de combustibili fosili. Cu toate acestea, această tranziție trebuie gestionată cu atenție și trebuie luate în considerare toate aspectele relevante pentru a asigura siguranța și protecția utilizatorilor și a mediului înconjurător.

Această analiză evidențiază importanța unei abordări integrate și colaborative în gestionarea riscurilor asociate utilizării hidrogenului și gazelor naturale și subliniază necesitatea unei reglementări adecvate și a aplicării unor standarde stricte pentru asigurarea siguranței și protecției utilizatorilor și a mediului înconjurător.

5.5. Beneficiile pe termen lung

Utilizarea hidrogenului sau a amestecului de gaze naturale cu hidrogen prezintă numeroase beneficii pe termen lung, atât din punct de vedere economic, social, cât și al mediului înconjurător. Iată o analiză detaliată a acestor beneficii:

- 5.4.1. Reducerea Emisiilor de Carbon
- 5.4.2. Diversificarea Surselor de Energie
- 5.4.3. Creșterea Eficienței Energetice
- 5.4.4. Stimularea Inovării și Dezvoltării Tehnologice
- 5.4.5. Creșterea Locurilor de Muncă și a Creșterii Economice
- 5.4.6. Reducerea Vulnerabilității la Schimbările Climatice
- 5.4.7. Conservarea Resurselor Naturale și a Biodiversității
- 5.4.8. Promovarea Dezvoltării Durabile și a Economiei Circulare
- 5.4.9. Îmbunătățirea Calității Aerului și a Sănătății Umane
- 5.4.10. Contribuția la Obiectivele de Dezvoltare Durabilă

CAPITOLUL VI

Concluzii, contribuții originale, valorificarea rezultatelor cercetării și perspective de continuare a cercetării

6.2. Contribuții originale

În cadrul studiului, contribuțiile originale constau în realizarea unui set de experimente și analize detaliate asupra unui material specific, și anume conductele din oțel P235 GH, utilizate în distribuția de gaze naturale. Aceste conducte, având un diametru de $\phi 2''$, au fost supuse unui proces riguros de eșantionare și testare pentru a evalua influența hidrogenului asupra proprietăților lor mecanice și structurale.

Pentru a efectua aceste experimente, au fost prelevate eșantioane din conductele menționate, iar din acestea au fost fabricate epruvete specifice. Aceste epruvete au fost destinate unor teste mecanice și analize microstructurale. Materialul de bază, oțelul P235 GH, este cunoscut pentru utilizarea sa în fabricarea echipamentelor care operează la temperaturi și presiuni ridicate, fiind un oțel carbon de calitate superioară.

Epruvetele din conducta expusă la hidrogen la presiunea de 6 bari. Această expunere este critică deoarece hidrogenul, deși benefic în multe aplicații, poate induce fenomene de fragilizare în oțeluri, afectând astfel integritatea structurală și proprietățile mecanice ale materialului.

Pentru a evalua impactul hidrogenului asupra oțelului P235 GH, epruvetele au fost supuse unor teste de reziliență. Reziliența unui material reprezintă capacitatea acestuia de a absorbi energie în timpul deformării plastice și este un indicator important al durabilității și siguranței în exploatare. Testele de reziliență au permis măsurarea energiei absorbite de epruvete până la rupere, comparând astfel comportamentul materialului supus și nesupus hidrogenului.

O altă componentă esențială a studiului a fost analiza compoziției chimice a oțelului P235 GH. Prin determinarea procentului de elemente precum carbon, mangan, siliciu, fosfor, sulf și altele, s-a putut evalua conformitatea materialului cu standardele specificate și s-au putut corela proprietățile mecanice obținute cu compoziția chimică.

Un pas crucial în analiza efectelor hidrogenului asupra oțelului a fost examinarea structurală folosind microscopul metalografic OLYMPUS BX 60. Acest tip de microscop permite o observație detaliată a microstructurii materialului, evidențiind modificările structurale cauzate de expunerea la hidrogen. Comparând starea structurală a oțelului supus hidrogenului cu cea a oțelului nesupus, s-au putut identifica fenomene precum crăpături intergranulare, modificări ale fazelor microstructurale și alte defecte induse de hidrogen.

Aceste contribuții oferă o înțelegere detaliată și fundamentată a comportamentului oțelului P235 GH în condiții de expunere la hidrogen, având implicații semnificative pentru siguranța și eficiența în utilizarea acestui material în diverse aplicații industriale.

În urma acestor analize și teste riguroase, s-a observat că hidrogenul biatomic, la presiunea de 6 bari, nu a creat fragilitate în oțelul P235 GH. Rezultatele obținute arată că, în condițiile experimentale date, oțelul P235 GH și-a menținut proprietățile mecanice și structurale, fără a suferi modificări semnificative care să conducă la fragilizare. Aceasta implică faptul că acest tip de oțel poate fi utilizat în medii cu hidrogen, la presiuni similare, fără riscul major de deteriorare a integrității structurale.

Aceste contribuții oferă o înțelegere detaliată și fundamentată a comportamentului oțelului P235 GH în condiții de expunere la hidrogen, având implicații semnificative pentru siguranța și eficiența în utilizarea acestui material în diverse aplicații industriale.

Testele experimentale și analiza literaturii de specialitate au condus la concluzia că oțelul P235GH nu a prezentat fragilizare semnificativă în condițiile de testare aplicate. Concluziile specifice sunt următoarele:

- Rezultatele Experimentale:
 - După expunerea timp la hidrogen la o presiune de 6 bari, nu s-au observat fisuri sau deteriorări mecanice evidente în oțelul P235GH . Testele mecanice, inclusiv cele de tracțiune și impact, au indicat că proprietățile de rezistență și ductilitate au rămas în limitele specifice materialului.
- Susținerea din Literatură:
 - Studiul realizat de Bauer et al. (2020) a arătat că, în condiții de presiune ridicată a hidrogenului, oțelurile de carbon au absorbit hidrogen într-o cantitate redusă, fără a provoca fragilizare sub sarcini constante [73] .
 - Zhou et al. (2024) au descoperit că prezența anumitor impurități gazoase, cum ar fi oxigenul, poate inhiba efectele negative ale hidrogenului, reducând riscul de fragilizare a oțelului[74]
- Proprietățile mecanice excelente și rezistența la temperaturi ridicate ale oțelului P235GH, descrise în specificațiile standard (EN 10028-2, EN 10216-2), sugerează o capacitate bună de a rezista în medii de presiune și temperatură ridicată fără a suferi deteriorări semnificative
- Explicații Teoretice:
 - Conform revizuirii comprehensive a lui Somerday și Sofronis (2014), oțelurile utilizate în aplicații energetice pot avea variabilitate mare în comportament în

funcție de condițiile precise de expunere la hidrogen, iar în anumite medii, pot manifesta o rezistență bună la fragilizare .

- Importanța Mediului:
 - Mediul gazos joacă un rol crucial în determinarea comportamentului oțelului în prezența hidrogenului. Impuritățile din gazul de hidrogen, cum ar fi oxigenul, pot modera efectele negative ale hidrogenului, contribuind la menținerea proprietăților mecanice ale oțelului.

Recomandări pentru lucrări viitoare

Pentru a confirma și extinde aceste concluzii, se recomandă:

- Studii suplimentare pentru a investiga efectele pe termen lung și în diferite condiții de mediu asupra oțelului P235GH .
- Testarea în condiții variabile de presiune și temperatură pentru a determina limitele de operare sigură a acestui material.
- Analize microstructurale detaliate pentru a înțelege mai bine mecanismele interne care contribuie la rezistența la fragilizare.

În concluzie, rezultatele obținute din experimentele efectuate pe oțelul P235GH și susținute de literatura de specialitate sugerează că acest material prezintă o rezistență semnificativă la fragilizare în prezența hidrogenului la presiuni de 6 bari. Aceasta demonstrează potențialul utilizării oțelului P235GH în aplicații de transport al hidrogenului, subliniind importanța controlului impurităților din mediul gazos și a monitorizării continue a proprietăților mecanice.

Această concluzie oferă o bază solidă pentru utilizarea practică a oțelului P235GH în infrastructura energetică, contribuind la dezvoltarea tehnologiilor sigure și eficiente pentru transportul hidrogenului.

În urma analizelor și teste riguroase din capitolul III, s-a observat că hidrogenul biatomic, la presiunea de 6 bari, nu a creat fragilitate în oțelul P235 GH. Acest rezultat este în conformitate cu literatura de specialitate care sugerează că fragilizarea oțelului este cauzată în principal de hidrogenul monoatomic. Hidrogenul monoatomic, datorită dimensiunilor sale reduse, poate difuza în rețeaua cristalină a oțelului și poate induce fragilitate prin formarea de crăpături la nivel atomic. Pe de altă parte, hidrogenul biatomic (H_2) nu are aceeași capacitate de a penetra rețeaua cristalină și de a provoca aceleași tipuri de daune.

Având în vedere comportamentul favorabil al oțelului P235 GH în prezența hidrogenului biatomic, acest material a fost utilizat ca bază pentru modelarea detaliată prezentată în capitolul IV al tezei. Această modelare a fost realizată într-o soluție apoasă, capabilă să degaje hidrogen monoatomic. În această situație, hidrogenul monoatomic, spre

deosebire de hidrogenul biatomic, are potențialul de a crea fragilitate în oțeluri datorită capacității sale de difuzie în rețeaua cristalină și de formare a crăpăturilor.

Pentru a analiza difuzia hidrogenului prin oțelul P235 GH, precum și impactul asupra unei fisuri existente, s-a utilizat programul COMSLO. Acest program permite simularea proceselor de difuzie și evaluarea comportamentului materialului sub influența hidrogenului monoatomic. Analiza realizată cu COMSLO a vizat două aspecte esențiale:

Difuzia hidrogenului prin metal: S-a modelat procesul prin care hidrogenul monoatomic pătrunde și se difuzează în matricea oțelului. Această difuzie poate conduce la fragilizare prin formarea de crăpături intergranulare și alte defecte structurale.

Difuzia hidrogenului printr-o fisură existentă: S-a investigat modul în care hidrogenul se acumulează și se difuzează în jurul unei fisuri preexistente în material. Acumularea de hidrogen în zonele de tensiune ridicată, cum ar fi marginile fisurilor, poate accelera procesul de fragilizare și creșterea crăpăturilor.

Rezultatele obținute din aceste simulări au furnizat o înțelegere aprofundată a mecanismelor prin care hidrogenul monoatomic poate induce fragilitate în oțelul P235 GH, oferind astfel informații valoroase pentru prevenirea și controlul acestui fenomen în aplicațiile industriale.

Astfel fragilizarea hidrogenului este un fenomen bine cunoscut care afectează un număr mare de materiale de înaltă performanță. Cu toate acestea, până în prezent, nu este clar care este mecanismul care predomină. În plus, deși există dovezi considerabile din unele experimente, cercetătorii nu sunt de acord asupra mecanismelor fundamentale care cauzează fragilizarea. Modelul propus anterior de fisurare pot apărea în comun în unele cazuri și depind de material, microstructura sa, mediu, temperatură, rata de deformare aplicată sau factorul de intensitate a tensiunii, ceea ce poate duce la diferențe în modurile de fractură. În plus, în funcție de abordarea experimentală, rezultatele pot diferi și pot fi clasificate ca unul sau alt mecanism.

Din acest motiv, este crucial să avem metodologii experimentale cu parametri bine definiți și rezultate fiabile.

Modelarea și simularea fluxului de gaz reprezintă instrumente esențiale în studiul și optimizarea transportului hidrogenului prin conducte. Prin utilizarea unor modele matematice și simulări computerizate adecvate, se pot evalua eficiența și siguranța operațiunilor de transport, precum și identifica soluții pentru optimizarea procesului. Integrarea datelor experimentale și consultarea literaturii de specialitate sunt cruciale pentru dezvoltarea și validarea modelelor de simulare, contribuind la avansarea cunoștințelor în domeniul transportului hidrogenului.[81,82,83,84]

Analiza compoziției gazului este o componentă esențială în evaluarea și monitorizarea transportului hidrogenului prin conducte. Utilizând tehnici analitice precum cromatografia gazului și spectrometria de masă, se pot determina concentrațiile de hidrogen și impuritățile prezente în fluxul de gaz, contribuind la asigurarea siguranței și eficienței operațiunilor de transport.

Transportul hidrogenului prezintă numeroase provocări care necesită soluții inovatoare și cercetări aprofundate. Printre acestea se numără adaptarea infrastructurii existente, asigurarea siguranței, prevenirea fragilizării materialelor, gestionarea oboselii și detectarea eficientă a scurgerilor. Deoarece hidrogenul și metanul nu au miros distinct, detectarea scurgerilor devine o sarcină dificilă și esențială.

Adaptarea infrastructurii actuale pentru utilizarea hidrogenului adaugă un nivel considerabil de complexitate și costuri suplimentare. Densitatea energetică mai mică a hidrogenului comparativ cu alți combustibili necesită cerințe de compresie mai stricte. Infrastructura existentă, concepută inițial pentru transportul gazelor naturale, trebuie modificată pentru a face față caracteristicilor specifice ale hidrogenului, ceea ce implică investiții semnificative în modernizare și întreținere [85]

Hidrogenul posedă caracteristici unice care contribuie la riscuri suplimentare în transport. Acestea includ un punct de fierbere scăzut, densitate scăzută, energie scăzută de aprindere, o gamă largă de inflamabilitate și viteză mare de ardere comparativ cu combustibili convenționali. Aceste proprietăți pot genera pericole majore, cum ar fi explozii și incendii, care necesită măsuri de siguranță stricte și tehnologii avansate pentru prevenire și control.[86] Hidrogenul are proprietăți diferite față de gazul natural, inclusiv o densitate energetică mai mică și o tendință mai mare de a se scurge din sisteme. Adaptările necesare includ măsuri de siguranță sporite, detectoare de scurgeri și sisteme de protecție împotriva incendiilor.

Educația și formarea personalului în manipularea și utilizarea hidrogenului sunt esențiale pentru a asigura o tranziție sigură.

Cedarea oțelului de înaltă rezistență din cauza expunerii la hidrogen monoatomic subliniază necesitatea unei înțelegeri mai bune a mecanismelor de fragilizare. Cercetările trebuie să se concentreze pe suport experimental și simulări extinse pentru a dezvolta materiale și tehnologii care pot rezista acestor efecte. Fragilizarea hidrogenului afectează, de asemenea, rezistența la oboseală a materialelor, ceea ce impune ajustarea factorilor de proiectare și utilizarea unor instrumente specializate pentru evaluarea și prevenirea defectelor [85]

6.3. Perspective de continuare a cercetării

Reconversia rețelelor de gaz metan în rețele pentru amestecuri de hidrogen-metan prezintă o oportunitate unică pentru avansarea sustenabilității și reducerea dependenței de combustibili fosili, dar necesită o abordare complexă și bine coordonată pentru a depăși provocările tehnice, economice și sociale implicate.

În timp ce gazul metan continuă să joace un rol cheie în sistemul energetic actual, tranziția către utilizarea hidrogenului ca sursă de energie cu emisii reduse de carbon reprezintă o direcție strategică importantă pentru a atinge obiectivele de sustenabilitate și pentru a combate încălzirea globală. Această tranziție necesită investiții semnificative, inovație tehnologică și cooperare la nivelul politicilor și industriei

Producția de hidrogen verde reprezintă un pilon important al tranziției către o economie mai curată și mai sustenabilă, oferind o alternativă viabilă și ecologică la hidrogenul produs din surse neregenerabile de energie. Cu toate că există provocări tehnice și economice, perspectivele pentru hidrogenul verde sunt promițătoare, cu un interes crescând din partea guvernelor, industriei și a comunității științifice pentru dezvoltarea acestei tehnologii.

O evaluare atentă a avantajelor și dezavantajelor este esențială pentru a determina rolul acestor producții de hidrogen în viitorul mix energetic.

Deși conductele din oțel chiar dacă au demonstrat o rezistență adecvată la hidrogenul biatomic, vor fi necesare îmbunătățiri pentru a preveni fragilizarea și scurgerile.

Pentru a facilita adoptarea pe scară largă a hidrogenului în diverse sectoare, este crucial să se efectueze investigații detaliate asupra factorilor de siguranță și risc. Aceste cercetări trebuie să abordeze toate aspectele transportului hidrogenului, de la producție și stocare până la distribuție și utilizare finală. În plus, dezvoltarea de tehnologii de detectare a scurgerilor, materiale rezistente la fragilizare și metode de gestionare a oboselii sunt esențiale pentru a asigura siguranța și fiabilitatea infrastructurii de transport a hidrogenului.

Este necesară o cercetare continuă pentru a îmbunătăți tehnologiile de producție, stocare și transport ale hidrogenului. Proiectele pilot și studiile de caz sunt esențiale pentru a testa și optimiza soluțiile propuse.

Colaborarea între universități, institute de cercetare, industrie și autorități este crucială pentru a accelera progresul tehnologic și implementarea la scară largă.

În concluzie, conversia rețelelor de distribuție a gazelor naturale pentru utilizarea hidrogenului reprezintă o oportunitate majoră de tranziție către o economie cu emisii reduse de carbon, dar necesită o abordare integrată și coordonată pentru a depăși provocările tehnice, economice și sociale.

Abordarea provocărilor legate de transportul hidrogenului este esențială pentru a debloca potențialul acestui combustibil ca soluție de energie curată. Cercetările și investițiile în infrastructură, materiale și tehnologii de siguranță vor juca un rol crucial în tranziția către o economie cu emisii reduse de carbon. Astfel, hidrogenul poate deveni o componentă vitală în mixul energetic global, contribuind la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră și la promovarea durabilității energetice pe termen lung.

Conversia rețelelor de distribuție a gazelor naturale pentru utilizarea hidrogenului este tehnic posibilă. Multe componente ale infrastructurii existente, cum ar fi conductele și stațiile de reglare, pot fi adaptate sau înlocuite pentru a gestiona hidrogenul.

Costurile inițiale de conversie sunt semnificative, incluzând investiții în infrastructura necesară și modernizarea echipamentelor existente. Cu toate acestea, beneficiile pe termen lung, cum ar fi reducerea emisiilor de carbon și îmbunătățirea sustenabilității energetice, pot compensa aceste costuri.

Politicile guvernamentale și subvențiile sunt cruciale pentru a sprijini financiar tranziția și pentru a stimula investițiile în tehnologiile pe bază de hidrogen.

Utilizarea hidrogenului în rețelele de distribuție a gazelor naturale poate contribui semnificativ la reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Hidrogenul produs prin metode sustenabile, cum ar fi electroliza apei utilizând energie regenerabilă, are un impact minim asupra mediului.

Integrarea hidrogenului în mixul energetic ajută la diversificarea surselor de energie și la reducerea dependenței de combustibilii fosili.

Acceptarea publicului este un factor esențial pentru succesul conversiei. Campaniile de informare și educare pot ajuta la creșterea încrederii publicului în siguranța și beneficiile hidrogenului.

Transparența în comunicarea riscurilor și beneficiilor, împreună cu implicarea comunităților locale în deciziile legate de infrastructura de hidrogen, sunt esențiale pentru a asigura suportul social.

Concluzia ar fi că, utilizarea hidrogenului sau a amestecului de gaze naturale cu hidrogen prezintă numeroase beneficii pe termen lung, care acoperă domenii variate, de la mediu și sănătate până la economie și dezvoltare durabilă. Cu toate acestea, este important să se ia în considerare și provocările asociate cu această tranziție, cum ar fi costurile inițiale ridicate și necesitatea de a dezvolta infrastructura și tehnologiile necesare. Prin adoptarea unei abordări integrate și colaborative, care implică guvernele, sectorul privat și societatea civilă, este posibil să se maximizeze beneficiile și să se minimizeze riscurile asociate cu utilizarea

hidrogenului și a amestecului de gaze naturale cu acesta pentru satisfacerea nevoilor energetice viitoare.

6.5. Valorificarea rezultatelor obținute

Valorificarea rezultatelor obținute în cadrul programului de cercetare și care au stat la baza elaborării tezei de doctorat s-a făcut prin următoarele articole:

1. Ladislau Radermacher , Cristian Rădeanu, **Ludovic Călcîi** Analytical examination of deformational dynamics in above-ground pipelines compromised by corrosion under the influence of internal pressurization, Revista Minelor – Mining Revue ISSN-L 1220-2053 / ISSN 2247-8590 vol. 29, issue 4 / 2023, pp. 106-112, DOI: 10.2478/minrv-2023-0035.
2. Ladislau Radermacher, Cristian Rădeanu, **Ludovic Călcîi**, Behavior of corroded aboveground pipes subjected to internal pressure, Revista Minelor – Mining Revue ISSN-L 1220-2053 / ISSN 2247-8590 vol. 29, issue 3 / 2023, pp. 91-98, DOI: 10.2478/minrv-2023-0027.
3. **Călcîi Ludovic**, Radermacher Ladislau, Burlacu Andrei, Behavioral Analysis of High Density Polyethylene Gas Distribution Pipes Under Load, prezentat la Conferința Școlii Doctorale din Cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi,, din Iași.

BIBLIOGRAFIE

1. Ishaq, Haris, Dincer, Ibrahim, and Crawford, Curran. “A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities”. In: SI: Progress in Hydrogen Production, Storage and Distribution (Ahmadi) 47.62 (July 2022), pp. 26238–26264. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11. 149.
2. Faye, Omar, Szpunar, Jerzy, and Eduok, Ubong. “A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen”. en. In: International Journal of Hydrogen Energy 47.29 (Apr. 2022), pp. 13771– 13802. ISSN: 03603199. DOI: 10 . 1016 / j . ijhydene . 2022 . 02 . 112.
3. Yang, Christopher and Ogden, Joan. “Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode”. In: International Journal of Hydrogen Energy 32.2 (2007). Publisher: Elsevier, pp. 268–286. ISSN: 0360-3199.
4. Zwaan, B.C.C. van der, Schoots, K., Rivera-Tinoco, R., and Verbong, G.P.J. “The cost of pipelin.ing climate change mitigation: An overview of the economics of CH₄, CO₂ and H₂ transportation”. en. In: Applied Energy 88.11 (Nov. 2011), pp. 3821–3831. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.019.
5. Riemer, M., Schreiber, F., and Wachsmuth, J. Conversion of LNG Terminals for Liquid Hydrogen or Ammonia. Analysis of Technical Feasibility under Economic Considerations. Tech. rep. Karlsruhe: Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI., 2022.
6. European Commission. Key actions of the EU Hydrogen Strategy. en. URL: [https://energy . ec . europa . eu / topics / energy - systems - integration / hydrogen/key-actions-eu-hydrogen-strategy_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/energy-systems-integration/hydrogen/key-actions-eu-hydrogen-strategy_en)
7. Ogden, Joan, Jaffe, Amy Myers, Scheitrum, Daniel, McDonald, Zane, and Miller, Marshall. “Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: Insights from the literature”. In: Energy Policy 115 (Apr. 2018), pp. 317–329. ISSN: 0301-4215. DOI: 10.1016/j.enpol.2017.12.049.
8. Mikulicz-Radecki, Flora v., Giehl, Johannes, Grosse, Benjamin, Schöngart, Sarah, Rüdte, Daniel, Evers, Maximilian, and Müller-Kirchenbauer, Joachim. “Evaluation of hydrogen transportation networks - A case study on the German energy system”. In: Energy 278 (Sept. 2023), p. 127891. ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2023.127891.
9. Cerniauskas, Simonas, Jose Chavez Junco, Antonio, Grube, Thomas, Robinius, Martin, and Stolten, Detlef. “Options of natural gas pipeline reassignment for hydrogen: Cost assessment for a Germany case study”. en. In: International Journal of Hydrogen Energy 45.21 (Apr. 2020), pp. 12095–12107. ISSN: 03603199. DOI: 10 . 1016 / j . ijhydene . 2020 . 02 . 121.

10. Krieg, Dennis . Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. ger. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt 144. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2012. ISBN: 978-3-89336-800-6.
11. Council, Hydrogen and Company, McKinsey &. Hydrogen Insights - A perspective on hydrogen investment market development and cost competitiveness. Tech. rep. 2021.
12. Rossum, Rik van, Jaro, Jena, La Guardia, Gemma, Wang, Anthony, Luis, Kühnen, and Overgaag, Martijn. European Hydrogen Backbone. Tech. rep. Amber Grid, Bulgartransgaz, Conexus, CREOS, DESFA, Elering, Enagás, Energinet, Eustream, FGSZ, FluxSwiss, Fluxys Belgium, Gas Connect Austria, Gasgrid Finland, Gassco, Gasunie, Gas Networks Ireland, GAZ-SYSTEM, 73 BIBLIOGRAPHY GRTgaz, National Grid, NET4GAS, Nordion Energi, OGE, ONTRAS, Plinacro, Plinovodi, REN, Snam, TAG, Teréga, and Transgaz, Apr. 2022. URL: <https://ehb.eu/files/downloads/ehb-report-220428-17h00-interactive-1.pdf>.
13. Prognos, Öko-Institut, and Wuppertal-Institut. Klimaneutrales Deutschland 2045. Wie Deutschland seine Klimaziele schon vor 2050 erreichen kann. Studie im Auftrag von Agora Energiewende, Agora Verkehrswende und Stiftung Klimaneutralität. 2021.
14. Baufumé, Sylvestre, Grüger, Fabian, Grube, Thomas, Krieg, Dennis, Linssen, Jochen, Weber, Michael, Hake, Jürgen-Friedrich, and Stolten, Detlef. “GISbased scenario calculations for a nationwide German hydrogen pipeline infrastructure”. en. In: International Journal of Hydrogen Energy 38.10 (Apr. 74 BIBLIOGRAPHY 2013), pp. 3813–3829. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012. 12 . 147.
15. Robinius, Martin. “Strom-und Gasmarktdesign zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff”. In: (2015). Publisher: Dissertation, RWTH Aachen, 2015.
16. Reuß, Markus, Welder, Lara, Thürauf, Johannes, Linßen, Jochen, Grube, Thomas, Schewe, Lars, Schmidt, Martin, Stolten, Detlef, and Robinius, Martin. “Modeling hydrogen networks for future energy systems: A comparison of linear and nonlinear approaches”. en. In: International Journal of Hydrogen Energy 44.60 (Dec. 2019), pp. 32136–32150. ISSN: 03603199. DOI: 10 . 1016 / j . ijhydene.2019.10.080
17. Terlouw, Tom, Bauer, Christian, McKenna, Russell, and Mazzotti, Marco. “Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment”. en. In: Energy & Environmental Science 15.9 (2022), pp. 3583–3602. ISSN: 1754-5692, 1754-5706. DOI: 10 . 1039 / D2EE01023B.
18. Krishna RH (2013) Review of research on production methods of hydrogen: future fuel. Eur JBiotechnol Biosci 1:84–93. (<http://www.biotechjournal.info/vol1/issue2/pdf/25.1.pdf>)
19. EIA (2025) Annual energy outlook with projections to 2025. Washington
20. Blazek CF, Biederman RT, Foh SE, Jasionowski W(1992) Underground storage and

- transmission of hydrogen. In: Proceedings of the third annual us hydrogen meeting. Washington, March 18–20, pp 4–221
21. Sherif SA, Barbir F, Veziroglu TN (2005) Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. *Sol Energy* 78:647–660. doi:10.1016/j.solener.2005.01.002
 22. Penner SS (2006) Steps towards the hydrogen economy. *Energy* 31:33–43. doi:10.1016/j.energy.2004.04.060
 23. Funk JE (2001) Thermochemical hydrogen production: past and present. *Int J Hydrogen Energy* 26:185–190. doi:10.1016/S0360-3199(00)00062-8
 24. Ewan BCR, Allen RWK (2005) A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 30:809–819. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.003
 25. Edwards PP, Kuznetsov VL, David WIF (2007) Hydrogen Energy. *Phil Trans R Soc A* 365:1043–1056. doi:10.1098/rsta.2006.1965
 26. US Department of Energy, Office of Science 2003 Basic research needs for the hydrogen economy. Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use, Washington, DC. Available from <http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html>
 27. Steinfeld A (2002) Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int J Hydrogen Energy* 27:611–619. doi:10.1016/S0360-3199(01)00177-X
 28. Kok K (2009) Nuclear engineering handbook. CRC Press, FL. Chapter 5, p 223
 29. Gupta R (2008) Hydrogen fuel: production, transport and storage. CRC Press, FL. Chapter 1, p+ 9
 30. T. Depover, D. Perez Escobar, E. Wallaert, Z. Zermout, and K. Verbeken, “Effect of hydrogen charging on the mechanical properties of advanced high strength steels,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4647–4656, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.190.
 31. M. F. Maday and L. Pilloni, “Hydrogen effects on the tensile and fatigue properties of Eurofer’97,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 75–79, no. SUPPL., pp. 957–961, 2005, doi: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.024.
 32. S. Lynch, “Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms,” *Corros. Rev.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 105–123, 2012, doi: 10.1515/correv-2012-0502.
 33. J. Cwiek, “Prevention to hydrogen degradation of steel,” *Solid State Phenom.*, vol. 183, no. 1, pp. 31–36, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.183.31.
 34. M. R. Louthan, “Hydrogen embrittlement of metals: A primer for the failure analyst,” *J. Fail. Anal. Prev.*, vol. 8, no. 3 SPEC. ISS., pp. 289–307, 2008, doi: 10.1007/s11668-008-9133-x.

35. D. Figueroa and M. J. Robinson, "The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 1066–1079, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.11.023.
36. W. H. Johnson, "On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids," *Nature*, vol. 11, no. 281, p. 393, 1875, doi: 10.1038/011393a0.
37. Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada, and N. Tsuji, "Hydrogen Embrittlement Behavior at Different Strain Rates in Low-carbon Martensitic Steel," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. December, pp. S735–S738, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.387.
38. G. Han, S. He, S. Fukuyama, and K. Yokogawa, "Effect of Nickel Equivalent on Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 13, pp. 4599–4570, 1998.81. Liles, K., & Li, Z. (2013). "Hydrogen pipeline transport." *Energy Procedia*, 37, 7402-7409.
39. T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka, and Y. Murakami, "Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 10, pp. 2604–2619, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.067.
40. Z. Zhang, G. Obasis, R. Morana, and M. Preuss, "Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy," *Acta Mater.*, vol. 113, pp. 272–283, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.003.
41. S. K. Dwivedi and M. Vishwakarma, "Hydrogen embrittlement in different materials: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 46, pp. 21603–21616, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.201.
42. A. Barnoush and H. Vehoff, "Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 16, pp. 5274–5285, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.05.057.
43. H.K.D.H. Bhadeshia, "Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels," *ISIJ Int.*, vol. 56, no. 1, pp. 24–36, 2016.
44. J. Woodtli and R. Kieselbach, "Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 7, no. 6, pp. 427–450, 2000, doi: 10.1016/S1350-6307(99)00033-3.
45. S. V. Brahimi, S. Yue, and K. R. Sriraman, "Alloy and composition dependence of hydrogen embrittlement susceptibility in high-strength steel fasteners," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 375, no. 2098, 2017, doi: 10.1098/rsta.2016.0407.
46. S. E. Brahimi, "Fundamentals of Hydrogen Embrittlement in Steel Fasteners," *IBECA Technol. Corp*, pp. 1–23, 2014.

47. Y. Fukai and H. Sugimoto, “Advances in Physics Diffusion of hydrogen in metals,” *Adv. Phys.*, vol. 34, no. 2, pp. 263–326, 2006.
48. H. Wipf, “Solubility and-diffusion of hydrogen in pure metals and alloys,” *Phys. Scr. T*, vol. 94, pp. 43–51, 2001, doi: 10.1238/physica.topical.094a00043.
49. W. Gerberich, “Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies,” R. P. Gangloff and B. P. Somerday, Eds. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 209–246.
50. S. Lynch, “Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: Addressing common misunderstandings,” *Corros. Rev.*, no. ii, 2019, doi: 10.1515/correv-2019-0017.
51. United Nations: Department of Economic and Social Affairs. THE 17 GOALS | Sustainable Development.
52. Witkowski A.; Rusin A.; Majkut M.; Stolecka K. Analiza comprimării și transportului amestecului metan/hidrogen în conductele de gaze naturale existente . *Int. J. Pressure Vessels Piping* 2018, 166 , 24–34. 10.1016/j.ijpvp.2018.08.002.
53. Francisco Alfredo de Castro, Mona Lisa Moura de Oliveira, Lutero Carmo de Lima, Daniel Silveira Serra Green Hydrogen: Perspectives and Challenges in Using the Natural Gas Network in Ceará/Brazil, *Journal of Geoscience and Environment Protection*, Vol.12 No.3, March 2024, doi:10.4236/gep.2024.123005
54. Haeseldonckx D.; DHaesleer W. Utilizarea infrastructurii de conducte de gaze naturale pentru transportul hidrogenului într-o structură de piață în schimbare . *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32 , 1381–1386. 10.1016/j.ijhydene.2006.10.018.
55. Moro I.; Briottet L.; Lemoine P.; Andrieu E.; Blanc C.; Odemer G. Susceptibilitatea la fragilizarea hidrogenului unui oțel de înaltă rezistență X80 . *Mater. Sci. ing., A* 2010, 527 , 7252–7260. 10.1016/j.msea.2010.07.027.
56. NATURALHY , Pregătirea pentru economia hidrogenului prin utilizarea sistemului existent de gaze naturale ca catalizator (NATURALHY) , 2010.
57. Chen, Z. F. et al. (2022). Structural Integrity Assessment of Hydrogen-Mixed Natural Gas Pipelines Based on a New Multi-Parameter Failure Criterion. *Ocean Engineering*, 247, Article 110731. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.110731>
58. Laureys, A. et al. (2022). Use of Existing Steel Pipeline Infrastructure for Gaseous Hydrogen Storage and Transport: A Review of Factors Affecting Hydrogen Induced Degradation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 101, Article 104534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104534>

59. Laureys, A. et al. (2022). Use of Existing Steel Pipeline Infrastructure for Gaseous Hydrogen Storage and Transport: A Review of Factors Affecting Hydrogen Induced Degradation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 101, Article 104534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104534>, Li, H. et al. (2022). Hydrogen in Pipeline Steels: Recent Advances in Characterization and Embrittlement Mitigation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 105, Article 104709. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104709>
60. Xing, X. et al. (2019). Quantification of Temperature Dependence of Hydrogen Embrittlement in Pipeline Steel. *Materials*, 12, Article 585. <https://doi.org/10.3390/ma12040585>
61. Witstok, J. (2022). Spectroscopic Studies of Star-Forming Galaxies and the Intergalactic Medium in the Early Universe. Doctoral Thesis, University of Cambridge., Dell’isola, M. et al. (2021). Impact of Hydrogen Injection on Natural Gas Measurement. *Energies*, 14, Article 8461. <https://doi.org/10.3390/en14248461>
62. Huszal, A., & Jaworski, J. (2020). Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT. *Energies*, 13, Article 6441. <https://doi.org/10.3390/en13236441>
63. Huszal, A., & Jaworski, J. (2020). Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT. *Energies*, 13, Article 6441. <https://doi.org/10.3390/en13236441>
64. Haeseldonckx D.; D'Haeseleer W. Utilizarea infrastructurii de conducte de gaze naturale pentru transportul hidrogenului într-o structură de piață în schimbare . *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, 32 , 1381–1386. 10.1016/j.ijhydene.2006.10.018.
65. Zhang C, Shao Y, Shen W, Li H, Nan Z, Dong M, Bian J, Cao X. Key Technologies of Pure Hydrogen and Hydrogen-Mixed Natural Gas Pipeline Transportation. *ACS Omega*. 2023 May 19;8(22):19212-19222. doi: 10.1021/acsomega.3c01131. PMID: 37305288; PMCID: PMC10249026.
66. Huang M.; Wu Y.; Wen X.; Liu W.; Guan Y. Analiza de fezabilitate a transportului hidrogenului în conducta de gaz natural . *Gaze și căldură* 2013, 33 , 39–42.
67. Wang W.; Wang Q.; Deng H.; Cheng G.; Li Y. Analiza de fezabilitate privind transportul amestecurilor hidrogen-gaz natural în conducte de gaze naturale . *Nat. Gas Ind.* 2020, 40 , 130–136.

68. Huszal, A., & Jaworski, J. (2020). Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT. *Energies*, 13, Article 6441. <https://doi.org/10.3390/en13236441>.
69. Bard, J. et al. (2022). The Limitations of Hydrogen Blending in the European Gas Grid. A Study on the Use, Limitations and Cost of Hydrogen Blending in the European Gas Grid at the Transport and Distribution Level. Fraunhofer Institute for Energy Economics and Energy System Technology (IEE).
70. Ogden, J. et al. (2018). Natural Gas as a Bridge to Hydrogen Transportation Fuel: Insights from the Literature. *Energy Policy*, 115, 317-329. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.049>, Wang, H. et al. (2022). Research and Demonstration on Hydrogen Compatibility of Pipelines: A Review of Current Status and Challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 28585-28604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.158>
71. Huszal, A., & Jaworski, J. (2020). Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT. *Energies*, 13, Article 6441. <https://doi.org/10.3390/en13236441>.
72. Xing, X. et al. (2019). Quantification of Temperature Dependence of Hydrogen Embrittlement in Pipeline Steel. *Materials*, 12, Article 585. <https://doi.org/10.3390/ma12040585>, Laureys, A. et al. (2022). Use of Existing Steel Pipeline Infrastructure for Gaseous Hydrogen Storage and Transport: A Review of Factors Affecting Hydrogen Induced Degradation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 101, Article 104534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104534>
73. Trautmann, A.; Mori, G.; Oberndorfer, M.; Bauer, S.; Holzer, C.; Dittmann, C. Hydrogen Uptake and Embrittlement of Carbon Steels in Various Environments. *Materials* 2020, 13, 3604. <https://doi.org/10.3390/ma13163604>
74. Zhou, C.; Zhou, H.; Zhang, L. The Impact of Impurity Gases on the Hydrogen Embrittlement Behavior of Pipeline Steel in High-Pressure H₂ Environments. *Materials* 2024, 17, 2157. <https://doi.org/10.3390/ma17092157>.
75. T. Hageman & E. Martínez-Pañeda An electro-chemo-mechanical framework for predicting hydrogen uptake in metals due to aqueous electrolytes. *Corrosion Science* 208 (2022), 110681. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110681>
76. Ladislau Radermacher , Cristian Rădeanu, Ludovic Călcîi Analytical examination of deformational dynamics in above-ground pipelines compromised by corrosion under the

- influence of internal pressurization, *Revista Minelor – Mining Revue* ISSN-L 1220-2053 / ISSN 2247-8590 vol. 29, issue 4 / 2023, pp. 106-112, DOI: 10.2478/minrv-2023-0035.
77. Ladislau Radermacher, Cristian Rădeanu, Ludovic Călcâi, Behavior of corroded aboveground pipes subjected to internal pressure, *Revista Minelor – Mining Revue* ISSN-L 1220-2053 / ISSN 2247-8590 vol. 29, issue 3 / 2023, pp. 91-98, DOI: 10.2478/minrv-2023-0027.
78. Andrade E.Q., Benjamin A.C., Machado P.R.S.jr., Pereira L.C., Breno J.P., Carneiro E.G., Guerreiro J.N.C., Silva R.C.C., Noronha D.B.jr., 2006 Finite Element Modeling of the Failure Behavior of Pipelines Containing Interacting Corrosion Defects, Volume 4, Terry Jones Pipeline Technology; Ocean Space Utilization; CFD and VIV Symposium, 25th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, OMAE2006, International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, <https://doi.org/10.1115/OMAE2006-92600>.
79. Wasim M., Djukic M.B., 2022 External corrosion of oil and gas pipelines: A review of failure mechanisms and predictive preventions, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 100, 104467, ISSN 1875-5100, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104467>.
80. Sherar B., 2011 The Effect of the Environment on the Corrosion Products and Corrosion Rates on Gas Transmission Pipelines, Electronic Thesis and Dissertation Repository. 162. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/162>
81. D. M. Symons, "A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 68, no. 6, pp. 751–771, 2001, doi: 10.1016/S0013-7944(00)00123-5.
82. Shah, R. K., & Faghri, A. (2003). "Transport phenomena in multiphase systems." Elsevier.
83. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). "Fundamentals of analytical chemistry." Cengage Learning.
84. Gómez, R., & Pazos, C. (2018). "Hydrogen purification and separation processes: Recent advances and future trends." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3913-3924.
85. Satu Lipiäinen, Kalle Lipiäinen, Antti Ahola, Esa Vakkilainen, Use of existing gas infrastructure in European hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 48, Issue 80, 2023, Pages 31317-31329, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.283>.
86. Aarskog FG, Hansen OR, Strømgren T, Ulleberg Ø (1 2020) Concept risk assessment of a hydrogen driven high speed passenger ferry. *Int J Hydrog Energy* 45(2):1359–1372.

87. Luderer, Gunnar, Kost, Christoph, and Dominika. “Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 - Szenarien und Pfade im Modellvergleich”. de. In: (2021). Artwork Size: 359 pages Publisher: Potsdam Institute for Climate Impact Research, 359 pages. DOI: 10 . 48485 / PIK . 2021 . 006.
88. Verma, Aman, Olateju, Babatunde, and Kumar, Amit. “Greenhouse gas abatement costs of hydrogen production from underground coal gasification”. en. In: Energy 85 (June 2015), pp. 556–568. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/ j.energy.2015.03.070.