



# Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

A.a. 2021/2022

Sessione di Laurea ottobre 2022

## Tecnologie dell'idrogeno e sicurezza: inquadramento normativo e analisi del rischio per l'impianto TULIPS dell'aeroporto Torino Caselle

Tutor accademico:  
Pierluigi Leone

Candidato:  
Alessandro Cutello 285114

Tutor aziendale:  
Ada Malagnino

**Ai miei genitori,  
instancabili sostenitori in questo percorso.**

## Sommario

<b>INTRODUZIONE</b> .....	4
<b>1 MISCELE CON IDROGENO NON INFERIORE AL 95%VOL</b> .....	7
<b>1.1 BLENDING</b> .....	14
<b>2 LA CATENA TECNOLOGICA</b> .....	19
<b>2.1 PRODUZIONE</b> .....	19
<b>2.2 STOCCAGGIO</b> .....	35
<b>2.3 DISTRIBUZIONE</b> .....	63
<b>3. ANALISI DEL RISCHIO</b> .....	74
<b>3.1 CASO STUDIO: TULIPS</b> .....	77
<b>CONCLUSIONI</b> .....	93
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	96
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	99

## INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi, è sempre più attuale e presente il tema della sostenibilità, della transizione ecologica, dell'energia e dell'ambiente, argomenti, ormai, entrati a far parte del linguaggio quotidiano, e spesso motivo di scontro tra le varie fazioni politiche.

Lo sviluppo demografico è in continua e graduale crescita, specialmente in quei paesi in via di sviluppo, con un numero di popolazione che si stima giungerà a 9 miliardi nel 2050 e con uno standard di vita sempre migliore e paragonabile a quello dei paesi industrializzati. A tale incremento, si affianca, certamente, un aumento della domanda di energia e la conseguente e necessaria crescita dell'approvvigionamento energetico. Sebbene la produzione di energia elettrica e termica da combustibili fossili, quali carbonio e petrolio, sia in lieve diminuzione, anche per la scarsità delle riserve, tuttavia si sente il bisogno di una transizione verso fonti meno inquinanti, più "green" e sicure. Ciò è dovuto anche a timori geopolitici e, dunque, a situazioni spesso precarie di paesi fornitori di materie prime; si pensi all'instabilità dovuta all'invasione russa nel 2022 o altri avvenimenti storici che hanno segnato crisi energetiche, come la precarietà del mercato internazionale a seguito della crisi del 1979. Inoltre, i problemi legati all'inquinamento ambientale e le rapide variazioni dei cambiamenti climatici conducono a pensare ad innovazioni tecnologiche per arginare questi problemi. Ed ecco che la politica mondiale, guida evidente del settore energetico, si sta muovendo, seppur lentamente, verso questa direzione.

Una delle soluzioni concrete a questo problema è l'uso dell'idrogeno come vettore energetico che potrebbe rappresentare un solido aiuto per la transizione energetica mondiale. L'entità del suo ruolo, presente e futuro, varia da scenario a scenario. Secondo il rapporto dell'International Energy Agency [1] e basandosi sull'intenso Net Zero Emission Scenario by 2050, la penetrazione dell'idrogeno nel mercato mondiale permetterà di evitare fino a 60 Gt di emissioni di CO<sub>2</sub> nel periodo 2021-2050, rappresentante il 6% del totale delle riduzioni di emissioni, e rappresenterà circa il 24% della domanda finale di energia. L'Italia è uno dei Paesi chiave per sviluppare la filiera dell'idrogeno e molti progetti sono un continuo working-in-progress, supportati, anche, da importanti risorse e finanziamenti. L'obiettivo fissato dal governo italiano, grazie ai fondi del PNRR, è quello di espandere il mercato dell'idrogeno, prevedendo di raggiungere circa 1 GW di capacità di elettrolisi entro il 2026, e 5 GW entro il 2030 [2]. Il piano prevede anche un costo totale di investimento pari a 2 miliardi di euro per la decarbonizzazione di quei settori più difficili da riconvertire, quali acciaierie e raffinerie. Inoltre, 160 milioni di euro saranno investiti nella ricerca e

nello sviluppo di idrogeno per il miglioramento delle conoscenze relative alle fasi dell'idrogeno e allo sviluppo di nuove tecnologie.

L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo ed il principale costituente delle stelle e dei giganti gassosi, dove lo si trova sotto forma di plasma, il quarto stato della materia. Nell'atmosfera terrestre si trova in quantità molto ridotte, circa 0.5-1 ppm, mentre lo si trova legato con l'ossigeno, nell'acqua, o con il carbonio. Essendo scarso in natura e, dunque, non essendo una fonte di energia primaria, c'è il bisogno di produrlo artificialmente in laboratori di chimica e biologia, per i suoi vari usi finali. Un'operazione chimica largamente diffusa al giorno d'oggi che utilizza idrogeno è la sintesi di ammoniaca nel cosiddetto processo Haber, in cui azoto e idrogeno reagiscono per formare ammoniaca. Altri impieghi dell'idrogeno sono la produzione del metanolo e dei carburanti sintetici, e nelle applicazioni spaziali della NASA come combustibile di razzi e vettori spaziali.

Per lungo tempo, l'idrogeno fu utilizzato per sollevare aerostati grazie alla caratteristica di essere molto più leggero dell'aria. Tuttavia, questa applicazione cessò la sua attività a seguito del disastro, nel 1937, del dirigibile LZ 129 Hindenburg, in cui persero la vita 35 passeggeri. Nonostante lo svilupparsi di numerose teorie riguardo l'incidente, si sostenne come responsabile dell'incidente un accumulo di cariche elettriche che causò una scarica elettrica, con conseguente incendio dell'involucro del dirigibile, rivestito di materiale infiammabile, e combustione dell'idrogeno in aria. Contrariamente a questa teoria, molte ricerche hanno affermato che il disastro sarebbe stato causato anche senza la presenza di idrogeno, ma di altri combustibili. Ciononostante, a seguito di tale evento e dell'ostilità dell'opinione pubblica, l'idrogeno fu sostituito dall'elio, gas inerte che non brucia.

Altri eventi disastrosi avvenuti nel passato come il disastro dello Space Shuttle Challenger (1986), o la pericolosità della bomba H, hanno indotto ad un uso più razionale di questa sostanza e ad una gestione che mira a ridurre la pericolosità dell'idrogeno. Qui nasce la necessità di analizzare il ruolo della sicurezza dell'idrogeno, dalla sua produzione fino agli usi finali. Ci si aspetta che il livello di sicurezza e rischio all'interfaccia con i consumatori di idrogeno debba essere simile a quello presente con l'uso di combustibili fossili.

L'impiego dell'idrogeno può causare differenti incidenti e pericoli sia all'ambiente sia alla salute umana, a causa delle condizioni fisiche e chimiche cui è sottoposta la sostanza. Alcuni rischi che verranno esaminati in seguito sono: asfissia, congelamento, onde d'urto da esplosioni, rischi termici da rilasci di fiamma e combustione, ed altri. Tuttavia, i rischi associati all'utilizzo dell'idrogeno

possono essere ridotti da misure di sicurezza adottate in fase di design e progettazione. Un'attenta prevenzione ed una valutazione dettagliata dei rischi, coniugata ad un'analisi delle misure di mitigazione da adottare in caso di pericolo, sono strumenti essenziali ed efficaci per ridurre i pericoli ad un livello di affidabilità minimo per ciascun sistema, e per garantire l'accettabilità degli eventi dal punto di vista della sicurezza.

Queste sono le motivazioni che spingono lo sviluppo di questo lavoro. Il punto di partenza di questo studio è la conoscenza e lo sviluppo delle proprietà fisico-chimiche dell'idrogeno in relazione alla sua pericolosità. Verranno analizzati sia lo stato gassoso sia lo stato liquido di idrogeno, insieme ad un confronto diretto con i combustibili fossili maggiormente utilizzati. Parallelamente, verrà introdotto il concetto di "blending", ovvero miscele di idrogeno e metano. Per una rapida immissione di idrogeno nel mercato ed una rapida transizione energetica, negli ultimi anni è stata presa in considerazione l'introduzione di piccole quantità di idrogeno in altri combustibili simili in diversi settori, mostrando risposte sperimentali efficienti. Molti paesi europei fanno già uso di tale miscela in alcune applicazioni ed entro determinati limiti. Ragion per cui, viene esplorata la variazione delle proprietà dovute al miscelamento. A seguire, le principali normative nazionali ed internazionali verranno indagate, cercando di estrapolare gli essenziali pericoli legati ad ogni tecnologia e le indicate misure di prevenzione e protezione. Tale lavoro si sviluppa in tre sezioni diverse, ciascuna attinente alle principali fasi della catena tecnologica dell'idrogeno. Ed ecco che verranno presentate le fondamentali tecnologie di produzione di idrogeno, le principali tecniche di stoccaggio e, infine, i principali metodi di distribuzione. Per ciascuna fase, saranno esposte le maggiori raccomandazioni e/o obblighi previsti dalle normative.

La parte finale del presente lavoro si focalizza su un progetto industriale innovativo nell'area metropolitana di Torino. Si tratta di un impianto locale di produzione, stoccaggio ed utilizzo di idrogeno nell'aeroporto di Torino che andrà a soddisfare le esigenze termiche ed elettriche del sito stesso. In particolare, un'analisi del rischio con metodo bow-tie sarà effettuata sullo stoccaggio di idrogeno gassoso previsto: l'applicazione di un albero dei guasti e degli eventi, insieme all'analisi dell'impianto, ne permetteranno la valutazione del rischio. In ausilio alla procedura di analisi del rischio, sarà fondamentale l'utilizzo del software Hysam che permetterà il calcolo delle frequenze di accadimenti degli scenari possibili individuati per il serbatoio in esame.

## 1 MISCELE CON IDROGENO NON INFERIORE AL 95%VOL

L'impiego dell'idrogeno come vettore energetico mira ad essere affidabile, sicuro ed economico in tutte le fasi della sua catena tecnologica, dalla produzione fino all'uso finale. A tal fine, è fondamentale conoscere le caratteristiche chimico-fisiche della sostanza stessa ed il suo comportamento quando interagisce con altri materiali.

L'idrogeno è il primo elemento chimico della tavola periodica con numero atomico pari ad 1, è il più leggero gas conosciuto avente una massa atomica di 1.0078 g/mol, ed è un combustibile poco inquinante. Nel nucleo, possono essere presenti anche uno o due neutroni, ed in questi casi si parla, rispettivamente, degli isotopi deuterio e trizio, presenti in natura in piccolissime quantità. Allo stato libero, cioè a pressione atmosferica (1 atm) e temperatura ambiente (25°C), è caratterizzato da un grande potere calorifero inferiore PCI (120 MJ/kg) e superiore PCS (142 MJ/kg). In queste condizioni, si trova sotto forma di gas biatomico (H<sub>2</sub>), incolore, inodore, insapore e risulta praticamente insolubile in acqua. Rimane allo stato gassoso anche ad alte pressioni. È liquefatto una volta raffreddato al punto di ebollizione di -252.8°C [3].

L'idrogeno è un gas altamente infiammabile, può formare miscele esplosive con l'ossigeno e, dunque, con l'aria (costituita dal 21%vol di ossigeno), ed è caratterizzato da un ampio range di infiammabilità. Quest'ultimo dipende dalla direzione della propagazione della fiamma (ascendente, discendente e orizzontale). I limiti inferiore (LFL "Low Flammable Limit") e superiore (UFL "Upper Flammable Limit") di infiammabilità dell'idrogeno in aria, secondo una direzione orizzontale, sono 4.1 e 74%. Altri combustibili possiedono campi di infiammabilità molto minori, come il gas naturale (5.3-15%vol) e la benzina (1-7.6%vol).

È un dato di fatto che il pericolo principale associato a sistemi ad idrogeno è la produzione involontaria di una miscela infiammabile che potrebbe innescarsi provocando un incendio. Tuttavia, il parametro che influisce sul pericolo d'infiammabilità della sostanza è l'energia minima d'innescò che per l'idrogeno è pari a 0.017 mJ, circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ad altri combustibili quali il metano (0.28 mJ) ed il propano (0.25mJ). Quindi, il valore relativamente basso dell'energia di ignizione fa sì che l'idrogeno bruci facilmente: sono sufficienti fonti di innescò di bassissima energia, come quelle derivanti da una scintilla elettrostatica, per far avviare la combustione della miscela. Un vantaggio che caratterizza l'idrogeno rispetto ad altri combustibili è

la temperatura di auto-ignizione in aria, pari a 585 °C, maggiore del metano (540°C) o del gasolio (228-471°C).

Una delle caratteristiche dell'idrogeno quando brucia è la sua fiamma non luminosa, generalmente di colore blu chiaro, che può risultare invisibile in ambienti molto luminosi, e quindi non rilevabile alla vista. Le squadre antincendio possiedono l'attrezzatura necessaria per localizzare la fiamma, ma questo problema resta importante per i non addetti ai lavori. In aggiunta, è dimostrato che le fiamme di idrogeno sono difficili da placare. Smorzare una combustione di miscela idrogeno-aria spruzzando acqua può risultare controproducente, poiché la turbolenza indotta potrebbe alimentare la combustione della miscela. In questi ultimi casi, risultano più adatte schiume caratterizzate da elevate prestazioni antincendio e resistenza alla re-ignizione.

L'accensione di miscele idrogeno-aria può essere causata da diversi fenomeni, quali:

- Scintille da apparecchiature elettriche;
- Impianti di riscaldamento;
- Scariche elettrostatiche in filtri per il particolato.

Generalmente, le sorgenti di ignizione devono essere eliminate o allontanate il più possibile da sistemi ad idrogeno, poiché l'accensione di queste miscele può risultare in una deflagrazione, ovvero un'esplosione in cui la velocità di propagazione è minore della velocità del suono (subsonica). Tuttavia, in spazi confinati, è possibile che si abbia una transizione in detonazione, ovvero un'esplosione supersonica. Questa trasformazione dipende da molti fattori, come la geometria dello spazio confinato, le condizioni di efflusso, oltre che dalla concentrazione di idrogeno in aria. Pertanto, il pericolo principale negli impianti ad idrogeno è la possibilità di avere condizioni ATEX (Explosive Atmosphere). Tuttavia, grazie alla sua bassa densità energetica, in caso di esplosione, viene rilasciata una quantità di energia per unità di volume minore rispetto ad altre sostanze ( $\cong 11 \text{ MJ/m}^3$  vs  $\cong 35 \text{ MJ/m}^3$  del metano o  $\cong 30 \text{ MJ/L}$  per la benzina). Si ha invece un rilascio maggiore di energia per unità di peso di idrogeno (dovuto al PCI di 120 MJ/kg) rispetto alla benzina (44.4 MJ/kg) o altri combustibili.

Infine, "bruciare" idrogeno in aria genera come prodotti della reazione vapore acqueo e ossidi di azoto, meno tossici rispetto ad altri combustibili che contengono monossido di carbonio.

Una caratteristica fondamentale dell'idrogeno gassoso è il valore della densità, uguale a 0.0838 kg/m<sup>3</sup>, parametro direttamente proporzionale al peso molecolare della sostanza. Un beneficio di

questo valore molto basso, in caso di rilascio, è la tendenza dell'idrogeno a salire verso l'alto, e a disperdersi in atmosfera se all'aperto, a differenza di metano e propano che tendono a miscelarsi con l'aria stessa o ad accumularsi nella parte bassa dello spazio in cui sono collocati; pertanto è difficile che i livelli di concentrazione necessari per l'ignizione vengano raggiunti in zone inferiori di locali o punti bassi all'aperto, in prossimità di edifici o persone.

Dall'altro lato, però, la bassa densità dell'idrogeno ha come conseguenza la necessità di dover essere compresso a pressioni molto elevate per massimizzare la quantità di materiale stoccabile. Serbatoi cilindrici o sferici possono contenere idrogeno compresso fino a 700 bar, addirittura 1000 bar in alcuni prototipi. Infatti, si parla di CGH<sub>2</sub> (Compressed Gaseous Hydrogen) similmente al gas naturale CNG (Compressed Natural Gas).

In aggiunta, l'idrogeno è caratterizzato da una bassa viscosità, uguale a 8.948 μP\*s alle condizioni standard, ed una velocità di diffusione in aria molto alta, uguale a 0.61 cm<sup>2</sup>/s, conferendo all'idrogeno una probabilità ed una velocità di fuga da materiali porosi, guarnizioni e orifici maggiore di quella di altri gas. Proprio a causa della bassa viscosità, l'idrogeno si disperde con una velocità maggiore del 25% rispetto al gas naturale, in caso di perdite in condizioni laminari, e con una velocità 2,8 maggiore di quella del gas naturale, in condizioni di flusso turbolento e quindi di perdita da contenitori ad alta pressione. Dall'altro lato, comparandolo con il gas naturale, è possibile affermare che quest'ultimo ha una viscosità più alta e, dunque, la probabilità di fuga è minore. Dunque, in caso di foratura o rottura di un sistema ad idrogeno, il rilascio avviene in maniera veloce. Un continuo monitoraggio delle valvole e dei sistemi interi è un'ottima misura di prevenzione.

L'idrogeno non è un gas corrosivo, per cui il suo contenimento non richiede materiali specifici, ma, sotto alcune condizioni di pressione e temperatura, può anche attaccare alcuni tipi di materiali che, talvolta, vengono utilizzati per la costruzione di contenitori di stoccaggio, tubazioni ed altri accessori. Questa capacità distruttiva prende il nome di "infragilimento da idrogeno" o "Hydrogen embrittlement" [4]. Tale meccanismo di infragilimento dipende da numerosi parametri fisici, quali temperatura e pressione, e può portare a rotture catastrofiche e guasti meccanici ai recipienti di contenimento, tubazioni o componenti ausiliari. Questa rappresenta una delle principali cause di guasto dei sistemi. Questo fenomeno deve essere pertanto tenuto in considerazione nella progettazione e nella manutenzione delle tubazioni e dei sistemi contenenti idrogeno.

L'ingfrangimento da idrogeno (HE) è stato diviso in tre classi [5]:

- Hydrogen reaction embrittlement (ingfrangimento da reazione);
- Internal hydrogen embrittlement (ingfrangimento interno);
- Environmental hydrogen embrittlement (ingfrangimento ambientale esterno).

Il primo fenomeno ("reazione") consiste nella combinazione dell'idrogeno con uno o più costituenti del metallo in cui è contenuto. Un esempio è dato dalla reazione di idrogeno e carbone per formare gas metano, che va a formare bolle interne alla struttura, indebolendola. Questo fenomeno avviene generalmente ad alte temperature. Il secondo fenomeno ("interno") consiste nella reazione di un metallo, come il ferro o alluminio, con acqua per produrre ossidi di metallo e liberare molecole di idrogeno. Quest'ultime sono in grado di formare fessure interne la struttura e cedimenti strutturali. Generalmente, questa tipologia di danno avviene nel range di temperatura tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $+100^{\circ}\text{C}$ . Il terzo metodo è opposto al secondo, ovvero l'idrogeno non viene prodotto internamente ma proviene dall'ambiente esterno e, reagendo con il metallo, provoca stress strutturale.

Il meccanismo dell'ingfrangimento da idrogeno si basa sull'abilità dell'idrogeno a propagarsi attraverso il mezzo. Nel dettaglio, grazie alla loro dimensione e all'elevata solubilità, le molecole di idrogeno si diffondono nel metallo, vengono assorbiti dal metallo stesso e generano una pressione dall'interno della cavità sempre crescente fino a modificare alcune proprietà del materiale, quali la tensione di snervamento, il carico di rottura, la tenacità e la duttilità. Tuttavia, queste proprietà non vengono alterate tutte nello stesso modo. Infatti, la tensione di snervamento e il carico di rottura sono debolmente influenzati. D'altro canto, invece, l'allungamento a rottura, dunque la duttilità, e la resistenza alla frattura, dunque la tenacità, sono ampiamente condizionati dall'HE. Questo fenomeno, se costante nel tempo, può provocare la formazione di cricche, con conseguente diminuzione progressiva della sezione della tubazione e frattura finale [6]. Una soluzione che si è rivelata un'efficace risposta a questo problema è il rivestimento del contenitore o della conduttura con oro o rame per prevenire l'interazione dell'idrogeno proprio con le pareti del vessel o della tubazione. Inoltre, la presenza di fori nell'elemento strutturale risulta utile per eliminare alcune molecole di idrogeno che, altrimenti, potrebbero diffondersi.

Proprietà fisico-chimiche	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Massa molare [g/mol]	2.02	16.04
Potere calorifico inferiore [MJ/kg]	120	48
Potere calorifico superiore [MJ/kg]	142	53
Potere calorifico inferiore per volume [MJ/m <sup>3</sup> ]	11	35
Potere calorifico superiore per volume [MJ/m <sup>3</sup> ]	13	39
Temperatura critica [°C]	-252.76	-83
Limiti di infiammabilità [%]	4.1-74	5.3-15
Energia minima di innesco [mJ]	0.017	0.28
Temperatura di auto-ignizione in aria [°C]	585	540
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	0.0838	0.717
Viscosità [μP*s]	8.9	11
Velocità di diffusione in aria [cm <sup>2</sup> /s]	0.61	0.16

Tabella 1 - Proprietà fisico-chimiche di idrogeno e metano

## IDROGENO LIQUEFATTO

La gestione dell'idrogeno allo stato liquido necessita di particolari accorgimenti per garantire processi sicuri. L'idrogeno liquido [LH<sub>2</sub>], nel punto di ebollizione, ha una densità di 70.79 kg/m<sup>3</sup>, circa un quattordicesimo di quella dell'acqua e quindi è uno dei liquidi più leggeri. L'idrogeno liquefatto ha una temperatura di -252.76°C e si comporta come un fluido criogenico. Ciò implica che in caso di rilascio e contatto con l'uomo, può congelare i tessuti organici, formando cristalli di ghiaccio nelle pareti cellulari, e causare ustioni e ipotermia. Per un successivo uso allo stato gassoso, l'idrogeno liquido ha bisogno di essere vaporizzato. Gli scambiatori di calore utilizzati per vaporizzarlo possono accumulare grandi quantità di ghiaccio durante il funzionamento.

Quando si utilizza idrogeno allo stato liquido, si devono utilizzare materiali idonei, che non subiscono effetti di infragilimento a causa delle basse temperature, come i metalli con una struttura cubica a facce centrate, come le leghe austenitiche di cromo-nichel e alcune leghe di rame e alluminio. Ferro, acciai basso legati, zinco e la maggior parte dei materiali a struttura cubica a corpo centrato non sono accettabili per l'uso a temperature criogeniche. Inoltre, il calore utilizzato nei vaporizzatori deve essere fornito, per via indiretta, da vettori energetici di trasferimento come l'aria, il vapore, soluzioni acquose o fonti di calore comparabili, che cedono il calore. Un uso diretto di mezzi di trasferimento di calore, come fonti elettriche o fiamme, può rappresentare un potenziale pericolo in caso di surriscaldamento del sistema e potrebbe danneggiare le pareti dei tubi.

Un problema fondamentale legato a questo stato dell'idrogeno è la possibilità della presenza di calore trasmesso al liquido che causerebbe l'evaporazione di una parte dell'idrogeno. Infatti, le perdite legate all'evaporazione dell'idrogeno nei sistemi di stoccaggio con idrogeno liquefatto raggiungono anche l'1-2% al giorno. Una causa che potrebbe provocare tale fenomeno è la conversione della molecola d'idrogeno da orto a para. Allo stato liquefatto, si osserva una lenta e spontanea reazione esotermica dallo stato orto-idrogeno (che rappresenta il 75% della molecola a temperatura ambiente) nello stato para-idrogeno, rilasciando una quantità di energia che provoca l'evaporazione di circa metà della quantità di liquido [7]. Un'altra causa di questo problema potrebbe essere la presenza di calore per conduzione, convezione o irraggiamento. L'evaporazione di idrogeno liquido all'interno di un serbatoio criogenico causa un incremento di pressione, con il pericolo di emissione in atmosfera. Per questo motivo, la fase di progettazione di contenitori per lo stoccaggio di idrogeno liquefatto tiene conto di tutte le misure per prevenire queste perdite di calore, come l'impiego di doppi strati di rivestimento e l'utilizzo di isolante per ridurre la trasmissione del flusso di calore attraverso lo spessore del contenitore, o l'utilizzo di pannelli bassi emissivi per contenere la dispersione termica.

In base alle sue proprietà e se non gestito adeguatamente, l'uso dell'idrogeno può generare la presenza di alcuni pericoli:

- Fisiologici, ad esempio il rilascio di idrogeno liquefatto può provocare congelamento o disturbi respiratori e asfissia;
- Fisici, come il fenomeno dell'infragilimento, guasti di componenti o cambiamenti di fase;
- Chimici, come la combustione della sostanza in aria.

Il più delle volte, questi pericoli tendono a verificarsi contemporaneamente o uno è la conseguenza dell'altro, e pertanto risulta necessario un attento studio dei componenti, dei sistemi di contenimento ed un'attenta analisi del rischio [8].

Norme e regolazioni sull'utilizzo affidabile e sicuro di idrogeno nei suoi vari usi finali sono poco diffuse al giorno d'oggi, soprattutto in Italia dove non esistono normative tecniche relative a standard di sicurezza. In Italia, i punti di riferimento per una guida sicura nell'uso di idrogeno sono:

- direttiva ATEX 2014/34/UE [9];
- direttiva ATEX 1999/92/CE [10];

- Decreto ministeriale “Regola tecnica di prevenzione degli incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione dell'idrogeno per autotrazione”, 23 ottobre 2018;
- Decreto ministeriale delle infrastrutture e dei trasporti ADR 2019;
- UNI ISO/TR 15916:2018 “Sicurezza dei sistemi ad idrogeno”;
- UNI ISO 19880 “Idrogeno gassoso – Stazioni di rifornimento”.

Per questo motivo, gli studi preliminari di un progetto insieme alla valutazione dei rischi devono basarsi sulla conoscenza approfondita delle caratteristiche fisico-chimiche dell'idrogeno [11], per la sua gestione in sicurezza.

## 1.1 BLENDING

Si è visto come le caratteristiche fisico-chimiche dell'idrogeno descritte precedentemente attribuiscono a quest'ultimo notevoli vantaggi e una classificazione al pari rispetto ad altri combustibili. Tuttavia, una piena diffusione dell'idrogeno, che promuoverà la decarbonizzazione del settore energetico, necessita di tecnologie efficaci ed adatte ad un suo uso, al giorno d'oggi poco diffuse. Nasce, così, l'esigenza di considerare l'utilizzo delle esistenti infrastrutture di gas naturale per aiutare la diffusione dell'idrogeno nel breve termine, e l'introduzione di miscele di idrogeno e gas naturale, nel processo denominato "Blending". Il gas naturale (o metano) è un combustibile già ampiamente diffuso sia nella rete di distribuzione sia negli usi finali residenziali ed industriali, ed è il combustibile più incoraggiante rispetto ad altri combustibili fossili per quanto riguarda le emissioni di sostanze nocive. La rete di distribuzione del metano potrebbe accogliere l'idrogeno allo stato gassoso al suo interno, in quanto entrambe le sostanze sono combustibili gassosi. In aggiunta, la rete di distribuzione di metano in Italia, se adatta ad "ospitare" l'idrogeno al suo interno, ridurrebbe tempi e costi necessari per il trasporto di idrogeno, non richiedendo una costruzione ex novo. Utilizzare, invece, la miscela nei vari usi finali potrebbe contribuire alla riduzione delle emissioni di quei settori basati sulla combustione di carbone o petrolio, come il trasporto urbano e pubblico o il residenziale.

Sul mercato statunitense, "Hytane Company LLC", società interamente controllata da Eden Energy Ltd, ha concretizzato la vendita di miscele per veicoli su strada con una percentuale di idrogeno al 20% in volume, corrispondente ad un contenuto energetico del 7% di idrogeno nell'intera miscela [12]. Altri Stati stanno conducendo numerosi esperimenti sull'utilizzo di miscele con percentuali variabili di idrogeno in volume tra il 10 ed il 30%. Ad esempio, nel 2004, 39 partner Europei hanno realizzato un progetto, denominato "NATURALHY", al fine di verificare la fattibilità dell'uso della rete di tubazioni del metano per le miscele idrogeno/metano. I risultati mostrarono una percentuale di idrogeno massimo del 20% in volume che garantiva l'assenza di problemi su materiali e sulla sicurezza. Inoltre, aggiunte fino al 50% potrebbero essere fattibili ma devono essere valutate caso per caso [13]. La società italiana Snam, nel 2019, ha sperimentato l'immissione di un mix di idrogeno, prima al 5%vol e successivamente al 10%vol, e gas naturale nella propria rete di trasmissione, in provincia di Salerno, riuscendo a fornire con successo la miscela a due imprese industriali [14]. Un altro esempio concreto di immissione di idrogeno nella rete di distribuzione del metano è il progetto realizzato dalla società energetica Enbridge in Canada, in cui una miscela al 2% di idrogeno è

iniettata nei sistemi di distribuzione del gas naturale. Ad oggi, non vi sono molte pubblicazioni in merito a rilasci in ambienti confinati o all'aperto, e quasi tutte trattano il mix idrogeno/gas naturale come miscela ideale.

Il blending di idrogeno e metano rappresenta una vera e concreta soluzione ai cambiamenti climatici ed una risposta immediata al problema. Tuttavia, queste due sostanze presentano caratteristiche diverse e bisogna determinare il comportamento della miscela e la sicurezza della manipolazione di essa prima di avere una piena diffusione. Infatti, l'idrogeno presenta maggiore rischio di creazione di atmosfere esplosive, oltre che incidere maggiormente sulle proprietà dei materiali delle condutture di trasporto, risultando più pericoloso.

L'aggiunta di idrogeno al gas naturale influenza alcune proprietà del gas stesso a seconda della quantità aggiunta, e, dunque, occorre considerare diversi fattori. Innanzitutto, esse presentano differenti valori di densità, come già sottolineato nel paragrafo precedente, e dunque, per effetto del galleggiamento, l'idrogeno, avendo una densità minore, tenderà ad accumularsi negli strati superiori di una struttura chiusa. Conseguentemente, la miscela risulterà più leggera e sarà caratterizzata da un gradiente di concentrazione crescente in funzione dell'altezza, e non uniforme. Inoltre, la densità relativa della miscela gassosa, pari al rapporto tra la densità della miscela e la densità dell'aria, diminuisce con l'aumentare della percentuale di idrogeno immessa.

In secondo luogo, l'aggiunta di idrogeno al metano agisce in modo tale da far variare l'energia della miscela. Come già detto, l'idrogeno ha un'energia per unità di volume inferiore al metano, ma superiore per unità di peso. Pertanto, una miscela con una maggiore percentuale di idrogeno sarà caratterizzata da una minore energia per unità di volume [ $\frac{MJ}{m^3}$ ]. Nei motori a combustione interna, ciò si traduce in una riduzione della potenza massima generata dal propulsore [15]. Per questa ragione, l'idrogeno è caratterizzato da un potere calorifico inferiore in base al volume, e l'aggiunta di esso al metano risulta in una riduzione del potere calorifico della miscela. Di conseguenza, diminuendo questo valore, diminuisce anche l'indice di Wobbe. Questo parametro è il principale indicatore dell'interscambiabilità di combustibili a parità di pressione. È dato dal rapporto tra il potere calorifico superiore  $H_b$  e la radice della densità relativa  $G$ , secondo l'equazione (1):

$$W = \frac{H_b}{\sqrt{G}} \quad (1)$$

Se due carburanti hanno lo stesso indice di Wobbe, allora l'energia trasportata sarà la stessa. Idrogeno e gas naturale rientrano nella stessa classificazione dei gas (famiglia 2H) in quanto il range dell'indice è molto simile e pari a  $45.5-55 \frac{MJ}{Nm^3}$ .

Alcuni studi hanno dimostrato un impatto differente su questi parametri, quando la percentuale di idrogeno iniettata nella rete di gas è nel range 2-25%. In particolare, aumentando la percentuale di idrogeno, si nota una riduzione notevole del valore del potere calorifico superiore fino al 20% e una riduzione, ma meno marcata, dell'indice di Wobbe fino al 7% [16]. Questo decremento si traduce in una minore produzione di calore nelle applicazioni industriali e residenziali, e quindi nella necessità di aumentare la quantità di miscela per ottenere la produzione di calore solo con gas naturale.

Oltre a quanto detto, l'aggiunta di idrogeno al gas naturale rende necessaria la considerazione dell'effetto Joule-Thomson (J-T) in cui un gas, a seguito di una espansione da alta a bassa pressione e dipendente dalla temperatura di inversione Joule-Thomson, aumenta o diminuisce la temperatura. Per la maggior parte dei gas, questo fenomeno provoca un decremento della temperatura, poiché la temperatura di inversione è elevata. Nel caso dell'idrogeno, così come per Elio e Neon, le temperature di inversione sono molto basse (-71,15 °C per H<sub>2</sub>, -222°C per He) e, dunque, si osserverà un aumento della temperatura a seguito dell'espansione. Questo aumento della temperatura può rappresentare un pericolo durante l'immissione di idrogeno perché possono verificarsi le condizioni di ignizione nel caso in cui l'idrogeno venga rilasciato in aria. Generalmente, questa minaccia non si concretizza poiché il metano, avendo un'alta temperatura di inversione, si comporta come gli altri gas e quindi tende a diminuire la temperatura della miscela.

Il maggiore rischio che l'idrogeno introduce quando viene miscelato con il gas naturale è rappresentato dal rilascio causato da una possibile rottura del sistema e probabile ignizione, con conseguente incendio ed esplosione. Due parametri che assumono un ruolo chiave nella definizione di questo pericolo sono: l'energia minima di ignizione e i limiti inferiore e superiore di infiammabilità. Sono stati già discussi questi valori nel caso di idrogeno non miscelato, evidenziando le differenze con altri combustibili e con il gas naturale. Tuttavia, quando miscelati, questi parametri cambiano notevolmente valore a seconda della percentuale di idrogeno presente. Nel dettaglio, per quanto riguarda la minima energia di accensione, lo studio di Zine et al. [17] riporta un decremento proporzionale dell'energia minima con l'aumento della frazione di idrogeno immessa, risultando in una maggiore probabilità di innesco della miscela. Per quanto concerne i valori inferiore e superiore di infiammabilità, Lower Flammable Limit (LFL) e Upper Flammable Limit (UFL), il range di

infiammabilità dell'idrogeno è estremamente più vasto rispetto al metano. Per calcolare i limiti estremi di infiammabilità di una miscela si fa ricorso alle relazioni di Le Chatelier:

$$LFL_{mix} = \frac{1}{\frac{y_{H_2}}{LFL_{H_2}} + \frac{y_{CH_4}}{LFL_{CH_4}}} \quad (2)$$

$$UFL_{mix} = \frac{1}{\frac{y_{H_2}}{UFL_{H_2}} + \frac{y_{CH_4}}{UFL_{CH_4}}} \quad (3)$$

dove  $y$  rappresenta la frazione molare dei due componenti.

Molte analisi e lo studio precedente [17] mostrano un allargamento del range di infiammabilità, con un decremento del LFL e un aumento del UFL, sempre più marcato con l'aumento della percentuale di idrogeno. Pertanto, l'utilizzo della miscela presenta un rischio maggiore dell'uso dei singoli componenti e condizioni di infiammabilità più favorevoli per l'innescò di un eventuale rilascio.

In aggiunta, un risultato positivo che si ottiene dal blending, e che spinge la ricerca in questa direzione, è la riduzione della CO<sub>2</sub> prodotta dal processo di combustione completa della miscela, nel caso di utilizzo di essa in caldaie residenziali. I risultati del gruppo di ricerca canadese [18] mostrano, infatti, una riduzione del 3-5% delle emissioni di CO<sub>2</sub> con un blend al 5% di idrogeno, e fino al 10% di emissioni in meno con un blend al 15% di contenuto di idrogeno.

Uno dei maggiori problemi di sicurezza che si potrebbe presentare nei gasdotti è la formazione degli idrati gassosi, o clatrati. Quest'ultimi sono dei solidi in cui le molecole di gas occupano le cavità interstiziali di alcune "gabbie", delle strutture cristalline composte da molecole d'acqua e tenute insieme da legami ad idrogeno. In determinate condizioni di pressione e temperatura, si formano gli idrati gassosi e si possono accumulare nella rete di distribuzione, interrompendo il flusso di gas o danneggiando valvole e apparecchiature. Lo studio condotto in [19] ha dimostrato che miscelare l'idrogeno nelle tubazioni di gas naturale, oltre al vantaggio di trasportare idrogeno su larga scala, mostra un effetto inibitorio sulla formazione degli idrati. In particolare, miscelare l'idrogeno al 20%vol riduce la temperatura di formazione di idrati di 2.5°C a circa 10 MPa e, più aumenta la percentuale di idrogeno nella miscela, più la deviazione aumenta. Pertanto, l'aggiunta di idrogeno sposta la condizione di equilibrio degli idrati verso temperature inferiori e maggiore pressioni, prevenendo così la formazione dei clatrati.

Riepilogando, l'uso di miscele di idrogeno e metano rappresenta la soluzione più efficace nel breve termine per una transizione energetica verde, ma presenta maggiori rischi dal punto di vista della sicurezza. Essi dipendono dalla percentuale di idrogeno presente nel blending, e, quindi, si dovrebbe approfondire il tema con ulteriori studi con concentrazioni variabili di idrogeno. Al giorno d'oggi, alcune applicazioni di caldaie residenziali e impianti industriali utilizzano la miscela come combustibile ottenendo risultati incoraggianti per la riduzione delle emissioni. Relativamente al trasporto, alcuni paesi permettono la somministrazione di queste miscele nella rete di distribuzione del gas naturale con determinate concentrazioni massime di idrogeno, che variano dal 0.02%mol al 6%mol. L'Italia, attraverso la normativa UNI TR 11537 del 23 maggio 2019, permette l'immissione di miscele idrogeno-gas naturale nella rete di gas naturale con una percentuale massima di idrogeno pari a 0.5%mol.

## 2 LA CATENA TECNOLOGICA

Una barriera allo sviluppo di un'economia basata sull'idrogeno è rappresentata dal problema della sicurezza dell'uso di questa sostanza, oltre che da aspetti economici. Giungere al consolidamento della tecnologia sotto questi due aspetti, è condizione necessaria per permettere la diffusione dell'idrogeno nel prossimo futuro. I problemi di sicurezza sono testimoniati dal numero di incidenti avvenuti in questa prima fase di sviluppo dell'idrogeno, pari a 221 dal 1969 al 2020, in tutte le fasi della catena che interessano l'idrogeno e, dunque, la produzione, lo stoccaggio, la distribuzione e il suo uso finale [20]. Per questo motivo, ciascuna fase, ad eccezione degli usi finali, verrà analizzata sotto un'ottica di sicurezza e analisi degli eventi che possono accadere.



Figura 1 - Catena tecnologica idrogeno

### 2.1 PRODUZIONE

Il primo step che costituisce la catena tecnologica dell'idrogeno è proprio la produzione. Sebbene sia l'elemento più abbondante nell'universo, l'idrogeno non si trova da solo sulla Terra, ma legato con altre sostanze, come nell'acqua o negli idrocarburi. Sorge, così, il problema di estrarlo da questi composti per poter essere utilizzato successivamente. L'idrogeno, dunque, non è una fonte di energia primaria, ma ha bisogno di energia per essere estratto, e, per questo motivo, si parla di idrogeno come vettore energetico.

Al giorno d'oggi, l'idrogeno può essere prodotto tramite molteplici processi, tra i quali processi termochimici, elettrochimici, fotocatalitici, utilizzando come sorgente combustibili fossili, acqua o biomassa. L'uso di carbone, lignite o gas naturale è il principale metodo di produzione di idrogeno nel mondo e lo sarà ancora nel breve e medio termine. Si parla di idrogeno "nero" nel caso di utilizzo

di carbone, “marrone” nel caso di lignite, “grigio” nel caso di gas naturale. Ognuno di essi è responsabile di ingenti emissioni di anidride carbonica, ed anche nel caso di produzione da fonti fossili con la soluzione “Carbon Capture and Storage” (CCS), l’intensità di CO<sub>2</sub> rimane alta ( $\frac{kg_{CO_2}}{kg_{H_2}}$ ). In quest’ultimo caso si parla di idrogeno “blu”. Esistono, fortunatamente, tecnologie più sostenibili ed affidabili. L’idrogeno, infatti, può essere prodotto da acqua tramite elettrolisi utilizzando fonti rinnovabili (idrogeno “verde”), o biomassa e altre risorse alternative come rifiuti o zuccheri.



Figura 2 - Colori produzione idrogeno

La principale limitazione di queste tecniche è rappresentata dall’alto costo di produzione che risulta superiore a quello dei combustibili fossili. Il “Levelized cost of energy” è un parametro che rappresenta il costo attuale netto medio di produzione di energia sul ciclo di vita di un impianto. Secondo il Fuel Cell Hydrogen Observatory (FCHO) [21], al 2021, il costo livellato di produzione di idrogeno da elettrolisi dell’acqua è compreso tra 2,5 e 5,5 €/kg, in Europa. Tuttavia, questo valore tenderà ad essere inferiore già nel 2030, raggiungendo il costo di 1.1 €/kg, e ci si aspetta che diminuirà ancora con la diffusione delle tecnologie, come è avvenuto per fotovoltaico e impianti eolici. Per colmare questa barriera economica, attualmente, esistono varie tecnologie innovative non solo nella fase preliminare ma anche già in fase di sviluppo che presentano numerosi vantaggi [22]. Alcune di esse sono la decomposizione dell’ammoniaca tramite fanghi rossi come catalizzatori, o la deidrogenazione di biomasse non alimentari con catalizzatore ad iridio.

I tre metodi di estrazione dell’idrogeno più utilizzati al giorno d’oggi e di cui verranno analizzati alcuni aspetti di sicurezza sono: il processo di steam reforming del metano, la gassificazione del carbone e l’elettrolisi dell’acqua [23].

## STEAM REFORMING DEL METANO - TECNOLOGIA

Lo steam reforming del metano è un processo ormai consolidato e utilizzato prevalentemente in tutto il mondo; negli Stati Uniti, il reforming del metano rappresenta il 95% della produzione di idrogeno. Il principio della tecnologia si basa sull'equazione (4):



Il metano reagisce con vapore ad alta temperatura (700-1000 °C), poiché la reazione è endotermica con calore di reazione pari a  $206 \frac{kJ}{mol}$ , e pressione nell'ordine di 5-35 bar per produrre idrogeno e quantità di monossido di carbonio, con piccole quantità di metano residuo. Il co-prodotto CO viene fatto reagire successivamente, nella sezione water-gas shift dell'impianto, con acqua ottenendo così idrogeno e diossido di carbonio, secondo l'equazione (5):



Infine, grazie alla tecnica dell'adsorbimento a pressione oscillante, si ottiene idrogeno senza impurità e con una purezza del 99% di frazione molare.

## GASSIFICAZIONE - TECNOLOGIA

La gassificazione è un processo chimico in cui una materia prima, o un materiale ricco di carbone o biomassa, reagisce con aria o ossigeno, all'interno di un gassificatore, risultando in una miscela gassosa chiamata syngas e costituita da monossido di carbonio, idrogeno e piccole quantità di metano ed anidride carbonica. Successivamente, questa miscela viene purificata tramite filtri per rimuovere ceneri e trattata in maniera simile al precedente metodo, ovvero facendo reagire la miscela con vapore ed assorbendo le impurità presenti in essa. Questo metodo di produzione lavora a temperature elevate, anche fino a 1400°C, ed è caratterizzato da un'efficienza che dipende dal tipo di gassificatore, ma generalmente bassa.

## ELETTROLISI - TECNOLOGIA

Un metodo sostenibile per produrre idrogeno è rappresentato dal processo di elettrolisi che, tramite l'applicazione diretta di corrente agli elettodi, è in grado di scindere le molecole di acqua in idrogeno e ossigeno, secondo l'equazione globale 6



Questa tecnologia è “verde” se l’energia utilizzata per scomporre l’acqua deriva da fonti di produzione rinnovabile come solare o eolico. Il processo di elettrolisi avviene all’interno di una cella elettrochimica, costituita da due elettrodi, il catodo e l’anodo, connessi ad una sorgente di corrente, ed un elettrolita, elemento che differenzia i vari elettrolizzatori. Al catodo avviene la reazione di riduzione mentre all’anodo quella di ossidazione.

Gli elettrolizzatori alcalini, infatti, sono i più usati e diffusi nel mercato e presentano i due elettrodi immersi in un elettrolita liquido, generalmente idrossidi con metalli alcalini, come KOH e NaOH. I gas vengono tenuti separati da un diaframma in grado di far passare gli ioni di idrossido e l’acqua, ma tiene separati i due gas prodotti. Gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM), invece, sono dotati di un elettrolita costituito da una membrana polimerica che funge da diaframma. Tale membrana è caratterizzata da un’alta conduttività ionica, da una buona stabilità chimica e meccanica, ed è permeabile all’acqua. Nella costruzione della membrana, trova ampia applicazione il Nafion, un polimero sintetico costituito da tetrafluoroetilene solfonato.

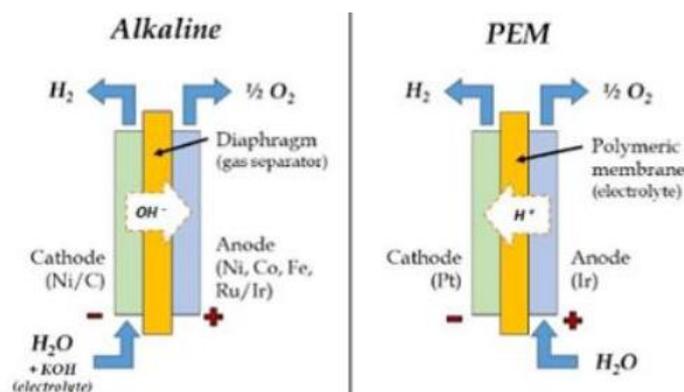


Figura 3 - Elettrolizzatori alcalino e PEM

Pertanto, l’idrogeno può essere prodotto da molti differenti metodi; comunque, dal punto di vista della sicurezza, non esiste un riferimento per la selezione della tecnologia giusta, quella “più sicura”, ma esistono alcuni rischi che si potrebbero verificare più frequentemente con alcune tecnologie, invece di altre. Alcune normative riferiscono qualche linea guida per la collocazione degli impianti di produzione, altre fanno riferimento ad aspetti di design o manutenzione legati a potenziali pericoli durante il processo di produzione.

### ***Elettrolizzatori – eventi pericolosi e misure***

Una differenza tra i due elettrolizzatori, dal punto di vista della sicurezza, è proprio l'impiego dei diversi elettroliti. Infatti, l'elettrolizzatore alcalino utilizza sostanze chimiche altamente corrosive, come il potassio, per permettere la scissione dell'acqua, mentre l'utilizzo della solida membrana polimerica nella PEM permette di evitare l'applicazione di questi prodotti corrosivi, eliminandone il problema.

Gli elettrolizzatori alcalini operano generalmente a temperature di 60-80°C, mentre gli elettrolizzatori PEM raggiungono temperature di esercizio più elevate, anche 110°C, permettendo pressioni più elevate, circa 20 bar (2000 kPa). Recenti studi si sono focalizzati sulle condizioni operative dei PEM, puntando ad aumentare la pressione di esercizio in modo tale da avere idrogeno puro compresso all'uscita dell'elettrolizzatore e, dunque, adatto per uno stoccaggio diretto in vessel pressurizzati. Tuttavia, l'operabilità ad elevate condizioni di pressione genera rischi maggiori rispetto agli elettrolizzatori che operano a condizioni normali, provocando problemi di sicurezza e producendo il fenomeno del cross-permeation. Questo evento è causato dalla permeabilità di idrogeno e ossigeno nei materiali costituenti la membrana di separazione. Sebbene i valori di solubilità di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> attraverso le membrane perfluorinate sono molto bassi, idrogeno e ossigeno riescono a penetrare attraverso la PEM, si miscelano e, dal momento che il limite inferiore di H<sub>2</sub> in miscele idrogeno-ossigeno è abbastanza basso (4%), creano il pericolo di esplosione di queste miscele. Ad alte pressioni operative, gli effetti della permeazione diventano critici e, per questo motivo, misure di sicurezza devono essere tenute in considerazione e non possono essere evitate. Questo evento, tuttavia, è più probabile che accada nel compartimento dell'anodo, poiché la permeabilità dell'idrogeno è maggiore dell'ossigeno e quindi ci sarà un flusso predominante dal catodo all'anodo, con conseguente concentrazione di idrogeno nell'anodo maggiore di quella di ossigeno nell'anodo. Lo studio condotto da Grigoriev et al. in [24] mostra i valori sperimentali del coefficiente di diffusione e di permeabilità, strettamente connessi, di idrogeno e ossigeno attraverso una membrana di Nafion a differenti valori di temperatura. Ad alte temperature e pressioni, il valore di diffusione di H<sub>2</sub> è maggiore di un ordine di grandezza rispetto a O<sub>2</sub>. Questa involuta diffusione attraverso la membrana, quindi, può generare la formazione di miscele pericolose di H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> provocando la degradazione della membrana ma, soprattutto, il pericolo di esplosione.

Per far fronte a questa situazione, esperimenti condotti su PEM ad alte pressioni e normative come la NFPA 2 propongono linee guida generali da applicare, per prevenire questo evento indesiderato.

La soluzione più semplice proposta da Grigoriev et al. in [25] è quella di aumentare lo spessore della membrana dell'elettrolizzatore, poiché il flusso di diffusione dell'idrogeno  $\varphi$  attraverso essa è inversamente proporzionale al suo spessore  $L$ , secondo la legge di Fick (7) in condizioni stazionarie che regola il processo.

$$\varphi = D * \frac{\Delta C}{L} \quad (7)$$

Tale flusso dipende anche dal coefficiente di diffusione  $D$  dell'idrogeno e dal gradiente di concentrazione  $\Delta C$  e quindi dalla differenza di pressione tra le due regioni. Tuttavia, è da tenere in considerazione il fatto che, aumentando lo spessore, aumenta la resistenza della membrana e quindi le perdite ohmiche.

Un'altra soluzione proposta per prevenire il problema è il trattamento della superficie della membrana per ridurre la permeazione. Ad esempio, l'aggiunta di fosfato di zirconio nello strato superficiale della membrana ha mostrato ottime riduzioni del fenomeno di cross-permeation.

Il rischio di formazione di miscele esplosive è presente non solo all'interno dell'elettrolizzatore, ma anche nel circuito ausiliario dove sono presenti i separatori liquido-gas, dispositivi necessari per scindere le miscele bifasiche, posti al di là degli scomparti anodici e catodici. È possibile evitare di avere queste miscele potenzialmente esplosive installando un ricombinatore di gas il più vicino possibile alla cella elettrolitica. Questo dispositivo è in grado di ricombinare idrogeno e ossigeno in acqua, grazie ad un catalizzatore posizionato al suo interno che ne aumenta la velocità. La reazione permette la combustione dei due gas all'interno del ricombinatore, riducendo il pericolo di esplosione all'esterno. Ciononostante, la reazione è esotermica e può provocare un riscaldamento del catalizzatore.

Per far fronte all'esplosione di queste miscele pericolose, è bene tenere distanziati gli elettrolizzatori ed i circuiti ad esso connessi da eventuali fonti di innesco. La normativa NFPA 2 [3] viene in aiuto per la prevenzione di questo pericolo, indicando misure di ubicazione ed installazioni di elettrolizzatori.

Relativamente al posizionamento di un elettrolizzatore:

- Deve essere ancorato e posizionato in modo tale da non essere interessato da temperature rigide ed eventi sismici;
- Il sistema deve essere protetto e non accessibile a personale non autorizzato, ma solo al corpo dei Vigili del fuoco;
- Deve essere dotato di un sistema di tubi di sfiato in conformità con la normativa CGA G-5.5 *Hydrogen vent Systems*. L'uscita del camino di sfogo deve essere localizzata all'esterno, lontano da fonti d'accensione, prese d'aria ed aperture di edifici, e deve essere localizzato ad un minimo di 3 metri sopra il suolo, 1.5 metri da tetti di edifici, 0.61 metri sopra attrezzature ausiliare, in modo tale che l'eventuale radiazione di calore non danneggi persone o beni.

Relativamente all'installazione Indoor di elettrolizzatori:

<b>Esposizione</b>	<b>Distanza [m]</b>
Fiamme libere ed altre fonti di ignizione	7.6
Prese di ventilazione di impianti di condizionamento e compressori d'aria situati nella stessa stanza dell'impianto ad idrogeno	15
Depositi di gas infiammabili	15
Gas tossici, piroforici, ossidanti, corrosivi e gas reattivi instabili di classi 2,3 e 4	6.1

Tabella 2 - Distanze per elettrolizzatori - Indoor [3]

Inoltre, per installazioni indoor di elettrolizzatori, la normativa esorta l'utilizzo di sistemi di ventilazione, naturale o forzata, all'interno dell'area dove l'impianto è installato, per garantire una concentrazione media di idrogeno al di sotto del 25% del limite inferiore di infiammabilità. Sistemi di rilevamento di idrogeno devono essere installati in grado di attivare i sistemi di ventilazione. Quest'ultimi devono assicurare un tasso di ventilazione non minore di  $0.0051 \text{ m}^3/\text{sec}/\text{m}^2$ . I gas di scarico contenente idrogeno, essendo più leggeri dell'aria, devono essere raccolti entro 30.5 cm dal soffitto. I sistemi di scarico della ventilazione che trasportano miscele di idrogeno devono terminare in un punto all'aperto non inferiore a 1.8 m da pareti esterne e tetti di edifici e 9.1 m da pareti costituite da materiale combustibile. Infine, per ventilazioni meccaniche, deve essere previsto un interruttore di arresto manuale all'esterno della camera dove si trova l'impianto, e deve essere etichettato come segue:

## WARNING:

### VENTILATION SYSTEM EMERGENCY SHUTOFF

Relativamente all'installazione Outdoor di elettrolizzatori:

- Deve essere ancorato e posizionato in modo tale da non essere interessato da pioggia, neve, ghiaccio, vento o fulmini;
- Per installazioni sui tetti, il materiale del tetto al di sotto ed entro 30,5 cm in orizzontale dall'elettrolizzatore non deve essere infiammabile o di Classe A;
- Se il volume del sistema di generazione di idrogeno è minore di 28 m<sup>3</sup> in un'area non provvista di sistema sprinkler e in cui l'elettrolizzatore non è contenuto in un gas room (stanza ventilata adatta ad ospitare bombole o equipaggiamento di idrogeno), o è minore di 56 m<sup>3</sup> in un'area non provvista di sistema sprinkler ma in cui l'elettrolizzatore è contenuto nel gas room, o è minore di 56 m<sup>3</sup> in un'area provvista di sistema sprinkler e in cui l'elettrolizzatore non è contenuto nel gas room, o minore di 112 m<sup>3</sup> in un'area provvista di sistema sprinkler e in cui l'elettrolizzatore è contenuto nel gas room, la normativa raccomanda l'adozione delle distanze di separazione della tabella seguente.

Quantità nell'area [m <sup>3</sup> ]	Distanze minime [m]			
	Tra i siti di produzione	Confine di lotto	Strade pubbliche	Edifici con muri con resistenza al fuoco di 2 ore
0-119,64	1,524	1,524	1,524	0
119,65-598,19	3,048	3,048	3,048	1,524
598,20-1435,66	3,048	4,572	4,572	1,524
1435,67-2392,77	3,048	6,096	6,096	1,524
2392,78-5663,37	6,096	7,620	7,620	1,524

Tabella 3 - Distanze elettrolizzatori - Outdoor 1

- Se, invece, il volume del sistema di generazione di idrogeno è maggiore dei precedenti valori nelle diverse quattro soluzioni di installazione, la normativa esorta ad assumere i valori della seguente tabella per prevenire l'esplosione di eventuali miscele createsi durante il processo di elettrolisi dell'acqua.

<b>Pressione [bar]</b>	<b>&gt;1,034 &amp; &lt;= 17,24</b>	<b>&gt;17,24 &amp; &lt;= 206,84</b>	<b>&gt;206,84 &amp; &lt;= 517,11</b>	<b>&gt;517,11 &amp; &lt;= 1034,21</b>
<b>Diametro interno tipico piping [mm]</b>	52,5 mm	18,97 mm	7,31 mm	7,16 mm
<b>Gruppo esposizione 1</b>	5	6	4	5
<b>Gruppo esposizione 2</b>	5	6	3	4
<b>Gruppo esposizione 3</b>	4	5	3	4

Tabella 4 - Distanze elettrolizzatori - Outdoor 2 [3]

Per la spiegazione del significato del gruppo di esposizione e i valori del diametro tipico, si fa riferimento alla tabella 11 nella sezione dello stoccaggio.

Qui di seguito, una tabella riepilogativa con il rischio identificato per questa tipologia di produzione di idrogeno. In giallo si riportano le misure di prevenzione descritte precedentemente, mentre in azzurro le misure di protezione. In questo caso, sono assenti in quanto non sono specificate dettagliatamente nelle fonti [3] [25].

CAUSE	EVENTO	NFPA 2 [3]	LETTERATURA [25]
Alta pressione di esercizio (soprattutto nei PEM)	Cross-permeation e formazione di miscele esplosive	-Raccomandazioni sull'ubicazione del sistema, dotato di sistema di sfiato -Rispettare distanze minime per installazioni Indoor e garantire una ventilazione costante e sufficiente per mantenere la concentrazione di idrogeno sotto il 25% del LFL -Distanze minime da rispettare per installazioni outdoor	-Aumentare lo spessore della membrana dell'elettrolita solido -Trattamento della superficie della membrana -Promuovere la combustione di idrogeno con ossigeno nel circuito usando un ricombinatore di gas

Tabella 5 - Comparazione normativa elettrolizzatori

### ***Steam Reformer – eventi pericolosi e misure***

Il processo di produzione di idrogeno mediante lo steam reforming del metano è affetto da alcuni potenziali pericoli, differenti dalla tecnologia di produzione descritta precedentemente. Il processo del reforming del metano giunge a pressioni di esercizio di 35 bar (3500 kPa) e temperature di 900°C nella sezione dell'impianto dove è presente il reformer, il reattore in cui avviene la conversione del metano in syngas. Di conseguenza, questo metodo di produzione dell'idrogeno presenta il pericolo di rilascio di gas infiammabile nella sezione dello steam reforming, date le elevate condizioni di temperatura e pressione di esercizio che possono danneggiare dei costituenti del sistema, e conseguente esplosione se non mantenute ad una adeguata distanza da possibili fonti di ignizione e se non si interviene nel sistema stesso. A valle del reformer, e come già descritto precedentemente, nella sezione del water gas shift (WGS) avviene la reazione del monossido di carbonio con vapore. Un altro potenziale pericolo che si presenta maggiormente in questa parte dell'impianto è il rilascio di gas tossico. Infatti, in caso di malfunzionamento di qualche componente del sistema, la miscela trattata all'interno può fuoriuscire e, essendo costituita prevalentemente da monossido di carbonio, può risultare pericolosa in atmosfera. La CO, infatti, è una tossina in grado di distruggere i globuli rossi e, quindi, risulta tossica sia per i vertebrati sia per gli invertebrati, conducendo alla morte se accumulata in concentrazioni superiori a 35 ppm.

Il pericolo di rilascio di gas tossico è un aspetto da tenere in considerazione durante l'operazione dell'impianto, in quanto il componente principale in ingresso alla sezione WGS è il monossido di carbonio. Una ostruzione delle valvole nelle tubazioni o un'ostruzione delle tubazioni stesse può causare un decremento della portata di fluido con conseguente accumulo di pressione. Un valore di temperatura troppo elevato all'ingresso dell'impianto WGS (>500°C) può scaturire in un aumento di pressione nella condotta. Una bassa temperatura (<300°C), invece, può causare il fenomeno dell'infragilimento da idrogeno nella membrana del reattore e, quindi, cricche e malformazioni della membrana stessa. Un malfunzionamento dell'unità di depurazione del gas in entrata potrebbe essere la causa dell'avvelenamento della membrana e una diminuzione dell'efficienza della conversione del monossido di carbonio, con conseguente aumento della percentuale di gas tossico presente in questa sezione. Infine, perdite nelle tubazioni sono in grado di far fuoriuscire una sostanziale quantità di gas nel locale dove è installato il sistema WGS. Queste sono le principali cause che possono provocare severi danni e per cui sono necessarie misure di prevenzione e protezione da adottare per ridurre la frequenza con cui si manifestano.

La normativa americana NFPA 2 obbliga l'installazione di rilevatori di monossido di carbonio negli ambienti indoor dove avviene la reazione WGS per prevenire l'accumulo di questa sostanza nel caso di rilascio in aria. Allo stesso modo, lo studio di Koc et al. del reattore WGS, in [26], esorta l'installazione di questi dispositivi di prevenzione in più posizioni del reattore. In caso di perdita, un efficace misura di protezione risulta l'attivazione di questi sensori e l'avvio del sistema di spurgo tramite gas inerte. Sebbene questi gas non prendono parte alle reazioni (in questo caso, la potenziale reazione tra il monossido di carbonio e l'aria), sono in grado di influenzare il trasporto di calore e la velocità di reazione. In questa applicazione, risulta molto utile per aumentare la sicurezza dell'impianto in quanto è capace di rimuovere il potenziale gas pericoloso fino a quando la sorgente della perdita viene identificata per la riparazione. I gas inerti più comuni sono l'azoto e i gas rari come l'elio, il Neon, l'Argon, il kripton, lo xenon.

Per prevenire l'evento di blocco di tubazione all'ingresso del reattore, una incisiva misura da adottare risulta l'installazione di linee di buck-up e linee extra di alimentazione. In tal modo, in caso di ostruzione della tubazione che conduce la CO al reattore dove avviene la reazione WGS, l'utilizzo di queste linee di supporto agiscono per non interrompere il flusso e per non arrestare la produzione di idrogeno. Infine, una causa di accumulo di sostanze tossiche in questa sezione dell'impianto è rappresentato dalla reazione tra il materiale della membrana del reattore WGS ed eventuali impurità presenti nel flusso in ingresso proveniente dal reformer. Se non rimosse, queste impurità possono reagire con il materiale della membrana per formare idrogeno misto ad acidi con elevata tossicità. Nell'analisi [26] è stata utilizzata una membrana a Palladio che ha dato origine, insieme all'acido solfidrico presente nel flusso, a concentrazioni di  $H_2S/H_2$  che hanno sia danneggiato la membrana sia diminuito la purezza di idrogeno ottenuto. Ed ecco che un ottimo monitoraggio della purezza dell'idrogeno, un controllo dell'unità di purificazione del gas in entrata ed un eventuale sostituzione della membrana sono misure utili per provvedere a questo problema.

Il reformer è il principale luogo dove il pericolo di creazione di miscele esplosive è più elevato, principalmente dovuto alle elevate temperature e pressioni di esercizio. Queste tendono ad allargare il range di infiammabilità delle sostanze, abbassando il limite inferiore ed aumentando il limite superiore. Inoltre, alte temperature agiscono sulla tensione di vapore, sulla velocità di propagazione della fiamma e sulla tendenza all'autoaccensione delle miscele. Quindi, queste condizioni aumentano la probabilità di innesco delle miscele infiammabili. A causa delle continue sollecitazioni di pressione e temperatura, possono accadere deformazioni e rotture dei tubi di reforming contenente il combustibile, con conseguenti perdite e rilasci.

Anche in questo caso, la normativa americana NFPA 2 interviene dando dei requisiti di ubicazione ed installazione per prevenire che eventuali rilasci di gas infiammabili possano innescarsi e risultare in un incendio. Nel dettaglio, queste misure risultano uguali a quelle adottate per gli elettrolizzatori e riportate nel precedente paragrafo. In più, per applicazioni outdoor, viene riportata la distanza minima di 15 metri da mantenere tra i terminali di uscita del reformer ed impianti di ventilazione e condizionamento aria (HVAC), porte, finestre ed altre aperture di edifici circostanti. In aggiunta, per installazioni indoor in aree progettate per usi non industriali, il locale dove è posizionato l'impianto deve essere separato dal resto dell'edificio da pavimento, mura e soffitto realizzati con materiali aventi resistenza al fuoco di almeno 1 ora.

L' European Industrial Gases Association EIGA ha divulgato una pubblicazione applicata al reforming da gas naturale e altri idrocarburi leggeri, con lo scopo di informare e dare linee guida per l'operazione e la manutenzione dei reformer, relativi a potenziali pericoli del processo di combustione [27]. Durante la fase di avvio del reformer, l'EIGA obbliga la purificazione della caldaia, dove avviene la combustione, con aria per assicurare la rimozione di eventuale gas infiammabile presente all'interno. Questa misura preventiva di purificazione prevede un flusso totale di spurgo di 4 o 5 ricambi d'aria. Insieme a questa misura, è associato un controllo delle valvole e delle guarnizioni tramite pressurizzazione delle tubazioni per assicurare l'assenza di eventuali perdite.

Nell'ottica di controllare i parametri di una corretta e sicura combustione, la pubblicazione obbliga l'installazione di sensori per prevenire qualunque tipo di variazione delle condizioni di combustione:

- Sensori per il controllo di un flusso d'aria adeguato al processo di combustione;
- Sensori per il rilevamento della fiamma per assicurarne la presenza nei bruciatori (almeno un sensore in ciascuna fila di bruciatori);
- Dispositivi di monitoraggio della temperatura e della pressione nella camera di combustione.

In aggiunta, è obbligatoria l'ispezione dei tubi di reforming, cioè quelle tubazioni contenenti i combustibili reagenti della reazione, per prevenire la presenza di punti più caldi ed eventuali deformazioni o perdite dovute alle alte temperature. Il colore dei tubi è un ottimo indicatore della temperatura in quanto una non uniformità di esso indica la presenza di punti più caldi. Il collaudatore deve essere a conoscenza di questa variazione di colori durante l'ispezione. La misurazione della temperatura delle pareti delle tubazioni può avvenire tramite un pirometro ad infrarossi o altri dispositivi di misura. Infine, il documento elenca le misure di salvaguardia per il personale impiegato in queste procedure, per ridurre il pericolo di esposizione all'eventuale

incendio o esplosione. La protezione del personale include l'utilizzo di casco, scarpe di sicurezza, uniforme ignifugo, guanti, occhiali e protezioni dell'udito. In aggiunta, è raccomandato l'utilizzo di sensori portatili per il monitoraggio di gas dato il rischio di perdita.

Nel caso i dispositivi di rilevamento sopracitati percepiscono variazioni dalle condizioni normali di operazione, misure di protezione devono essere attivate immediatamente per evitare il rischio di incendio o esplosione. Il documento rilasciato dall'EIGA dà una risposta a questo evento suggerendo alcune misure efficaci utili. Un blocco di sicurezza della combustione deve avvenire se si ha una perdita del flusso d'aria adeguato alla combustione in modo da isolare le sorgenti di combustibile dal reformer ed evitare condizioni di combustione anomale. Invece, un'assenza del rilevamento della fiamma da uno o più bruciatori deve attivare un allarme per poter intervenire sul guasto. In più, condizioni anomale segnalate dai sensori di temperatura e pressione devono attivare interruttori di sicurezza. Questi bloccano la combustione se la temperatura all'uscita del reformer è troppo elevata e se la pressione del combustibile o la pressione all'interno del reformer scendono al di sotto o al di sopra di certi valori. I limiti di soglia che attivano i sistemi di sicurezza vengono stabiliti sulla base dei criteri di progettazione strutturale del sistema e sulle prove di efficienza condotte.

La tabella successiva riepiloga gli eventi con le rispettive cause fin ora descritte nel processo di steam reforming con le misure di prevenzione (giallo) e protezione (azzurro) connesse.

	CAUSE	EVENTO	NFPA 2 [3]	EIGA (Doc 172-19) [27]	Letteratura [26]
Water-gas shift	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Perdita nella linea di alimentazione o nella tubazione all'uscita del WGS;</li> <li>-Ostruzione di valvole;</li> <li>-Malfunzionamento dell'unità di depurazione del gas;</li> <li>-Condizioni di temperatura anomale</li> </ul>	Aumento pressione e Rilascio gas tossici	Installazione di un rilevatore di monossido di carbonio nella camera dove è presente il WGS		<ul style="list-style-type: none"> <li>-Installazione di sistemi di rilevamento;</li> <li>-Installazione di linee back-up e linee extra di alimentazione;</li> <li>-Check continuo sulle valvole;</li> <li>-Monitoraggio purezza di H2 prodotto</li> </ul>
					<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sistema di spurgo per eliminare il potenziale gas</li> <li>-Utilizzo delle linee di backup e linea extra di alimentazione</li> <li>-Sostituzione membrana</li> </ul>
Reformer	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alte condizioni di temperatura (fino a 900°C) e pressione (fino a 35 bar/3500 kPa)</li> <li>-Deformazione e perdita nei tubi</li> </ul>	Rilascio gas infiammabile e esplosione	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Stesse raccomandazioni degli elettrolizzatori per ubicazione ed installazioni Indoor e Outdoor con Impianto di ventilazione. Per Outdoor: distanza di 15 m tra i terminali di uscita dell'impianto e HVAC, porte e finestre;</li> <li>-Per applicazioni non industriali: uso di materiali con resistenza al fuoco di almeno 1 ora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fase di avviamento: Rimozione gas infiammabile tramite spurgamento con vapore (4-5 ricambi)</li> <li>-Installazione di sensori per il rilevamento fiamma per garantirne la presenza nei bruciatori (almeno uno in ciascuna fila di bruciatori)</li> <li>-Installazione di dispositivi di rilevamento della temperatura e della pressione</li> <li>-Ispezione dei tubi</li> <li>-Utilizzo di dispositivi di protezione adeguati</li> </ul>	
				<ul style="list-style-type: none"> <li>-La perdita del flusso d'aria minimo adeguato deve attivare il blocco di sicurezza della combustione;</li> <li>-La perdita del segnale di rilevazione della fiamma deve provocare l'attivazione di un allarme</li> <li>-I sensori di rilevamento di pressione devono attivare un blocco di sicurezza della combustione in caso di superamento dei limiti di bassa ed alta pressione, sulla base dei criteri di progettazione e/o di prova dell'efficienza del bruciatore</li> <li>-L'elevata temperatura all'uscita del processo di reforming deve attivare un blocco di sicurezza della combustione. Il limite di</li> </ul>	

				temperatura elevata dovrebbe essere basata sull'integrità meccanica e sui limiti di progettazione del sistema di uscita del processo di reforming	
--	--	--	--	---	--

Tabella 6 - Comparazione normativa Steam reforming

### **Gasifier – eventi pericolosi e misure**

Il terzo metodo di produzione di idrogeno che viene analizzato dal punto di vista della sicurezza e dei pericoli legati a questa tecnologia è la gassificazione tramite carbone o biomassa. Questo processo è largamente diffuso nel mondo per vari usi finali, tra cui la produzione di idrogeno. All'interno di un reattore, il gassificatore, la materia prima viene fatta reagire con aria, a temperature elevate fino a 1400°C, per produrre una miscela di CO, idrogeno e residui di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, chiamata gas di sintesi o syngas. Questa poi viene trattata similmente al processo di steam reforming, tramite reazione nella caldaia del reformer e, a seguire, tramite la reazione water-gas shift.

Quindi, i pericoli associati a questa tecnologia sono dovuti all'utilizzo ad alte temperature del syngas poiché esso contiene gas infiammabile (idrogeno) e tossico (monossido di carbonio). Un guasto alla tubazione contenente questa miscela può risultare in un danno parziale, una foratura, o completo, una rottura, del tubo. A seconda del danno, si ha un rilascio di gas infiammabile in atmosfera, in maniera simile a ciò che avviene negli altri due metodi di produzione, con possibile innesco della miscela, sia immediato sia ritardato. Una quantificazione del pericolo dipende da numerosi fattori in quanto viene coinvolta una miscela di gas infiammabili e non una singola sostanza. E dunque, si deve tenere in considerazione non solo i limiti di infiammabilità, la temperatura di auto ignizione e l'energia minima di ignizione dei singoli componenti, ma soprattutto i valori relativamente alla miscela intera, che cambiano a seconda delle percentuali dei gas presenti. Gli effetti di questi potenziali pericoli possono essere l'esplosione o il jet fire, nel caso di ignizione, o il rilascio di una nube tossica, nel caso in cui non avviene l'ignizione della miscela rilasciata.

L'analisi di rischio condotta da Stolecka e Rusin in [28] sui pericoli di rilascio da una conduttura di syngas, prodotta dalla gassificazione di carbone, ha mostrato interessanti risultati. In particolare, con una miscela contenente il 32% di idrogeno, il rilascio e l'ignizione del syngas provoca il pericolo di morte sugli esseri umani nell'area circostante di 214 m<sup>2</sup>, se provocata da un danno parziale (foratura), e 2.5 volte maggiore se provocata da una completa rottura della tubazione. Invece, il rilascio di nube tossica ha mostrato il pericolo di morte ad esseri umani nell'area circostante di 444 m<sup>2</sup>.

Un'identificazione dei pericoli ed una valutazione del rischio sono misure essenziali per la determinazione di misure di prevenzione e protezione da adottare in questo metodo di produzione, così come negli altri. Anche in questo caso, la normativa americana NFPA 2 riveste un ruolo fondamentale, fornendo interessanti misure da adottare per la rilevazione dei pericoli e la protezione antincendio per i gassificatori:

- Uso di sistemi di rilevamento di gas infiammabile, in modo tale da interrompere il processo nel caso in cui il livello di gas supera il 25% del limite inferiore di infiammabilità;
- Installazione di dispositivi di identificazione di gas tossici, comprendendo il rilevamento del monossido di carbonio;
- Utilizzo di sensori di temperatura in tutta l'area del gassificatore. In caso di rilevamento di incendio, attivazione del sistema antincendio e arresto del gassificatore.

Tutti questi dispositivi di rilevamento devono essere collegati a dispositivi di allarme visivo. Infine, per pericoli rilevati diversi dall'incendio, l'attivazione dell'arresto di emergenza deve avvenire in accordo con le raccomandazioni del costruttore o con le disposizioni normative locali.

## 2.2 STOCCAGGIO

Successivamente alla fase di produzione, sorge la necessità di accumulare l'idrogeno prodotto prima di essere utilizzato. Lo stoccaggio di idrogeno rappresenta una fase fondamentale per la crescita della filiale di idrogeno e molte attività di ricerca e sviluppo sono focalizzate per migliorare le tecnologie di stoccaggio presenti e per progredire sul accrescimento delle tecnologie disponibili. L'immagazzinamento di idrogeno dipende fortemente dal tipo di applicazione ed ogni forma presenta dei vantaggi e svantaggi, che bisogna analizzare per ottimizzare il sistema al fine di renderlo affidabile e sicuro. Le più diffuse tecnologie di stoccaggio per l'idrogeno sono divise principalmente in due grandi categorie: sistemi di accumulo fisici e sistemi basati sui materiali. I primi comprendono lo stoccaggio di idrogeno in forma gassosa, in forma liquida o tramite compressione in forma criogenica, i secondi comprendono sistemi di assorbimento fisici e chimici di materiali [22] [29]. I due metodi più utilizzati al giorno d'oggi per lo stoccaggio di idrogeno sono la compressione sotto forma di gas e la liquefazione dell'idrogeno, quindi sotto forma di liquido.

L'immagazzinamento come gas compresso è la più semplice tecnologia in quanto le uniche attrezzature necessarie sono un compressore ed un contenitore pressurizzato. Tuttavia, il basso valore dell'energia per unità di volume che caratterizza l'idrogeno in fase gassosa ( $11 \text{ MJ/m}^3$ ) esige l'utilizzo di contenitori di grandi dimensioni per avere una sufficiente quantità di energia stoccata, con conseguente aumento dei costi, del peso del contenitore e una maggior attenzione verso i pericoli associati a codesti serbatoi. Per applicazioni industriali in cui le dimensioni ed il peso dello stoccaggio non influiscono in maniera principale, l'accumulo di idrogeno come gas compresso è la soluzione più conveniente, in modo tale da ridurre i costi e le perdite di energia durante il processo di compressione. L'idrogeno può essere stoccato anche sotto terra, in caverne, per evitare l'utilizzo di contenitori pressurizzati, introducendo, però, altri problemi come i costi di escavazione e rischi ambientali. Generalmente, viene immagazzinato in contenitori cilindrici a temperatura ambiente e pressioni elevate, oppure in contenitori sferici per quantità superiori a  $15000 \text{ Nm}^3$ . Tipiche pressioni di esercizio sono 200-500 bar, ma si raggiungono pressioni fino a 700 bar (alcune prove sono state effettuate fino a 1000 bar). Viste le elevate pressioni che il contenitore deve supportare, la scelta del materiale e dell'isolamento assumono un ruolo fondamentale durante la fase di design. Esistono quattro tipologie di contenitore utilizzate per lo stoccaggio di idrogeno. Il primo è realizzato in alluminio o acciaio, risulta molto pesante ma economico, e viene utilizzato per pressioni fino a 200 bar. La seconda tipologia comprende sistemi in acciaio con un involucro di fibra di vetro composito,

capace di sopportare pressioni più elevate (300 bar), e presenta costi più elevati ma un'ottima riduzione in termini di peso. La terza tipologia è realizzata in materiale composito con fibra di carbonio avvolto con un rivestimento in metallo, mentre la quarta è costituita totalmente da fibra di carbonio. Questi ultimi due tipi di vessels risultano in grado di sopportare pressioni elevate (fino a 700-1000 bar), e sono caratterizzati da un notevole leggerezza (il peso è ridotto fino all'80% rispetto la prima tipologia) e costi molto elevati (il doppio dei primi). Esiste, anche, un serbatoio, in fase di sperimentazione, sviluppato nel 2010 e realizzato in materiale composito ma senza rivestimento. L'integrità strutturale e la resistenza meccanica di questi contenitori, tuttavia, sono fortemente dipendenti dalle condizioni di pressione e dal comportamento dell'idrogeno in contatto con i materiali, che possono provocare, dunque, rotture delle pareti e conseguente fuoriuscita della sostanza.

Al contrario, l'accumulo di idrogeno in forma liquida avviene alla sua temperatura di ebollizione (-252.76°C) e pressione atmosferica. I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, turbine e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento che permette di passare da idrogeno gassoso a idrogeno liquido. La liquefazione dell'idrogeno è costosa e dispendiosa, oltre ad essere caratterizzata da elevate perdite di energia (fino al 40%). A queste condizioni, tuttavia, presenta una maggiore densità ed un maggior contenuto energetico per unità di volume, non richiedendo elevate dimensioni di stoccaggio. Per il settore del trasporto e per applicazioni spaziali dove le dimensioni ed il peso assumono un ruolo di notevole importanza, viene preferito, infatti, l'accumulo di idrogeno in forma liquida. Ciononostante, la temperatura a cui viene liquefatto implica la trattazione dell'idrogeno come gas criogenico, aumentando il rischio associato a questa tipologia di impianto. Qualsiasi trasmissione di calore al liquido causerebbe l'evaporazione di una parte dell'idrogeno. L'impiego di contenitori criogenici isolati può far fronte a questo problema. Tuttavia, il materiale utilizzato nelle pareti del vessel e quello utilizzato nell'isolamento devono essere in grado di far fronte ai problemi di infragilimento, di evaporazione e di eventuali danni dall'esterno per ridurre il rischio di rottura e rilascio. Per il rivestimento del vessel vengono utilizzati, generalmente, alluminio, leghe di alluminio e litio o materiali compositi. Per l'isolamento dell'intero vessel, invece, vengono utilizzati intercapedini con il vuoto o particolari tipi di schiume a celle chiuse.

L'idrogeno può essere immagazzinato tramite assorbimento di sostanze chimiche o fisiche, in cui l'idrogeno è legato in modo stabile e reversibile. Si tratta di metodi in cui l'idrogeno viene assorbito o rilasciato da alcune sostanze a seguito di un assorbimento o rilasciamento di calore, sia nella

superficie del solido (adsorbimento) sia all'interno del solido stesso (assorbimento). Nell'assorbimento chimico, le molecole di idrogeno vengono scisse in atomi e legate al materiale tramite legami chimici forti. Gli idruri metallici sono i materiali più utilizzati per lo stoccaggio di idrogeno per via della loro elevata abilità ad assorbire e rilasciare l'idrogeno. Altri composti organici in grado di svolgere questa funzione in maniera efficace sono i Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). D'altro canto, l'assorbimento fisico dell'idrogeno avviene grazie a materiali porosi con elevate superfici di assorbimento e basse energie leganti. Tra tutti, i Metal Organic Frameworks (MOFs) sono i più utilizzati.

Un'innovativa forma di stoccaggio è rappresentata dall'idrogeno compresso e criogenico, il quale è un gas criogenico supercritico. Questo metodo consiste nella compressione di idrogeno gassoso alle temperature criogeniche (-253°C). Rappresenta una tecnologia sofisticata, è contraddistinto da un'alta densità di stoccaggio, un efficace rifornimento del contenitore ed elevati livelli di sicurezza grazie all'involucro del serbatoio tramite il vuoto. Tuttavia, presenta alcuni limiti tecnologici, alti costi di fabbricazione e manutenzione, ed è per questo motivo che si tratta di un metodo in via di sviluppo.

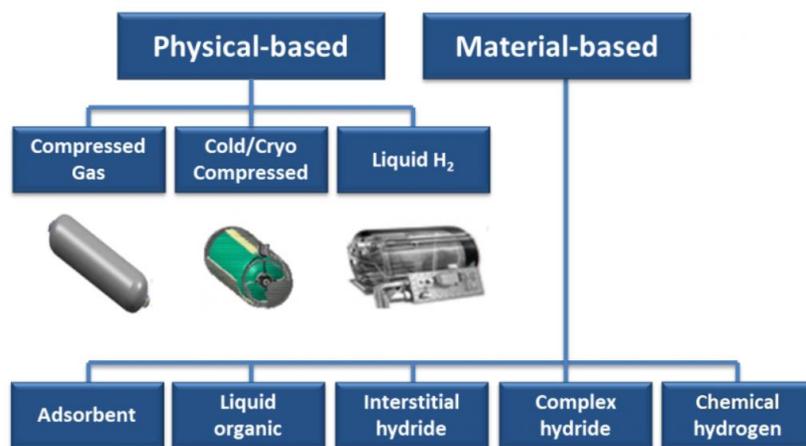


Figura 4 - Metodi di stoccaggio idrogeno

In questa sezione, verranno enunciate e discusse le principali cause, con le relative conseguenze, di un probabile rilascio di idrogeno, connesse all'accumulo di idrogeno sia in forma gassosa sia in forma liquida. Molte di queste cause dipendono direttamente dalle caratteristiche della sostanza analizzate precedentemente, altre dipendono dalle condizioni operative o da eventi esterni. Complessivamente, sia per lo stoccaggio gassoso sia per quello criogenico, vengono ripartite in due grandi aree: problemi legati alle proprietà del materiale e problemi legati alla gestione dell'idrogeno [29] [30].

### ***Cause di rilascio da idrogeno gassoso stoccato***

Per ciò che concerne lo stoccaggio di idrogeno gassoso compresso, si possono esporre alcune delle cause più usuali relativamente alle proprietà dell'idrogeno. In primo luogo, l'infragilimento è molto frequente durante la fase di immagazzinamento. Essendo l'idrogeno costantemente in contatto con le pareti del vessel ed essendo quest'ultime realizzate in alluminio o acciaio (tipologie 1 e 2 descritte sopra), è frequente la diffusione delle molecole di idrogeno nel materiale e la degradazione delle proprietà meccaniche del materiale. Questo fenomeno dipende da numerosi fattori, quali la purezza del metallo, le condizioni della superficie interna del vessel, il tempo di contatto, le condizioni di pressione e temperatura. Per lunghi periodi di contatto tra l'idrogeno ed il metallo e per pressioni sempre più elevate, è ricorrente la diminuzione della resistenza meccanica del materiale con probabile rottura delle pareti del vessel e rilascio di idrogeno ad alta pressione che potrebbe danneggiare l'ambiente e recare danno alla salute umana.

Un altro fenomeno che occorre ad alte pressioni e nei vessel provvisti di rivestimento esterno è la formazione di bolle nel rivestimento stesso. L'idrogeno sotto forma di gas compresso viene assorbito dal rivestimento e, se non fugge per diffusione ad un'adeguata velocità, avviene una depressurizzazione all'interno e l'idrogeno rimane intrappolato, provocando la formazione di cavità nel rivestimento e incidendo, quindi, sulla rottura di una parte di esso. Si può affermare che la creazione di queste vescicole dipende principalmente dalla permeabilità del rivestimento, dallo spessore di esso, dalla pressione iniziale del vessel e dalla pressione a seguito dello svuotamento.

Una causa di danno che si verificano solo nei vessel in materiale composito è il danneggiamento delle fibre di carbonio, caratterizzate da proprietà particolari. La delaminazione, la rottura delle fibre e l'impatto della geometria dei serbatoi compositi ad elevate pressioni di scoppio sono tutti aspetti da analizzare e da considerare durante la fase di progettazione di un vessel con questo materiale.

Un ulteriore evento in grado di degradare il vessel è l'esposizione al fuoco o a radiazioni termiche. Questo problema riguarda non solo le proprietà dell'idrogeno ma anche la gestione dell'impianto. La presenza di fiamme provoca un innalzamento della temperatura all'interno del vessel che può provocare diversi effetti. I polimeri e le resine, utilizzate nella costruzione dei serbatoi, sono particolarmente suscettibili a stress termici. Le particolari proprietà di infiammabilità dell'idrogeno, come la temperatura di auto ignizione, l'esteso range di infiammabilità o la bassa energia di ignizione, impongono l'adozione di misure di prevenzione e protezione dal contatto con il fuoco. In aggiunta, la presenza di alte temperature causa un incremento della pressione interna

(overpressurization) e la diminuzione della resistenza meccanica e, quindi, della vita utile del contenitore, procurando lacerazioni sulle pareti del vessel e rilasciando idrogeno nell'ambiente. Lo studio condotto da Zheng et al. [31] ha condotto un'analisi tridimensionale per valutare lo scambio termico in un vessel contenente idrogeno compresso a 700 bar esposto ad una sorgente di fuoco. I risultati, comunque, hanno mostrato un lento aumento della temperatura dell'idrogeno durante l'esposizione del vessel alle fiamme, in virtù del basso valore di scambio termico conduttivo nelle pareti del vessel. L'installazione di dispositivi di sovrappressione attivati termicamente (TPRD) sono un efficace strumento di protezione in quanto sono in grado di svuotare il contenitore in presenza di alte temperature in un breve periodo di tempo, per ridurre il rischio di scoppio. Un ulteriore strumento per rispondere al problema dell'esposizione all'alta temperatura è rappresentato dall'applicazione di pitture intumescenti, particolari sostanze capaci di gonfiarsi quando esposti al calore, aumentando quindi il volume, risultando vantaggiose come protezione passiva al fuoco.

Tuttavia, gli incidenti avvenuti nel passato hanno rilevato che difetti ed impurità sui materiali rappresentano circa il 15% delle cause di incidenti ad impianti ad idrogeno. La predominante percentuale appresa dalla storia degli incidenti è dovuta ad errori umani nell'area di lavoro e lacune procedurali. Nel dettaglio, questi incidenti sono stati provocati da inadeguate condizioni di lavoro durante l'installazione e la gestione dei sistemi ad idrogeno, da errori nella selezione dei materiali, o da omissioni di informazioni di componentistiche dell'impianto. Alcuni fattori che possono contribuire ad un potenziale errore umano sono: stress, tempo a disposizione, scarsa formazione, insufficiente comunicazione tra i management dell'azienda e l'equipaggio operativo.

### ***Cause di rilascio da idrogeno liquefatto stoccato***

In quanto allo stoccaggio di idrogeno liquefatto, si possono individuare delle cause di potenziali rischi, che possono essere classificati, anche in questo caso, in: problemi legati alle proprietà del materiale e problemi legati alla gestione della sostanza. Essendo la temperatura dell'idrogeno molto rigida (-252.76°C), le caratteristiche del materiale sono diverse rispetto a quando si trova in fase gassosa. L'infragilimento a basse temperature avviene quando l'idrogeno liquido entra in contatto con le pareti del vessel. A basse temperature, si verifica un cambiamento del comportamento del materiale costituente la parete del serbatoio da duttile a fragile, e una trasformazione della struttura cristallina. Una dettagliata ed accurata selezione del materiale delle pareti deve essere effettuata per evitare guasti e cedimenti ai serbatoi di stoccaggio. L'incidente avvenuto nel 1994 nella città di Cleveland (U.S) è un triste esempio di cedimento del vessel da sostanze liquide a basse temperature [32]. In quell'impianto di gas naturale liquefatto, il serbatoio cedette per via della bassa

temperatura del liquido, facendo scaturire una perdita di gas e provocando 130 morti e molti feriti, oltre a danni ambientali.

Il problema principale associato alla gestione della sostanza è dovuto alla sua esposizione ad alte temperature che provoca un immediato surriscaldamento del serbatoio di contenimento dell'idrogeno. Quest'ultimo, essendo liquefatto, subisce un aumento della temperatura sopra il punto di ebollizione, causando la vaporizzazione del liquido. Il risultato finale è l'esplosione della sostanza e la rottura del recipiente in pressione, accompagnato da una forte onda d'urto e da una diffusione dei frammenti di recipiente fino a centinaia di metri. Questa tipologia di esplosione viene chiamata BLEVE (boiling liquid expanding vapor explosion) e rappresenta il pericolo maggiore per uno stoccaggio di idrogeno allo stato liquido. Una vantaggiosa soluzione è data da un ottimo isolamento del vessel e da una adozione di misure di distanza protettive da possibili fonti calore esterne. Un'altra causa di surriscaldamento, descritta precedentemente, che può provocare l'ebollizione di idrogeno è la conversione delle molecole da para ad orto quando la sostanza viene liquefatta.

Condizione necessaria per la valutazione di misure di prevenzione e protezione in caso di rilascio di idrogeno ed ignizione è un'attenta analisi del comportamento dell'idrogeno rilasciato in atmosfera. Nello studio di Rigas e Sklavounos, [33], è stata condotta un'analisi computazionale per valutare la direzione del flusso di una perdita di idrogeno da un serbatoio di stoccaggio di idrogeno. I risultati hanno mostrato un diverso comportamento tra idrogeno stoccato in forma gassosa ed idrogeno in forma liquida. Nel primo caso, si è ottenuto una rapida ascesa dell'idrogeno rilasciato per via della bassa densità che caratterizza la sostanza. Nel secondo caso, l'idrogeno liquefatto a temperature criogeniche entra in contatto con l'aria a temperatura ambiente ed evapora per via di questa differenza di temperatura, miscelandosi con l'aria e creando un'atmosfera potenzialmente esplosiva. Tuttavia, la nuvola creata tende a rimanere in prossimità del pavimento, muovendosi quasi orizzontalmente, ed avendo una diffusione simile a quella del gas naturale liquefatto. I gas criogenici presentano una maggior densità e quindi l'idrogeno rilasciato propende ad accumularsi in strati inferiori dell'atmosfera e ad espandersi orizzontalmente.

***Misure di prevenzione e protezione - Decreto Ministeriale 23/10/2018 "Regola tecnica di prevenzione degli incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione dell'idrogeno per autotrazione"***

In Italia, l'installazione di un sistema ad accumulo di idrogeno prevede una serie di procedure legali ed amministrative e requisiti di autorizzazione da amministrazioni regionali e comunali [34]. Fanno parte dell'iter di costruzione di un impianto: il rispetto del piano di utilizzo del territorio, studio di fattibilità tecnico-economica dell'impianto, permessi di costruzione dal Corpo dei Vigili del Fuoco o da altre autorità come il Comitato Tecnico Regionale (CTR), l'Agenzia Regionale Protezione Ambiente (ARPA) e l'Autorità Locale per la Sicurezza (ASL). Le principali leggi di riferimento sono: la Direttiva apparecchiature a pressione (PED) 2014/68/UE e la Direttiva apparecchiature e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva (ATEX) 2014/34/EC. L'unica legge tecnica per i sistemi di accumulo di idrogeno è il Decreto Ministeriale del 23 ottobre 2018 "Regola tecnica di prevenzione degli incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione dell'idrogeno per autotrazione", l'unica normativa nazionale che considera l'applicazione di distanze di sicurezza per impianti ad idrogeno [35].

Il decreto in questione, abrogando il testo del 31/08/2006 che non prendeva in considerazione gli sviluppi tecnologici avvenuti negli ultimi anni (come la produzione di idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua), regola la progettazione, la costruzione e l'esercizio degli impianti di distribuzione di idrogeno per autotrazione. Le misure di sicurezza adottate dal decreto vengono esaminate in questo paragrafo poiché gli impianti fissi di distribuzione carburanti per l'autotrazione sono costituiti da unità di stoccaggio che rientrano tra gli elementi pericolosi dell'impianto e per cui vengono indicate misure qualitative e quantitative di sicurezza. Queste ultime non prendono in esame diverse condizioni di pressione dell'unità di stoccaggio e/o diversi volumi, ma vengono definite le condizioni massime di pressione e di quantitativo di stoccaggio di idrogeno gassoso: 1000 bar e 6000 Nm<sup>3</sup>. Le distanze di sicurezza devono essere rispettate in quanto costituiscono efficaci misure di protezione passive dal rischio di incendio.

Le unità di stoccaggio devono:

- Essere conformi alla norma ISO 19884;
- Essere recintate per un'altezza non inferiore a 1.8 m;
- Essere sorrette da supporti di materiale non combustibile e avente resistenza al fuoco almeno R60;
- Prevedere l'installazione di dispositivi di misura di pressione e temperatura interna del gas;

- Prevedere l'installazione di valvole di sicurezza che impediscano il superamento della pressione e della temperatura di progetto.

Le precedenti raccomandazioni rappresentano misure di prevenzione da adottare nella zona predisposta per l'unità di immagazzinamento di idrogeno. In particolare, si ha la possibilità di prevenire tempestivamente condizioni operative anomale che precedono l'eventuale fallimento di una parte del vessel.

Di seguito, vengono raggruppate le distanze di sicurezza in metri di un'unità di stoccaggio da diverse esposizioni, come indicate dal decreto:

<b>ESPOSIZIONE</b>	<b>DISTANZA DI SICUREZZA [m]</b>
<i>Confini di lotto</i>	15
<i>Distanza interna</i>	15
<i>Distanza esterna</i>	30
<i>Cabina energia elettrica</i>	22
<i>Scuole, ospedali, uffici, edifici per il culto, locali di pubblico spettacolo, impianti sportivi, complessi turistico-alberghieri, supermercati, centri commerciali, caserme</i>	60
<i>Luoghi con elevata affluenza di persone (stazioni di linee di trasporto pubblico, aree per fiere, mercati e simili)</i>	60
<i>Linee elettriche aeree (con valori di tensione &gt; 1000 V per CA, &gt;1500 V per CC)</i>	45

Tabella 7 - Distanze per stoccaggio gassoso - DM 23/10/2018

L'adozione di queste misure di protezione fa sì che possibili sorgenti di innesco siano adeguatamente distanziate dal sistema di accumulo e che, in caso di esplosione, persone ed oggetti non siano coinvolte. Spicca immediatamente il valore imposto per i luoghi con elevata affluenza di persone, come scuole, aree per fiere, supermercati, centri commerciali. Indiscutibile, è anche la distanza prevista per linee elettriche e cabine di energia elettrica, in quanto rappresentano facili sorgenti di ignizione.

## **Misure di prevenzione e protezione – NFPA 2**

L'edizione numero 2 dello standard *National Fire Protection Association* (NFPA) costituisce una collezione fondamentale per l'installazione e l'uso di tecnologie ad idrogeno, ed un documento di notevole importanza per la diffusione delle misure di sicurezza da adottare quando l'amministrazione di sistemi ad idrogeno è richiesta. Il codice tratta di misure di sicurezza nel caso di sistemi di produzione di idrogeno (elettrolizzatori, steam reforming) come è stato evidenziato nel precedente paragrafo, ma soprattutto vengono accentuate misure di sicurezza durante la fase di stoccaggio e gestione di contenitori di idrogeno gassoso e liquido. Sarà presentato una prima enumerazione delle condizioni generali da rispettare per prevenire e proteggere un sistema di accumulo, seguito dall'esposizione delle misure quantitative di sicurezza da rispettare.

### **Idrogeno gassoso (GH<sub>2</sub>)**

- Bombole di idrogeno gassoso devono essere progettate e fabbricate in conformità con il Dipartimento dei Trasporti degli Stati Uniti d'America (DOT), dalla legge canadese del trasporto di materiali pericolosi, o dalla normativa dei vessel della società americana degli ingegneri meccanici (ASME);
- Il supporto di cilindri contenenti GH<sub>2</sub> deve essere realizzato con materiale non combustibile ed il basamento deve essere progettato per prevenire il fenomeno del criosollevarimento;
- L'unità di stoccaggio deve prevedere l'installazione di dispositivi di sovrappressione che si attivano in caso di esposizioni termiche e conseguente aumento della pressione in modo tale da impedire che tale incremento superi la pressione di progetto;
- Il sistema di accumulo deve essere contrassegnato dall'etichetta:

WARNING: HYDROGEN — FLAMMABLE GAS — NO SMOKING — NO OPEN FLAMES

Fumare e l'uso di fiamme libere sono proibiti nel raggio di 7.6 m dal perimetro dell'aria di stoccaggio;

- L'area di stoccaggio deve essere distante almeno 3.1 m da vegetazione o da combustibili secondari ottenuti dallo smaltimento di rifiuti;
- Cilindri e contenitori di idrogeno gassosi non devono essere esposti a temperature maggiori di 52°C;

- Il trasferimento di  $\text{GH}_2$  tra contenitori diversi deve essere effettuato da personale qualificato e in conformità alla normativa P-1 “Safe Handling of Compressed Gases in Containers” pubblicata dall’associazione americana Compressed Gas Association;
- L’area che protegge i dispositivi ad idrogeno (Hydrogen Equipment Enclosure - HEE) deve essere limitata da almeno tre pareti ed un soffitto e deve avere un’area totale minore di 41.8  $\text{m}^2$ ;
- Per ogni HEE, devono essere previste non meno di due vie di fuga: deve essere rispettata una larghezza minima di 710 mm delle vie di fuga e un’altezza minima di 2.03 m lungo l’intero percorso di uscita;
- Nella zona dove è localizzato il sistema di accumulo, sistemi di emergenza devono essere presenti, operanti a seguito di un allarme attivato dai sistemi di rilevamento di fiamme (in ottemperanza alla NFPA 72) o di idrogeno maggiore del 25% del limite inferiore di infiammabilità;
- Deve essere garantita una ventilazione naturale o meccanica in ambienti chiusi. Le disposizioni relative alla ventilazione sono le stesse di quelle enunciate per l’uso di elettrolizzatori. Un dispositivo di rilevamento della ventilazione deve essere installato, atto ad attivare i sistemi di sicurezza nel caso in cui il flusso d’aria immesso nell’ambiente sia minore del 75% del flusso richiesto;
- L’area di stoccaggio deve essere separata da compressori, generatori di idrogeno, fuel cells ed applicazioni simili da una barriera con resistenza al fuoco di almeno un’ora;
- Apparecchiature elettriche all’interno dell’area di stoccaggio devono rispettare le indicazioni indicate nel capitolo 5 della NFPA 70.

La normativa attua una dettagliata classificazione dei vari sistemi di idrogeno gassoso. Una prima distinzione va fatta tra sistemi Non-Bulk e sistemi Bulk, prendendo in considerazione le dimensioni volumetriche. I primi sono cilindri e contenitori con un volume di idrogeno minore di 141,6  $\text{Nm}^3$ . Questo valore fa riferimento ai  $\text{m}^3$  di idrogeno alle condizioni normali di temperatura (21°C) e pressione (101,3 kPa). Una successiva classificazione tiene conto del luogo di installazione di queste unità (Indoor e Outdoor).

### Non-Bulk GH<sub>2</sub> cylinders – Indoor Location

Esposizione	Distanza [m]
Fiamme libere ed altri fonti di ignizione	7,6
Prese di ventilazione, impianti di condizionamento e compressori	15
Altri depositi di gas infiammabile	15

Tabella 8 - Distanze per stoccaggio gassoso - NFPA2

Inoltre, è possibile installare più sistemi ad idrogeno Non-Bulk nella stessa area mantenendo la distanza di 15 m o realizzando una partizione tra i due sistemi con una resistenza al fuoco minima di 2 ore.

### Non-Bulk GH<sub>2</sub> cylinders – Outdoor Location

Quantità stoccata nell'area [m <sup>3</sup> ]	Distanze minime [m]			
	Tra i siti di deposito	Recinzione di confine	Strade pubbliche	Edifici con muri con resistenze al fuoco di 2 ore
0-119,64	1,524	1,524	1,524	0
119,65-598,19	3,048	3,048	3,048	1,524
598,20-1435,66	3,048	4,572	4,572	1,524
1435,67-2392,77	3,048	6,096	6,096	1,524
2392,78-5663,37	6,096	7,62	7,62	1,524

Tabella 9 - Distanze per stoccaggio gassoso - NFPA2

La quantità stoccata nell'area può essere maggiore di 141,6 m<sup>3</sup>, come riportato nella prima colonna, purché il volume di ogni contenitore all'interno dell'area sia minore di 141,6 m<sup>3</sup>. Le distanze di sicurezza riportate non devono essere applicate se, tra i vessel, sono presenti barriere tagliafuoco con una resistenza al fuoco di almeno 2 ore. Inoltre, queste barriere non devono presentare aperture e fessure e devono garantire una ventilazione naturale dell'area, per prevenire l'accumulo di concentrazioni di gas pericoloso. Un'ulteriore misura di prevenzione va applicata ad eventuali prese d'aria presenti nell'area di stoccaggio: il deposito di idrogeno deve essere situato ad una distanza maggiore di 6 m dalle prese d'aria.

### Bulk GH<sub>2</sub> cylinders – Indoor Location

La collocazione in ambienti chiusi di contenitori di idrogeno compresso con dimensione superiore a 141,6 Nm<sup>3</sup> è analizzata in questo paragrafo. La tabella seguente mostra le zone in cui è permesso ("A", Allowed) e non permesso ("N/A", Not Allowed) l'installazione di sistemi Bulk. Anzitutto, bisogna definire i luoghi elencati in tabella:

- “Detached building” indica un edificio a un piano, senza basamento o intercapedine, usato esclusivamente per lo stoccaggio di materiali pericolosi;
- “Protection Level 2 occupancy” indica quelle zone adatte allo stoccaggio di gas compressi infiammabili, piroforici e gas che di per sé sono facilmente in grado di decomposizione o di detonazione esplosiva (“Class 3 Unstable Reactive Gas”) o fluidi criogenici che richiedono disposizioni particolari [36].

Ubicazione	Quantità di idrogeno [Nm <sup>3</sup> ]	
	>=141,6 & <425	>=425
<b>Detached buildings</b>	A	A
<b>Protection level 2 occupancy</b>	A	A, ma è richiesto un Detached Bulding
<b>Altro</b>	N/A	A, ma è richiesto un Detached Bulding

Tabella 10 - Distanze per stoccaggio gassoso - NFPA2

Come si evince dalla tabella, a seconda della quantità di idrogeno immagazzinato e dall’ubicazione, la NFPA 2 consente o vieta l’installazione. Nel caso di sistemi con dimensione maggiore di 425 Nm<sup>3</sup>, il posizionamento di un cilindro è permesso in un “Protection Level 2 occupancy” o in altri edifici ma è necessario posizionare il serbatoio all’interno di un “Detached building”, ovvero bisogna posizionarlo all’interno di una stanza adatta allo stoccaggio di materiali pericolosi. A tal fine, i “Detached building” devono essere costruiti con materiale non combustibile e devono essere provvisti di sistema di ventilazione con le condotte di uscita localizzate in punti alti della stanza e con una minima area di 1 m<sup>2</sup>/305 m<sup>3</sup> del volume della stanza. La categoria “Altro” raggruppa case, uffici e tutti gli edifici non rientranti nelle prime due categorie. In questi casi, i sistemi Bulk sono vietati o richiedono l’installazione del vessel entro specifiche stanze.

#### *Bulk GH<sub>2</sub> cylinders – Outdoor Location*

Le distanze di sicurezza riportate nella tabella seguente si riferiscono a contenitori Bulk di GH<sub>2</sub> per applicazioni Outdoor. In questo caso, tali misure di prevenzione vengono raccolte in tre gruppi in base a determinati scenari di rischio, i cui criteri di selezione sono stati estratti dalla NFPA 1. Il gruppo 1 comprende confini di lotto, prese d’aria (per sistemi di riscaldamento, ventilazione e condizionamento dell’aria HVAC, compressori) e sorgenti d’ignizione come fiamme libere e saldature. Queste fonti di pericolo vengono raccolte nello stesso gruppo poiché sono caratterizzate dallo stesso rischio, ovvero quello di creazione di condizioni esplosive. Questo gruppo comprende, dunque, scenari di pericolo quali il rilascio di gas, l’innesco e il pericolo di esplosione ed incendio. Il

gruppo 2 comprende persone esposte non coinvolte nella manutenzione del sistema e veicoli parcheggiati. Queste due esposizioni sono la causa dello scenario di pericolo “atto doloso”, poiché rappresentano una vera e propria minaccia di lesione e danno al sito di idrogeno o verso altre strutture adiacenti. Il gruppo 3 comprende sistemi di stoccaggio e tubazioni contenenti altri materiali pericolosi, depositi di gas infiammabili, edifici sia costruiti con materiale combustibile sia non, stazioni di misura e regolazione di gas infiammabile e combustibili solidi. Il rischio che raggruppa queste fonti di pericolo è la protezione dell’unità di stoccaggio e la creazione di condizione esplosive. Queste esposizioni sono soggetti più facilmente a propagazione del fuoco, rilascio di materiale pericoloso, guasto delle apparecchiature e pericolo di incendio.

Gruppo	Elenco esposizioni gruppo	Scenario di rischio
1	Confini di lotto	Creazione condizioni esplosive
	Prese d’aria (HVAC, compressori)	
	Fiamme libere e saldature	
2	Persone non coinvolte nella manutenzione	Atto doloso e lesione al sito
	Veicoli parcheggiati	
3	Sistemi di stoccaggio e tubazioni contenenti materiali pericolosi	Fattore esterno con probabilità di provocare incendio
	Depositi di gas infiammabili	
	Edifici di costruzione non combustibile	
	Edifici di costruzione combustibile	
	Stazioni di misura e regolazione di gas infiammabile	
	Solidi di combustione lenta (legno pesante, carbone)	
Solidi di combustione veloce (lana di legno, carta)		

Tabella 11 - Raggruppamento esposizioni da stoccaggio

È presente, inoltre, una dettagliata distinzione in termini di pressione a cui è sottoposta l’unità di stoccaggio. In particolare, quattro gruppi di pressione sono considerati tenendo in considerazione pressioni con valori superiori a 103,4 kPa (circa 1,03 bar) e fino a 103421 kPa (circa 1000 bar). Infine, va considerato il diametro interno del sistema di tubazione che alimenta l’area di stoccaggio, poiché la determinazione di queste distanze di sicurezza tiene conto del diametro di una perdita di idrogeno, basato sul diametro caratteristico della tubazione. La tabella 12 riporta le distanze di sicurezza di un vessel di idrogeno gassoso in metri per i quattro range di pressione e per i tre gruppi di esposizione, ma per determinate e fisse dimensioni di piping. Queste variano a seconda della pressione considerata e rappresentano tipiche dimensioni durante la fase di costruzione. Tuttavia, la normativa riporta tutte le distanze di sicurezza per diametri di piping che variano tra 5,1 mm e

53,3 mm (50,8 mm per pressioni elevate), permettendo una interpolazione lineare tra valori intermedi, per calcolare la distanza minima di separazione per ogni valore di diametro del piping.

Pressione [bar]	>1,03 & ≤ 17,2	>17,2 & ≤ 207	>207 & ≤ 517	>517 & ≤ 1030
<b>Diametro interno tipico piping [mm]</b>	52,5 mm	18,97 mm	7,31 mm	7,16 mm
<b>Gruppo esposizione 1</b>	5	6	4	5
<b>Gruppo esposizione 2</b>	5	6	3	4
<b>Gruppo esposizione 3</b>	4	5	3	4

Tabella 12 - Distanze tipiche vessel per applicazioni Outdoor - NFPA2

Come si può notare dalla tabella 12, le distanze non aumentano all'aumentare della pressione perché vengono considerati diametri del piping minori. Mantenendo costante il valore del diametro, per ogni pressione e gruppo di esposizione, si evince che all'aumentare della pressione il rischio aumenta e, conseguentemente, la distanza minima da mantenere dall'esposizione considerata, come riportato dalla tabella sottostante (13). Con un diametro massimo pari a 50,8 mm e gruppo di esposizione 3, le distanze minime necessarie sono: 3,9 m per il primo gruppo di pressione, 13,4 m per il secondo, 23 m per il terzo range e 30 m per l'ultimo. È evidente il vertiginoso incremento delle distanze di sicurezza all'aumentare della pressione, per valori fissi di piping.

P [bar]	1.03<P<17.2			17.2<P<207			207<P<517			517<P<1030		
Gruppo	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>Distanza [m]</b>	4.8	4.8	3.9	16.1	16.8	13.4	52.1	32.7	23	68	45	30

Tabella 13 - Esempio distanze per stoccaggi Outdoor - NFPA2

Degno di nota è la trattazione delle misure di mitigazione passiva che permettono la riduzione delle precedenti distanze minime. Le barriere tagliafuoco posizionate tra il sistema di idrogeno e l'esposizione consentono di dimezzare le distanze per i gruppi di esposizione 1 e 2 (tranne per la distanza dalle prese d'aria di HVAC e compressori), mentre permettono l'annullamento di esse per il gruppo di esposizione 3. Alcune considerazioni vanno fatte, però, per la costruzione e il posizionamento di queste barriere tagliafuoco:

- Non devono presentare aperture o fori;
- Devono avere una resistenza al fuoco minima di 2 ore;
- Devono essere posizionate tra il sistema di accumulo e l'esposizione;
- La configurazione delle barriere deve permettere la ventilazione naturale per prevenire l'accumulo di concentrazioni di gas pericoloso;
- Il numero di barriere tagliafuoco deve essere limitato a 3;

- Non devono esserci più di due lati a 90° di direzione o più di tre lati con angoli di 135°;
- Devono essere progettate per resistere ad effetti di ribaltamento causati da vento, eventi sismici o inondazioni;
- Tra il sistema ad idrogeno e la barriera deve essere garantita una distanza minima di 1,5 m.

### ***Idrogeno liquefatto (LH<sub>2</sub>)***

- Bombe di idrogeno liquefatto devono essere progettate e fabbricate in conformità con il Dipartimento dei Trasporti degli Stati Uniti d'America (DOT), dalla legge canadese del trasporto di materiali pericolosi, o dalla normativa dei vessel della società americana degli ingegneri meccanici (ASME);
- I materiali da brasatura, dove usati, devono avere un punto di fusione superiore a 538°C;
- Il basamento di supporto deve realizzato in materiale capace di sopportare gli effetti della bassa temperatura di una eventuale fuoriuscita di idrogeno liquefatto;
- Devono essere installate valvole di intercettazione il più vicino possibile al contenitore di idrogeno, in modo da arrestare il flusso verso il contenitore in caso di pericolo. Contenitori con capacità maggiore di 7570 L devono essere provvisti di una valvola di intercettazione automatica;
- Al fine di proteggere i serbatoi di idrogeno dal danno di sovrappressione, devono essere installati dispositivi di sovrappressione, progettati in conformità con lo standard CGA S-1.1 "*Pressure Relief Device Standards*", capaci di prevenire la massima pressione di progetto del vessel e disposti in modo tale che lo scarico sia diretto all'aria aperta, evitando così l'interazione tra la fuoriuscita di gas ed il personale o le strutture adiacenti;
- I serbatoi di LH<sub>2</sub> devono essere contrassegnati secondo il testo CGA C-7 "*Guide to Classification and Labeling of Compressed Gas*" e l'altezza minima delle lettere deve essere 51 mm in modo tale da essere visibile da tutte le direzioni. L'etichetta da affissare sull'unità di stoccaggio è la seguente:

WARNING:

LIQUEFIED HYDROGEN

FLAMMABLE GAS

NO SMOKING – NO OPEN FLAMES

- I siti di stoccaggio devono essere recintati in modo da impedire l'ingresso di personale non autorizzato e devono essere protetti contro danni fisici e manomissioni;
- I recipienti di LH<sub>2</sub> non più utilizzabili devono essere rimossi dopo essere stati spurgati tramite gas inerte per assicurare la rimozione di idrogeno residuo;
- I sistemi di stoccaggio devono prevedere una ispezione eseguita da personale qualificato che deve preparare un verbale di revisione al termine del collaudo;
- Il calore fornito agli scambiatori di calore, necessari per liquefare l'idrogeno, deve avvenire in maniera indiretta e, quindi, non utilizzando fonti elettriche o fiamme.

Similmente allo stoccaggio dell'idrogeno gassoso, la NFPA 2 prevede una distinzione tra sistemi non-bulk di LH<sub>2</sub> cioè contenitori con capacità di stoccaggio inferiore a 150 litri, e sistemi bulk di LH<sub>2</sub>, con capacità maggiore di 150 litri.

#### *Non-Bulk LH<sub>2</sub> cylinders – Indoor Location*

Il posizionamento di un non-bulk vessel di idrogeno liquefatto in stanze, edifici o altre aree al chiuso e non all'interno di un gas room, è permesso se sono soddisfatti i seguenti requisiti.

<b>Esposizione</b>	<b>Distanza [m]</b>
Materiale elettrico e fonti di ignizione	7,6
Prese d'aria per impianti di ventilazione, condizionamento o compressori	15
Stoccaggio di altri gas infiammabili	15
Liquidi e materiali infiammabili o combustibili (lana di legno o carta)	6,1

*Tabella 14 - Distanze stoccaggio liquido - NFPA2*

#### *Non-Bulk LH<sub>2</sub> cylinders – Outdoor Location*

Anche per l'installazione di non-bulk vessel all'esterno è necessario mantenere distanziato il serbatoio da materiali e circostanze che possono rappresentare sorgenti di pericolo. La seguente tabella mostra le distanze minime da rispettare verso alcune esposizioni. Si noti che la quantità stoccata nell'area può essere maggiore di 150 L, come riportato nella prima colonna, benché il volume di ogni contenitore all'interno dell'area sia minore di 150 L.

Quantità stoccata nell'area [L]	Distanze minime [m]			
	Tra i siti di deposito	Recinzione di confine	Strade pubbliche	Edifici con muri con resistenze al fuoco di 2 ore
0-150	1,524	1,524	1,524	0
150,10-707,49	3,048	3,048	3,048	1,524
707,50-1698,50	3,048	4,572	4,572	1,524
1698,51-2830,70	3,048	6,096	6,096	1,524
>2830,70	6,096	7,62	7,62	1,524

Tabella 15 - Distanze stoccaggio liquido - NFPA2

In aggiunta, il requisito minimo da mantenere da prese d'aria per gli impianti di ventilazione o compressori è 15,2 m. Le indicazioni riferite in precedenza alle barriere tagliafuoco sono valide anche per questo tipo di applicazione ed il loro utilizzo permette la non applicazione delle distanze minime. La larghezza minima delle vie di uscita deve essere 710 mm.

#### Bulk LH<sub>2</sub> cylinders – Indoor Location

La concessione della normativa della collocazione in ambiente chiuso di un vessel contenente più di 150 L di idrogeno liquefatto dipende dalle dimensioni dello stoccaggio e se si trova all'interno di detached building o di un gas room. Per tali luoghi, elencati nella seguente tabella, si fa riferimento alla definizione di "detached building" emanata per i sistemi Bulk GH<sub>2</sub>, e di "gas room" enunciata nella sezione degli elettrolizzatori.

Località	Quantità di idrogeno [L]			
	<170,32	>170,32 & <1135,5	>1135,5 & <2271	>2271
Detached building	A	A	A	N/A
Gas room	A	A	N/A	N/A
In un edificio, ma non contenuto in un detached building o in un gas room	A	N/A	N/A	N/A

Tabella 16 - Distanze stoccaggio liquido - NFPA2

A: Consentito (Allowed). N/A: Non consentito (Not Allowed).

Si evince, dunque, che il contenitore di idrogeno liquefatto, se non protetto da una struttura specifica e adatta, è permesso in ambienti chiusi se e solo se la sua dimensione è minore della massima consentita (170,32 L). L'utilizzo di tali strutture permette l'installazione di serbatoi di dimensioni maggiori, ma mai superiori a 2271 L.

*Bulk LH<sub>2</sub> cylinders – Outdoor Location*

Numero gruppo	Tipo di esposizione	Dimensione LH <sub>2</sub> vessel [L]		
		Da 150 a 13250	Da 13251 a 56781	Da 56782 a 283906
<b>1</b>	Confini di proprietà	7,6	15	23
	Prese d'aria (impianti HVAC, compressori)	23	23	23
	Sorgenti d'ignizione (fiamme libere e saldature)	15	15	15
<b>2</b>	Luoghi di riunione pubblica	23	23	23
	Automobili parcheggiate	7,6	7,6	7,6
<b>3</b>	Depositi di gas infiammabili	15	23	23
	Altri contenitori di LH <sub>2</sub>	1,5	1,5	1,5
	Depositi di materiale pericoloso	23	23	23
	Combustibili solidi (legno, carbone )	15	23	30,5
	Fogne sotterranee	1,5	1,5	1,5
	Edifici di costruzione non combustibile	1,5	1,5	1,5
	Edifici con contenuto di combustibile e pareti con R<3 h	7,6	15	23
	Edifici con contenuto di combustibile e pareti con R>=3 h	1,5	1,5	1,5
	Edifici di costruzione combustibile e dotati di sistema sprinklered	15	15	15
	Edifici di costruzione combustibile e non dotati di sistema sprinklered	15	23	30,5
	Stazioni di misura e regolazione di gas infiammabile	4,6	4,6	4,6
	Filo sopraelevato di linee elettriche di treni e bus (distanza orizzontale dal piano verticale)	15	15	15
	Linee di energia elettrica (distanza orizzontale dal piano verticale)	7,5	7,5	7,5

Tabella 17 - Distanze idrogeno liquido outdoor - NFPA2

Risulta chiaro dalla tabella che distanze maggiori sono necessarie per dimensioni maggiori di vessel e per alcune categorie di esposizione quali prese d'aria di impianti HVAC e compressori, depositi di materiali infiammabili, luoghi in cui sono presenti persone, edifici con materiale combustibile e linee elettriche. Queste categorie sono caratterizzate da un'elevata probabilità di innesco di un eventuale rilascio, maggiore delle altre esposizioni a cui sono assegnate misure meno cautelative. Anche qui vi è la distinzione nei tre gruppi in maniera conforme ai depositi di idrogeno gassoso. Considerando tutte le esposizioni elencate e la distinzione dei gruppi, si può affermare che il rischio maggiore dovuto allo stoccaggio di idrogeno liquefatto è il rilascio di idrogeno in ambiente circostante con conseguente innesco ed incendio.

Le distanze indicate per confini di proprietà, per tutti gli edifici, per depositi di gas infiammabile e depositi di materiali pericolosi e per combustibili solidi, sono autorizzate ad essere ridotte a 0 m mediante l'uso di barriere tagliafuoco aventi le caratteristiche esposte in precedenza. In aggiunta, quando vengono impiegati tre muri tagliafuoco, la distanza tra il contenitore di LH<sub>2</sub> e il muro deve essere almeno pari al diametro del vessel se quest'ultimo si trova in posizione verticale, oppure pari almeno alla metà della lunghezza del serbatoio in caso quest'ultimo sia posizionato in direzione orizzontale. In entrambi i casi, la distanza non deve essere minore di 1,5 m come previsto dalle raccomandazioni generali.

### ***Misure di prevenzione e protezione – OSHA***

L'allegato G della NFPA 2, interamente estratto dalla NFPA 55 del 2020, fornisce dei requisiti da adottare per sistemi di idrogeno sia gassoso sia liquido, indicati dalla OSHA. L'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) è parte del Dipartimento del Lavoro degli Stati Uniti d'America, creata nel 1970, con lo scopo di garantire condizioni di lavoro sane e sicure ai lavoratori tramite l'introduzione di standard. I requisiti OSHA indicati nella NFPA 2 corrispondono a quelli pubblicati nell'edizione del 1 luglio 2006 del Code of Federal Regulations titolo 29 parte 1910 sezione 103, il codice delle norme emanate dalle Agenzie Federale degli Stati Uniti d'America. Nel dettaglio, questa sezione contiene delle disposizioni specifiche di sistemi ad idrogeno che rappresentano gli attuali requisiti di legge per l'installazione. Vengono riportate due tabelle che riferiscono alcune distanze minime (m) da rispettare per sistemi di accumulo di idrogeno gassoso e liquefatto per varie taglie e per differenti tipologie di esposizioni.

Esposizione	Dimensione [Nm <sup>3</sup> ]		
	<85	>85 & <425	>425
<b>Edifici o strutture in legno</b>	3,1	7,6	15,2
<b>Edifici o strutture in materiale non combustibile o ordinario</b>	0	3,1	7,6
<b>Edifici o strutture resistenti al fuoco</b>	0	0	0
<b>Liquidi infiammabili in superficie e dimensione &lt;3785 L</b>	3,1	7,6	7,6
<b>Liquidi infiammabili in superficie e dimensione &gt;3785 L</b>	7,6	15,2	15,2
<b>Liquidi infiammabili sottoterra e dimensione &lt;3785 L</b>	3,1	3,1	3,1
<b>Liquidi infiammabili sottoterra e dimensione &gt;3785 L</b>	6,1	6,1	6,1
<b>Stoccaggio di gas infiammabile sia ad alta o bassa pressione e dimensione &lt;425 Nm<sup>3</sup></b>	3,1	7,6	7,6
<b>Stoccaggio di gas infiammabile sia ad alta o bassa pressione e dimensione &gt;425 Nm<sup>3</sup></b>	7,6	15,2	15,2
<b>Solidi di combustione rapida (legno ordinario, lana di legno, carta)</b>	15,2	15,2	15,2
<b>Solidi di combustione lenta (legno pesante, carbone)</b>	7,6	7,6	7,6
<b>Fiamme aperte e saldature</b>	7,6	7,6	7,6
<b>Prese d'aria di compressori o sistemi HVAC</b>	15,2	15,2	15,2
<b>Persone in luoghi affollati (uffici, mense, spogliatoi)</b>	7,6	15,2	15,2

Tabella 18 - Distanze GH2 in metri- OSHA

Esposizione	Dimensione [L]		
	150-13249	13249-56780	56780-113559
<b>Edifici resistenti al fuoco</b>	1,5	1,5	1,5
<b>Edifici in materiale non combustibile</b>	7,6	15,2	22,9
<b>Altri edifici</b>	15,2	22,9	30,5
<b>Prese d'aria di compressori o sistemi HVAC</b>	22,9	22,9	22,9
<b>Liquidi infiammabili</b>	15,2	22,9	30,5
<b>Altri stoccaggi di idrogeno liquido</b>	1,5	1,5	1,5
<b>Depositi di gas infiammabile</b>	15,2	22,9	30,5
<b>Stoccaggio di ossigeno liquido e di altri ossidi</b>	30,5	30,5	30,5
<b>Combustibili solidi</b>	15,2	22,9	30,5
<b>Fiamme aperte, saldature e fumo di sigaretta</b>	15,2	15,2	15,2
<b>Prese d'aria di compressori ed impianti HVAC</b>	15,2	15,2	15,2
<b>Persone in luoghi affollati (uffici, mense, spogliatoi)</b>	22,9	22,9	22,9

Tabella 19 - Distanze LH2 in metri - OSHA

Si deduce che le misure di sicurezza indicate dalla OSHA tengono in considerazione una variegata differenziazione di esposizioni e diversi range di volume per la dimensione dei vessel, ma non prende in esame le condizioni operative interne. Esaminando i valori della prima tabella, è possibile affermare che distanze maggiori si hanno per dimensioni di accumulo maggiori e per alcune categorie di esposizioni quali materiali solidi combustibili ed edifici di questi materiali, luoghi con elevata affluenza di persone e dove sono presenti prese d'aria, ed altri depositi di gas e liquidi infiammabili. Questa rassegna di categorie presenta un maggior rischio di ignizione di un eventuale perdita di idrogeno gassoso compresso, un'escalation di danni avvenuti nel contenitore in pressione e, dunque, richiede maggiori misure cautelative. Analizzando la seconda tabella, è evidente l'aumento dei valori delle distanze di sicurezza. È noto che, in caso di esposizione ad alte temperature, si verifica il fenomeno del BLEVE con esplosione ed ingenti onde d'urto che potrebbero danneggiare gravemente persone o cose nell'area circostante il sistema di accumulo.

### **Misure di prevenzione e protezione – European Industrial Gases Association**

L'European Industrial Gases Association è l'organizzazione di aziende europee e non, orientata alla sicurezza nell'uso di gas industriali e, dunque, anche di idrogeno. Come avvenuto per la fase di produzione, l'EIGA ha pubblicato un documento in materia di sicurezza di stoccaggio di idrogeno gassoso [37] ed un documento relativo alla sicurezza dello stoccaggio di idrogeno liquefatto [38].

Il primo fornisce delle misure di prevenzione e protezione utili per l'installazione di un sistema di idrogeno gassoso al fine di ridurre i maggiori rischi derivanti dall'accumulo di  $\text{GH}_2$ . Una serie di criteri qualitativi indicati dall'associazione europea sono:

- L'installazione non deve avvenire al di sotto di linee elettriche ad alta tensione;
- L'area di 3 metri intorno l'installazione deve essere priva di vegetazione;
- Assicurare una ventilazione naturale se l'accumulo si trova in strutture al chiuso, e assicurare 6-12 ricambi d'aria all'ora a seconda del volume della zona interessata. Le bocchette di uscita dell'impianto di ventilazione devono essere localizzate nel punto più alto della stanza e dirette verso l'esterno;
- Utilizzare porte tagliafuoco;
- Installare sistemi sprinkler, sistemi di monitoraggio dell'atmosfera, sistemi di rilevamento di fumo e incendio nella zona dove è presente il serbatoio di idrogeno;
- La zona di pericolo deve essere indicata da segnalazioni permanenti in lingua locale, indicante la natura del pericolo. Un esempio è riportato:

HYDROGEN – FLAMMABLE GAS

NO SMOKING – NO NAKED FLAMES

- Installare sistemi di rilevamento di ossigeno se c'è possibilità che entri in contatto con l'idrogeno all'interno del vessel;
- Il basamento del contenitore di idrogeno deve essere realizzato in materiale non combustibile;
- Vietare il fumo e fiamme aperte nella zona dove è presente il vessel;
- Fornire al personale addetto al controllo e alla manutenzione dell'area un abbigliamento antistatico e in grado di resistere alle fiamme (similmente a quanto esposto durante la fase di produzione);
- Dopo la fabbricazione, eseguire un test di pressione: aumentare la pressione all'interno del vessel gradualmente e fino a 1,1 volte la pressione di design;

- Prima dell'utilizzo, assicurare l'assenza di perdite nel rivestimento del vessel tramite un specifico collaudo con particolari fluidi. L'uso di alcuni fluidi per il rilevamento delle perdite può provocare danneggiamento al materiale del vessel e, nel tempo, causare cedimenti strutturali. Generalmente viene utilizzato l'azoto ma, per via della dimensione molecolare dell'idrogeno, l'utilizzo dell'azoto potrebbe essere insufficiente. Per questo motivo, viene impiegato l'elio o miscele di elio e azoto.

Proficue misure di protezione indicate dall' EIGA possono essere applicate in caso di alta concentrazione di idrogeno in atmosfera o in caso di incendio. Infatti, in applicazioni indoor, se i sistemi di rilevamento di idrogeno nell'atmosfera misurano una quantità di idrogeno superiore al 25% del limite inferiore di esplosività, un sistema trigger deve innescare l'attivazione della ventilazione forzata nell'area dove è collocato il serbatoio. In caso in cui la perdita di idrogeno gassoso si innesca, si manifesta un incendio nel punto di fuoriuscita. La soluzione più efficace per contrastare l'incendio è la chiusura del foro da cui si disperde l'idrogeno e, in un secondo momento, l'estinzione delle fiamme. Nel caso in cui non è possibile individuare e bloccare la fuoriuscita, è errato estinguere le fiamme mentre l'idrogeno continua a fuoriuscire, poiché ciò provocherebbe un'esplosione oltre all'incendio stesso. Bisogna, invece, raffreddare con spruzzi d'acqua l'apparecchiatura circostante.

Al fine di ridurre le conseguenze di un evento dannoso per il sistema di idrogeno compresso, l'applicazione di distanze di sicurezza risulta un efficace misura di mitigazione passiva e L'EIGA fornisce dei tipici valori per lo stoccaggio di idrogeno. [39] spiega la metodologia utilizzata per ottenere la minima separazione tra una sorgente di pericolo e l'oggetto esposto (uomo, ambiente, attrezzature). La valutazione delle distanze di sicurezza tiene conto delle condizioni operative a cui è sottoposto il sistema (pressione, temperatura), da eventuali misure di mitigazioni presenti (barriere tagliafuoco, sistemi di diluvi antincendio), dall'esposizione stessa (persone o cose), dalla natura del pericolo (infiammabilità, tossicità), dalle condizioni della sostanza (fluido criogenico o pressurizzato in fase gassosa).

<b>Esposizione</b>	<b>distanza [m]</b>
Fiamme aperte e altre sorgenti di ignizione	5
Aree soggette ad affollamento di persone (parcheggi, mense)	8
edifici o strutture in legno	8
Depositi di liquidi infiammabili in superficie	8
depositi di liquidi infiammabili sottoterra	3
stoccaggio di altri gas infiammabili	5
Depositi di ossigeno gassoso	5
depositi di ossigeno liquido	8
stoccaggio di sostanze criogeniche non infiammabili (argon, azoto)	5
materiali combustibili (legname)	8
compressori d'aria, prese di ventilazione	15

Tabella 20 - Distanze tipiche GH2 - EIGA

Tali distanze di sicurezza possono essere ridotte dalla disposizione di barriere tagliafuoco tra il serbatoio e l'esposizione.

Per via delle proprietà dell'idrogeno liquido e dei rischi, precedentemente esposti, legati ad un suo stoccaggio, sorge la necessità di adottare alcune precauzioni durante la gestione di serbatoi criogenici. In [38], l'EIGA presenta misure di sicurezza da adottare per immagazzinamenti di idrogeno liquefatto.

- Serbatoi di LH<sub>2</sub> non devono essere installati in ambienti al chiuso, ma solamente all'aperto;
- L'ubicazione non deve essere al di sotto o vicino cabine elettriche e tubazioni contenenti gas e liquidi infiammabili, o tubazioni contenenti sostanze ossidanti;
- È richiesta la recinzione, in materiale non combustibile, del sistema di accumulo per prevenire l'ingresso di persone non autorizzate. La distanza minima tra il recinto ed il sistema deve essere almeno 0,8 m per permettere un accesso libero ed una eventuale fuga. L'altezza minima della recinzione deve essere 1,8 m;
- La principale via d'uscita deve avere una larghezza minima di 1,2 m;
- Il cancello dell'uscita di emergenza deve essere largo almeno 0,8 m;
- Le barriere tagliafuoco devono essere realizzate in cemento o in altro materiale non combustibile e devono essere caratterizzate da una resistenza al fuoco di almeno 120 minuti;
- Il supporto delle bombole di idrogeno liquido devono essere realizzate in materiale non combustibile e devono essere progettate per sopportare possibili carichi dovuti a vento, neve e terremoti;
- La segnalazione della presenza deve essere ben chiara e visibile, e deve indicare:

LIQUID HYDROGEN  
FLAMMABLE LIQUID  
NO SMOKING  
NO NAKED FLAMES  
AUTHORISED PERSONS ONLY

- Prima della messa in servizio del sistema di accumulo, deve essere effettuato un test senza olio di pressione, con azoto o elio, per rilevare eventuali perdite nel rivestimento del vessel;
- Successivamente al test di pressione ed antecedente all'introduzione di idrogeno nel contenitore, uno spurgo tramite gas inerte (elio o azoto) deve essere eseguito per rimuovere l'ossigeno presente all'interno del vessel. Deve essere assicurata una concentrazione di ossigeno al di sotto del 0,5%. Se viene utilizzato l'elio come gas inerte, idrogeno gassoso freddo deve essere immesso nel vessel per rimuovere l'elio utilizzato. In caso di utilizzo dell'azoto o di altri gas inerti, idrogeno gassoso caldo deve essere utilizzato per rimuovere il gas inerte;
- Devono essere provvisti di dispositivi di sovrappressione per controllare e limitare un aumento di pressione a seguito di ebollizione del liquido;
- Lo smantellamento e la rimozione del serbatoio devono essere preceduti da una procedura di spurgo tramite gas inerte per rimuovere la quantità di idrogeno al di sotto dell'1% o del 25% del limite inferiore di infiammabilità.

### Confronto normativo per disposizioni e distanze di sicurezza

Qui di seguito è riportata una comparazione qualitativa tra le normative analizzate precedentemente. Le tabelle mostrano il pericolo principale per un accumulo di idrogeno gassoso e liquefatto, con rispettive cause e misure di prevenzione da adottare.

			DM 23/10/2018 [35]	NFPA 2 [3]	EIGA [37]
Problemi legati alle proprietà del materiale	Infragilimento	Rottura pareti vessel con conseguente rilascio (direzione verticale)	-Vessel conformi alla norma ISO 19884; -Recinzione non inferiore a 1.8 m; -Supporto in materiale non combustibile; -Installazione di sensori di misura di temperatura e pressione	-Vessel conformi al DOT o TC o ASME; -Supporto in materiale non combustibile; -Divieto di fumo entro 7.6 m dall'area; -Segnalazione area; -Installazione ed attivazione di sistemi di sovrappressione e di emergenza; -Garantire ventilazione naturale o meccanica; -NFPA 70 per apparecchiature elettriche	-Installazione lontano da linee di alta tensione, adeguatamente segnalata e con supporto in materiale non combustibile; -Installazione di sistemi di rilevamento fumo, temperatura e pressione; -Divieto di fumo e fiamme aperte nell'area; -Attivazione della ventilazione forzata in ambienti indoor se la quantità di H <sub>2</sub> supera il 25% del LFL.
	Formazione di vesciche nel rivestimento del vessel				
	Meccanismi di danno delle fibre di carbonio				
Problemi legati alla gestione dell'idrogeno	Esposizione ad alte temperature				
	Atto doloso				

Tabella 21 - Confronto qualitativo normativo GH2

			NFPA 2 [3]	EIGA [38]
Problemi legati alle proprietà del materiale	Infragilimento e deformazioni meccaniche	Sovrappressione e rilascio (direzione orizzontale)	-Vessel conformi a DOT o TC o ASME; -Basamento di supporto in materiale capace di sopportare gli effetti della bassa temperatura; -Installazione di dispositivi di sovrappressione e	-Vietata l'installazione indoor e vicino cabine elettriche e tubazioni contenenti altri materiali infiammabili; -Supporto in materiale non combustibile; -Precedentemente alla messa in funzione, controllo perdite nel rivestimento e spurgo tramite gas inerte;
Problemi legati alla gestione dell'idrogeno	Esposizione a fiamme ed ebollizione liquido			

			valvole di intercettazione	-Installazione di dispositivi di sovrappressione
--	--	--	----------------------------	--

Tabella 22 - Confronto qualitativo normativo LH2

Un confronto quantitativo tra normative di unità di stoccaggio viene riportato qui di seguito. La prima tabella si riferisce ad un accumulo gassoso alla pressione di 200 bar e dimensione 300 Nm<sup>3</sup>. Le normative analizzate e oggetto di comparazione sono il DM del 2018, la normativa OSHA, l'EIGA e la NFPA 2, ampiamente discussa precedentemente. Per quest'ultima, si noti che i valori riportati sono rappresentativi dello scenario peggiore, ovvero sono riportate le misure per uno stoccaggio con una tubazione di dimensione 50.8 mm. Risulta chiaro che molte distanze di sicurezza da adottare sono simili tra loro e che il decreto italiano si rivela il più cautelativo per alcune esposizioni. Doveroso è ricordare che i valori forniti dall'EIGA sono approssimativi e, quasi, non proficui. Infine, è bene notare che le normative forniscono le distanze di sicurezza per tipi di esposizioni diverse tra loro e non sempre uguali. Ciò è dovuto ad esperimenti di rilascio ed analisi del rischio con metodologie diverse condotte dai diversi gruppi di studio.

Esposizione	Distanza [m]			
	DM 2018	NFPA 2	OSHA	EIGA
<b>Confini di lotto</b>	15	16.1		
<b>Luoghi con elevata affluenza di persone (stazioni di linee di trasporto pubblico, aree per fiere, mercati e simili, scuole, ospedali, edifici per il culto, supermercati, centri commerciali)</b>	60	16.8	15.2	8
<b>Depositi di gas infiammabile</b>		13.4	15.2	5
<b>Sorgenti di ignizione (fiamme aperte, saldature)</b>		16.1	7.6	5
<b>Prese d'aria di compressori ed impianti HVAC</b>		16.1	15.2	15
<b>Edifici o strutture in materiale non combustibile</b>		13.4	3.1	
<b>Edifici o strutture in materiale combustibile</b>		13.4	7.6	8
<b>Sistemi di stoccaggio e tubazioni contenenti materiali pericolosi</b>		13.4		

<b>Solidi di combustione lenta (legno pesante, carbone)</b>		13.4	7.6	8
<b>Solidi di combustione veloce (lana di legno, carta)</b>		13.4	15.2	
<b>Cabina energia elettrica</b>	22			
<b>Linee elettriche aeree</b>	45			

Tabella 23 - Confronto quantitativo normative GH2

La tabella seguente riguarda un esempio di accumulo di idrogeno liquido con dimensione pari a 30000 L. Le normative selezionate sono la NFPA 2 e la OSHA che riportano valori molto simili in quasi tutte le esposizioni.

Esposizione	Distanza [m]	
	NFPA 2	OSHA
<b>Luoghi di riunione pubblica</b>	23	22.9
<b>Depositi di gas infiammabili</b>	23	22.9
<b>Prese d'aria di compressori ed impianti HVAC</b>	23	15.2
<b>Altri stoccaggi di idrogeno liquefatto</b>	1.5	1.5
<b>Sorgenti di ignizione (fiamme libere, saldature)</b>	15	15.2
<b>Edifici di costruzione combustibile e pareti resistenti al fuoco</b>	1.5	1.5
<b>Confini di proprietà</b>	15	
<b>Automobili parcheggiate</b>	7.6	
<b>Depositi di materiale pericoloso</b>	23	

Tabella 24 - Confronto quantitativo normative LH2

## 2.3 DISTRIBUZIONE

Una volta prodotto e/o stoccato, l'idrogeno necessita di essere trasportato nei diversi punti di utilizzo finale, come una stazione di rifornimento, una casa, un sito industriale. Una funzionante ed efficace rete di distribuzione, dunque, permette all'idrogeno di raggiungere qualsivoglia località per soddisfare le esigenze richieste. Usualmente, soprattutto a livello nazionale, viene optata la soluzione di distribuzione di idrogeno su larga scala. Ciò è dovuto al beneficio economico della produzione di ingenti quantità di idrogeno rispetto a piccole quantità. Tuttavia, questo aspetto si traduce in un notevole aumento di costi dal punto di vista del trasporto, poiché il punto di utilizzo si troverebbe ad una distanza superiore. D'altro canto, invece, un impianto di produzione di piccole dimensioni è svantaggioso poiché il capitale impiegato sarà maggiore, ma le spese di distribuzione saranno minori in quanto la produzione è locale ai punti di utilizzo.

Al giorno d'oggi, esistono numerosi metodi di trasporto di idrogeno sia in forma gassosa sia in forma liquida, e la crescita di domanda di idrogeno sta richiedendo sempre più l'installazione e lo sviluppo di nuove tecnologie di distribuzione. I metodi commercialmente utilizzati sono: gasdotti e carri bombolai per l'idrogeno gassoso, trasporto su strada o su nave per l'idrogeno liquefatto. Il trasporto di idrogeno tramite gasdotti è molto simile a quello che avviene per il trasporto del metano. Questa soluzione è conveniente soprattutto in quelle regioni dove la domanda è elevata e si prospetta non diminuisca. La rete di distribuzione tramite tubazione è diffusa per 4542 km in tutto il mondo, di cui 2608 km solo in America e 1598 km in tutta l'Europa. Le principali aziende responsabili dei gasdotti in tutto il mondo sono Air Liquide, Air Products, Linde, Praxair [40]. I vantaggi di questo metodo sono molteplici in quanto è possibile trasportare grandi quantità di idrogeno in qualunque località, con un'alta efficienza e una pressione operativa pari a 10-30 bar, anche se i costi di installazione sono elevati. Il trasporto di idrogeno tramite carri bombolai è un efficace metodo in quelle regioni dove la domanda è su scala ridotta. Il vantaggio di questa tecnologia è la possibilità di impiego su piccola scala. Questo metodo consiste nell'immagazzinare idrogeno gassoso in bombole a pressione di circa 200-300 bar, che vengono trasportate tramite camion. In alternativa, l'idrogeno può essere trasportato in forma liquida, riuscendo così a distribuire maggiori quantità di idrogeno rispetto alla forma gassosa, essendo la densità maggiore allo stato liquido. Chiaramente, il vantaggio del trasporto di idrogeno liquefatto sia su strada sia tramite nave è la possibilità di trasportare ingenti quantità di idrogeno. Tuttavia, i costi legati al processo di liquefazione e le perdite di evaporazione

legate alla forma liquida contraddistinguono in maniera negativa questo metodo di trasporto. La tabella seguente riepiloga le caratteristiche di ciascuno di questi quattro metodi descritti [22].

Transmission Type	Pipeline	Tube trailer	Liquid – road	Liquid – ships
Suitability	Short, medium, and large distance transfer of large and very large quantities in a gas state	Short distance gas state transfer	Short and medium distance transfer of large volumes of fuel	Very large quantities of gas for international transportation
Investment Costs	\$200,000-\$1,000,000 per km depending on the terrain	Around \$300,000+ per truck	\$300,00-\$400,000 per truck	\$465,000,000-\$620,000,000 for each LH <sub>2</sub> barge
Operating and Maintenance costs	Around \$0.03 per kg for pipeline compressors	Driver labour at around 18 \$ h <sup>-1</sup>	Driver labour at around 18 \$ h <sup>-1</sup>	Crew labour and fuel consumption costs unknown
Efficiency	Over 99.2% per 100 km	94% per 100 km	99% per 100 km (liquefaction efficiency is around 75%)	0.3% boil-off per day
Capacity	Up to 100 tons h <sup>-1</sup> (3.9 GW)	Up to 400 kg per truck	Up to 4000 kg per truck	Up to 10,000 tons per shipment
Energy required	Electricity required for pipeline compressors	Vehicle fuel consumption	Vehicle fuel and liquefaction energy consumption	Transport fuel
Advantages	Large and very large quantities can be transported to any distance with high efficiency, low running costs, and very low variable expenses. This method also provides storage and buffering possibilities	Small scale deployment possibilities	Larger volumes than gas transportation	International transportation of massive quantities for long distances
Disadvantages	Relative expensive investment costs and requirement of the very large amount of hydrogen delivery to be justified	Small scale delivery per vehicle, energy inefficiency, short-distance transportation	Costs and inefficiency of liquefaction and boil-off product losses	There isn't any industrial experience of shipping LH <sub>2</sub> . It's not feasible until large supply and demand exist. Boil-off losses are more significant than road transport
Total transmission cost (\$ kg <sup>-1</sup> 100km <sup>-1</sup> )	\$0.10-\$1.00	\$0.50-\$2.00	\$0.30-\$0.50	\$1.80-\$2.00

Figura 5 - Metodi di distribuzione idrogeno

## Gasdotti

Il trasporto di idrogeno tramite gasdotti è una tecnologia matura e conveniente, ampiamente diffusa negli Stati Uniti d'America. La grande esperienza maturata nel trasporto di gas naturale, sia in Italia sia all'estero, ha posto le basi per studi ed esperimenti condotti sulle tubazioni per l'idrogeno. Il pericolo maggiore che si presenta in questo metodo è quello di infragilimento da idrogeno, causato da numerose variabili e che può condurre a guasti catastrofici per la rete di distribuzione. Molti materiali metallici, come gli acciai altoresistenti, gli acciai inossidabili e leghe di nickel, sono particolarmente suscettibili a questo fenomeno, così come le zone saldate. Al fine di essere utilizzati per il trasporto di idrogeno, gli acciai utilizzati nelle tubazioni di idrogeno devono avere una durezza massima di circa 22 HRC (Rockwell C), valore equivalente a sopportare una forza tensile di 8000 bar. Per quanto riguarda le leghe, esse devono essere caratterizzate da elevati livelli di tenacità e devono essere insensibili ai problemi di saldatura. Il documento [41], fornito dall'Associazione europea di gas industriali, fornisce alcune istruzioni utili per tale problema. In particolare, viene esortato l'uso di leghe con microstrutture a grana fine omogenee, il divieto di leghe eccessivamente dure o ad alta resistenza, e l'utilizzo di acciai particolari per prevenire il fenomeno. Alcuni dei materiali più utilizzati maggiormente per il trasporto di idrogeno sono:

- Acciai al carbonio: API 5L X52 o ASTM A 106 Grade B;
- Acciai microlegati;
- Acciai inossidabili austenitici: 316L o 304L (il primo presenta una minore suscettibilità all'infragilimento);
- Leghe di rame deossidati (se non deossidati, l'idrogeno può provocare reazioni con l'ossigeno);
- Materiali non metallici: alcune plastiche ed elastomeri.

Durante l'installazione di tubazioni in superficie, al di là delle considerazioni sul materiale per prevenire il fenomeno dell'infragilimento, è necessario analizzare altri aspetti durante la fase di progettazione e costruzione. In primis, è raccomandato l'uso di collegamenti saldati di ottima qualità per prevenire eventuali perdite nelle zone di connessione. Parallelamente viene consigliato l'utilizzo di pitture e vernici al di fuori della tubazione per proteggere la condotta da corrosione atmosferica. Inevitabile è anche la connessione elettrica della tubazione a terra. La resistenza elettrica della condotta installata ed il terreno non deve eccedere 10 ohms. Nel caso di installazione di tubazioni sotterranee, il principale elemento da considerare è la protezione catodica per corrosione esterna. Questa tecnica viene utilizzata quando strutture metalliche sono esposte ad ambienti elettrolitici, quali terreni ed acque. Il metallo costituente la tubazione può reagire con acqua presente nel terreno e ossigeno, risultando nella corrosione del materiale stesso. Una buona conoscenza delle condizioni del suolo affiancata dalla protezione catodica tramite anodo galvanico o a corrente impressa sono misure efficaci per conseguire un'eccellente protezione catodica.

In sintesi, il precedente documento, [41], identifica alcuni dei principali pericoli legati ai gasdotti e i rischi da mantenere al di sotto di limiti accettabili per garantire un livello di sicurezza adeguato:

- Danni da parte di terzi;
- Infragilimento da idrogeno;
- Perdite in guarnizioni, valvole o connessioni;
- Corrosione esterna dovuta a scarsa o mancata protezione catodica;
- Sovrappressione della tubazione;
- Manutenzione scarsa o insufficiente;
- Rottura da carichi eccezionali (terremoti, alluvioni);
- Danno dovuto all'interazione con un'altra tubazione adiacente;
- Influenza di adiacenti infrastrutture, quali linee elettriche.

Ognuno di questi pericoli, può provocare severi danni all'impianto di distribuzione. Gli scenari tipici che possono realizzarsi sono la rottura totale della tubazione o una perdita nella parete del tubo. Ciononostante, entrambi i possibili panorami conducono ad un rilascio di idrogeno nell'ambiente con la possibilità di ignizione immediata o ritardata. Per ogni pericolo, il documento fornisce alcune misure utili da adottare per il sistema:

- Protezione fisica della condotta per evitare che terzi interferiscano con l'impianto;
- Aumento dello spessore della tubazione;
- Installazione di valvole per l'arresto dovuto ad eccessivo flusso di idrogeno;
- Identificazione della perdita tramite sofisticate apparecchiature di rilevamento ed isolamento del sistema, in caso di perdita rilevata;
- Riduzione della pressione operativa in caso di sovrappressione;
- Esecuzione di test periodici, ispezioni frequenti e continua formazione del personale.

Uno studio pratico relativo al trasporto di idrogeno mediante tubazione è fornito dal paper [42]. Il gruppo di lavoro italiano ha condotto un esperimento su un apparato di distribuzione di idrogeno, analizzando i risultati a seconda di diversi scenari e calcolando le distanze minime da adottare dalle condutture di idrogeno.

L'impianto protagonista dell'università di Pisa è costituito da un sistema di accumulo di idrogeno gassoso alla pressione iniziale di 200 bar costituito da 16 cilindri, quattro serbatoi di idrogeno alla pressione di 10 bar e con capacità di 130 Nm<sup>3</sup> connessi al sistema di accumulo precedente, ed un sistema di tubazione con diametro 0.102 m e lunghezza 50 m, oltre che un condotto di sfiato.

Variando la dimensione della perdita (2.5 mm, 5 mm, 7 mm e 11 mm) e la pressione interna della tubazione (da 2 a 10 bar), si sono analizzati 22 dati di rilascio di idrogeno. Nel dettaglio, si è potuto notare che aumentando la pressione operativa e il diametro dell'orifizio aumenta sia la quantità di idrogeno rilasciato per ogni test sia il flusso di rilascio attraverso l'orifizio. Inoltre, tramite l'utilizzo di termo camere, è stato possibile misurare la concentrazione di idrogeno in otto punti differenti, e la temperatura e la lunghezza della fiamma in caso di ignizione.

Il gruppo dell'università di Pisa ha valutato la distanza minima per cui la radiazione termica raggiunge un certo valore non recante danni irreversibili ad una persona esposta, definito in accordo al decreto ministeriale del 9 maggio 2001 e pari a 3 kW/m<sup>2</sup>. È stato fissato il diametro di rilascio dell'orifizio pari a 2.5% del diametro della tubazione. Tali distanze sono calcolate in funzione della dimensione e della pressione interna della tubazione.

Diametro tubazione [mm]	Pressione interna [bar]		
	5<P<12	12<P<24	24<P<60
	Distanza di sicurezza [m]		
<b>&lt;=100</b>	2.5	3.0	3.5
<b>125</b>	3.0	4.0	4.0
<b>150</b>	3.5	4.5	5.0
<b>175</b>	4.0	5.0	5.5
<b>200</b>	4.5	6.0	6.0
<b>225</b>	5.0	6.5	7.0
<b>250</b>	5.5	7.0	7.5
<b>300</b>	6.0	8.5	9.0
<b>350</b>	7.0	9.5	10.5
<b>400</b>	8.0	11.0	12.0
<b>450</b>	9.0	12.0	13.5
<b>&gt;500</b>	10.0	13.5	15.0

Tabella 25 - Distanze da tubazioni gassose

### **Carri bombolai**

Un ulteriore metodo di trasporto dell'idrogeno è la distribuzione di carri bombolai su strada. Nel corso degli anni, il trasporto di merci pericolose ha assunto un ruolo sempre più marcato al fine di garantire la sicurezza dei conducenti e dei luoghi interessati, e sforzi sono stati fatti per l'emanazione di normative internazionali. L' International maritime dangerous goods code (IMDG) è il codice internazionale che regola il trasporto marittimo di merci pericolose. Il Technical instructions for the safe transport of dangerous goods by air (ICAO) è, invece, la norma che regola il trasporto aereo delle merci pericolose. Il 30 settembre 1957, a Ginevra, è stato emanato l'accordo europeo relativo al trasporto internazionale su strada di merci pericolose (ADR), recepito in Italia con la legge n. 1839 del 12 agosto 1962.

L'ADR [43] si riferisce a tutte le merci definite pericolose, sia in forma gassosa sia in forma liquida, e quindi sostanze esplosive, infiammabili, tossiche, radioattive, corrosive e così via. La classificazione delle sostanze è divisa in nove classi in base alla pericolosità della sostanza:

- Classe 1: sostanze esplosive;
- Classe 2: gas;
- Classe 3: liquidi infiammabili;
- Classe 4.1: solidi infiammabili, sostanze autoreattive, materie soggette a polimerizzazione ed esplosivi solidi desensibilizzati;
- Classe 4.2: materie soggette ad accensione spontanea;

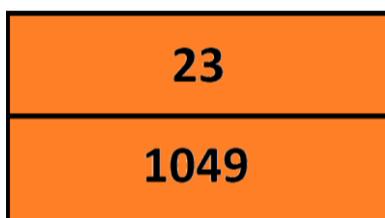
- Classe 4.3: materie che a contatto con l'acqua sviluppano gas infiammabili;
- Classe 5.1: materie comburenti;
- Classe 5.2: perossidi organici;
- Classe 6.1: materie tossiche;
- Classe 6.2: materie infettanti;
- Classe 7: materiali radioattivi;
- Classe 8: materie corrosive;
- Classe 9: materie ed oggetti pericolosi diversi.

L'idrogeno rientra nella classe numero 2 in quanto risulta gassoso alle condizioni normali, ed è caratterizzato dal numero ONU identificativo di quattro cifre UN 1049. Tali sostanze sono suddivise ulteriormente in sottocategorie con un codice identificativo: gas compressi (1), gas liquefatti (2), gas liquefatto refrigerato (3), gas disciolti (4), generatori e recipienti di aerosol contenenti gas (5), altri articoli contenenti gas in pressione (6), gas non pressurizzati (7), sostanze chimiche in pressione (8) e gas adsorbiti (9). Inoltre, una classificazione in base alle proprietà pericolose dei gas viene assegnata:

- A: asfissiante;
- O: ossidante;
- F: infiammabile;
- T: tossico;
- TF: tossico e infiammabile;
- TC: tossico e corrosivo;
- TO: tossico e ossidante;
- TFC: tossico, infiammabile e corrosivo;
- TOC: tossico, ossidante e corrosivo.

L'idrogeno è, dunque, contrassegnato dal codice 1F in quanto viene compresso all'interno di bombole e risulta un gas infiammabile. In aggiunta, l'idrogeno è caratterizzato da un numero di identificazione del pericolo, ovvero un numero che indica il pericolo caratterizzante la sostanza. Nel caso dell'idrogeno compresso, il numero identificativo del pericolo è 23, poiché tale numero indica un gas infiammabile. Tale simbolo, insieme al numero ONU, è di fondamentale importanza durante il trasporto su strada di idrogeno. Secondo la normativa ADR, qualunque unità di trasporto contenente materiale pericoloso è obbligato a esporre due targhe rettangolari e di colore arancione,

fissati sia nella parte anteriore sia in quella posteriore del mezzo, e indicante il numero identificativo del pericolo (nel lato superiore della targa) e il codice UN (nel lato inferiore). La targa arancione, di materiale resistente a qualunque condizione meteorologica, deve essere retroriflettente e di dimensione pari a 40X30 cm, con un bordo nero di spessore 15 mm. I due codici caratteristici della sostanza trasportata devono avere un'altezza di 100 mm entrambi ed uno spessore del tratto di 15 mm. Nel caso di trasporto di idrogeno gassoso, la targa identificativa è la seguente:



*Figura 6 - Targa identificativa idrogeno*

In aggiunta, d'obbligo è l'installazione del pannello indicante l'infiammabilità del gas. Tale etichetta raffigura una fiamma bianca o nera su sfondo rosso, con un numero 2 sulla parte bassa della targa indicante la classe di appartenenza.



*Figura 7 - Targa identificativa infiammabilità gas*

Il codice ADR fornisce in più raccomandazioni per i veicoli trasportanti le bombole di idrogeno. La pressione di collaudo dei serbatoi deve essere almeno 1.5 volte la pressione operativa. Il periodo massimo di prova per il controllo periodico dei recipienti in pressione è pari a 10 anni. Nel caso di recipienti che utilizzano materiale composito, il precedente valore diventa pari a 5 anni. I recipienti in pressione autorizzati al trasporto di idrogeno su strada sono cilindri, carri bombolai e fusti in pressione.

Ciascun veicolo di trasporto di merci pericolose, secondo l'ADR, deve essere fornito di:

- Certificato speciale di approvazione ADR del veicolo;
- Patentino ADR;
- Almeno un estintore di 2 kg (preferibilmente a polvere chimica). Per le unità di trasporto con massa complessiva superiore a 3.5 t. ed inferiore a 7.5 t., devono essere presenti uno o più estintori portatili con capacità minima totale di 8 kg. Per le unità di trasporto con massa

superiore a 7.5 t. devono essere presenti uno o più estintori portatili con capacità minima totale di 12 kg;

- Attrezzature varie, quali lampade tascabili, guanti, giubbotti fluorescenti.

Una sezione distinta del codice è dedicata alla circolazione dei mezzi nelle gallerie stradali. Ogni tunnel viene distinto in categorie, dalla lettera A alla lettera E. Ogni materiale pericoloso, invece, è caratterizzato da un codice specifico, indicante la restrizione a cui è sottoposto il mezzo al passaggio di gallerie stradali. Nel caso dell'idrogeno, tale codice è B/D, che impedisce il passaggio attraverso i tunnel di categoria B, C, D ed E per i trasporti in cisterna.

La normativa internazionale viene applicata anche al trasporto su strada di miscele gassose, e risulta, dunque, applicabile a miscele di idrogeno e metano (numero UN 2034). Similmente all'idrogeno puro compresso, la miscela viene identificata nella classe n.2, codice 1F ed etichetta 2.1. Il numero di identificazione del pericolo è il 23, in quanto la miscela si comporta come un gas infiammabile, visto l'allargamento degli estremi di infiammabilità dovuto all'aggiunta di idrogeno.

Infine, per tutte le merci pericolose, l'ADR [44] fornisce dei provvedimenti da adottare in caso di incidente o in qualunque situazione di emergenza:

- Attivare il sistema di frenatura e fermare il motore;
- Evitare di fumare ed utilizzare sigarette elettroniche o dispositivi simili che rappresentano sorgenti di ignizione;
- Informare i servizi di emergenza, fornendo il maggior numero di informazioni possibili sull'incidente;
- Disporre i segnali di avvertimenti del pericolo ed indossare l'indumento fluorescente;
- Tenere a portata di mano i documenti di trasporto;
- Non camminare sulle perdite di materiale fuoriuscito;
- Se necessario ed in caso di incendio, utilizzare gli estintori (non nella zona di carico);
- Allontanare persone dal luogo di incidente.

## **Liquido su nave**

Per via delle particolari condizioni fisico-chimiche dell'idrogeno allo stato liquefatto, sorge la necessità di analizzare alcuni aspetti di sicurezza relativi alla fase di distribuzione di idrogeno liquefatto sia su strada sia su nave. L'analisi dei rischi legati al trasporto di idrogeno liquido è simile alla fase di stoccaggio in quanto contenitori specifici alle basse temperature vengono applicati sui rimorchi o sulle navi. Pertanto, va tenuto in considerazione il processo di evaporazione sia dovuto alla conversione esotermica dallo stato orto-idrogeno allo stato para-idrogeno sia dovuto alla presenza di calore esterno. In caso di rilascio, l'idrogeno liquido evapora rapidamente, liberandone circa 700-800 volte il proprio volume in gas. Inoltre, va tenuto in esame la capacità dell'idrogeno di solidificare a rigide temperature con conseguente danno di fallimento a valvole o aree ristrette e conseguente aumento di flusso e/o pressione. In aggiunta, è nota la proprietà dell'idrogeno liquido di creare severi danni se a contatto con la pelle e particolari tessuti come gli occhi. Per questo motivo, un'analisi del rischio legata a bombole di idrogeno liquido insieme all'esame delle proprietà a questo stato sono necessari per assicurare un'affidabile modalità di trasporto. Il documento rilasciato dall'Associazione Industriale Asiatica, [45], fornisce alcune linee guida da adottare per assicurare un sicuro metodo di trasporto via mare:

- Monitoraggio continuo di eventuali fuoriuscite del liquido che possono causare gravi ustioni al personale e danni a materiali (lastre della piattaforma della nave) e controllo perdite interne attraverso le valvole per prevenire la formazione di gelo;
- Utilizzo di dispositivi di protezione per il personale, come occhiali protettivi, guanti spessi e appropriate tute di lavoro;
- Garantire un livello massimo di pressione interna della cisterna mobile in modo tale che l'aumento di pressione che si verifica durante il trasporto non superi la soglia massima dei dispositivi di sovrappressione. L'appendice B del documento riporta un calcolo per determinare il tempo di tenuta durante il viaggio entro cui i dispositivi di sovrappressione

non si attivano: 
$$t_c = \frac{(h_{sl} - h_{fi}) * m_{sl}}{Q}$$

Dove  $h_{sl}$  e  $h_{fi}$  rappresentano, rispettivamente, le entalpie del liquido [kJ/kg] alla pressione di vapore dopo il riempimento e alla pressione massima sopportabile dal serbatoio,  $m_{sl}$  rappresenta la massa del liquido all'interno del serbatoio [kg] e  $Q$  rappresenta la perdita di calore in kJ/kg dal serbatoio. Se il tempo di tenuta  $t_c$  risulta minore della durata prevista dal

viaggio, bisogna ridurre la pressione di vapore del serbatoio o ridurre i tempi di percorrenza del viaggio in mare.

- Lo stivaggio a bordo deve adeguarsi ad alcune procedure quali: disporre il serbatoio sulla piattaforma in un'area ventilata e stivare le cisterne sul ponte della nave per evitare che eventuali perdite possano causare asfissia in spazi ristretti.

### ***Liquido su strada***

Il documento dell'Associazione Industriale Europea, [38], dispone delle prescrizioni non solo per lo stoccaggio di idrogeno liquido ma anche per la sua distribuzione su strada. In particolare:

- Itinerario: la pianificazione del percorso del mezzo contenente la cisterna deve prevedere l'utilizzo di autostrade e strade principali, ove possibile, deve evitare zone densamente popolate come i centri urbani, deve prevedere l'aumento di pressione durante il viaggio determinando eventuali fermate adatte per lo sfiato (non consentito su autostrada), deve evitare l'utilizzo di gallerie (a meno di specifiche indicazioni da ADR);
- Check periodici vanno effettuati durante tutta la durata del viaggio;
- Parcheggio: utilizzare aree sicure e all'aperto per la sosta ed evitare alcune specifiche zone quali linee elettriche, aree di rifornimento di carburante, parcheggi entro i 15 m da luoghi affollati e, infine, ponti, gallerie e sottopassaggi;
- Guasto: in caso di guasto su strada pubblica, è obbligatorio avvisare gli altri conducenti tramite l'utilizzo di luci lampeggianti o triangoli riflettenti. È fatto divieto di entrare in locali chiusi a meno di locali idonei al servizio di idrogeno;
- Precedentemente allo scarico: è necessario assicurarsi la connessione elettrica a terra, ispezionare la cisterna e i raccordi di collegamento con l'impiego finale e controllare l'area circostante l'operazione di scarico.

Riepilogando, le modalità di distribuzione di idrogeno sono varie e sia in forma gassosa sia in forma liquida. Nel corso degli anni, i comitati nazionali ed internazionali si sono mossi per disporre normative che regolano il trasporto sui vari mezzi. La tabella seguente mostra un summarium dei pericoli, per ciascuna delle quattro modalità di distribuzione, con le rispettive misure di prevenzione e protezione descritte.

<b>Metodo di distribuzione</b>	<b>Tubazioni</b>	<b>Gassoso su strada</b>	<b>Liquido su strada</b>	<b>Liquido su nave</b>
<b>Documentazione</b>	EIGA [41] Letteratura [42]	ADR [43] [44]	Letteratura [38]	AIGA [45]
<b>Pericoli</b>	-Infragilimento -Corrosione -Danno esterno	Probabile fuoriuscita di gas infiammabile	Aumento pressione durante il viaggio ed evaporazione liquido	
<b>Misure di prevenzione indicate</b>	-Test periodici -Protezione fisica e applicazione distanze sicurezza	-Avviso dell'infiammabilità tramite pannelli -Utilizzo apparecchiatura varia ed estintori	-Dettagliata pianificazione del percorso -Check periodici e disposizioni per il parcheggio	-Utilizzo sistemi protettivi -Calcolo tempo di tenuta

Tabella 26 - Confronto normativo - Distribuzione

### 3. ANALISI DEL RISCHIO

Il concetto di rischio è strettamente collegato con l'idea della sicurezza, cioè quella condizione caratterizzata dall'assenza di possibili danni. Qualunque sistema e/o situazione tende a raggiungere lo stato di sicurezza e, proprio la distanza da una condizione pienamente sicura rappresenta la definizione di rischio. Pertanto, la valutazione del rischio assume un ruolo di fondamentale importanza in quanto cerca di determinare la possibilità che un evento indesiderato possa accadere. Condurre un'analisi del rischio in un qualunque sistema in esame mira innanzitutto all'identificazione dei pericoli e ad una valutazione di quelli significativi. Le migliori pratiche utilizzate sono l'analisi storica tramite banche-dati o tramite letteratura, la creazione di una check-list, o metodi quali HAZID o l'HAZOP. Successivamente, vengono prese in esame le conseguenze che possono verificarsi nel sistema scelto e, dunque, il danno e la probabilità con cui si verificano. La definizione e la quantificazione del rischio avviene mediante funzioni che mettono in relazione il danno  $D$  relativo ad un evento e la frequenza  $f$  con cui l'evento si realizza. Generalmente, il rischio viene percepito in tal senso:

$$R = f * D$$

La determinazione del rischio mira all'identificazione del livello di affidabilità minimo del sistema e, dunque, alla determinazione del rischio accettabile per il sistema, oltre che all'inquadramento di misure di prevenzione e protezione ove necessarie.

I metodi utilizzati per condurre un'analisi del rischio sono principalmente la valutazione qualitativa e quantitativa. La prima consiste in un'identificazione dei rischi ed una classificazione di frequenza ed impatto in termini di importanza e, dunque, non utilizza espressioni matematiche. La seconda quantifica i rischi identificati e, quindi, determina la probabilità di accadimento e le conseguenze in termini numerici. Esiste anche l'analisi semi qualitativa o quantitativa, un approccio più semplificato che fornisce un giudizio intermedio tra i due precedenti metodi. Tale approccio determina il rischio mediante un'attribuzione di un indice sia alla probabilità sia al danno. È un metodo più consistente rispetto all'analisi qualitativa e, al tempo stesso, non richiede le tecniche di calcolo dell'analisi quantitativa. Un'altra classificazione delle tecniche valide per condurre un'analisi del rischio comprende il metodo deduttivo ed il metodo induttivo. Il primo ipotizza un particolare tipo di evento e procede a ritroso al fine di identificare le cause che potrebbero causare l'evento. Il

secondo, invece, ipotizza il guasto del sistema e procede in avanti, cioè individua gli eventi che il guasto può provocare.

L'albero dei guasti (Fault Tree Analysis o FTA) è un metodo deduttivo solido utilizzato nell'ingegneria di sicurezza per rappresentare le possibili cause di un guasto di un componente. Innanzitutto viene identificato il "top event", ovvero un malfunzionamento di un componente e, procedendo a ritroso, si determinano le cause all'origine dell'evento, o eventi iniziatori. Si tratta di uno strumento grafico a forma di albero che utilizza delle porte logiche (AND, OR) e dei simboli per collegare i vari eventi e determinare le relazioni tra di essi. La procedura può essere sia di tipo quantitativo sia qualitativo. Nel primo caso, l'attribuzione delle probabilità di accadimento agli eventi iniziatori e i collegamenti dei rami dell'albero permettono il calcolo della probabilità del top event.

L'albero degli eventi (Event Tree Analysis o ETA) è uno strumento efficace per il calcolo degli incidenti di un evento e si basa sul metodo induttivo. L'analisi tramite ETA consiste nella determinazione dello stato di un evento che può essere disponibile ("SI") o guasto ("NO"). Il primo step prevede l'identificazione di un evento scatenante, cioè il cambiamento di stato di un sistema. L'analisi prosegue con l'identificazione di alcuni eventi intermedi o "safety barriers". Ad ogni evento intermedio, l'evento precedente si divide (successo o insuccesso) fino a giungere alle conseguenze finali. In tal modo, ogni ramo si biforca e si crea un albero caratterizzato da numerosi rami. Ogni evento intermedio può essere contraddistinto da una probabilità e, step by step, è possibile calcolare le probabilità delle conseguenze dell'evento iniziatore, moltiplicando le probabilità di ogni ramo. Nel dettaglio, la probabilità di un evento  $x$  rappresenta la probabilità dello stato disponibile. In caso di guasto, o evento non disponibile, la percentuale di probabilità è pari ad  $1-x$ .

Una combinazione dell'FTA e dell'ETA è data dal modello farfallino o Bow-Tie. È un tipo di diagramma molto utilizzato nella gestione del rischio poiché rappresenta un completo scenario di incidente. Infatti, l'evento iniziatore o top event è considerato come nodo centrale. In più, sono rappresentate sia le cause (ramo sinistro tramite FTA) sia le conseguenze (ramo destro tramite ETA) in una forma che rappresenta una farfalla o un papillon.

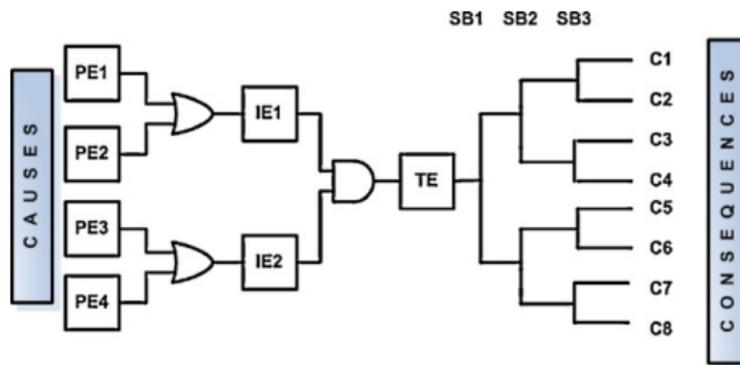


Figura 8 - Schema metodo Bow-tie

Come è possibile notare dalla figura [46], il lato sinistro (FTA) comprende cause ed eventi primari (PE<sub>i</sub>) ed eventi intermedi (IE<sub>i</sub>) per giungere al top event (TE). La ramificazione di destra (ETA) comprende il doppio stato disponibile/guasto ad ogni safety barriers (SB<sub>i</sub>) e le conseguenze dell'incidente.

L'applicazione di tale metodo è proficuo in quanto è possibile determinare misure di prevenzione e protezione al sistema interessato. In particolare, studiando i rami dell'albero dei guasti, è possibile la comprensione delle cause e degli eventi che conducono al top event e l'adozione di misure per prevenire tale fenomeno. Al tempo stesso, indagando i rami dell'albero degli eventi, è possibile intuire le misure da adottare per mitigare il fenomeno ed evitare le conseguenze.

### 3.1 CASO STUDIO: TULIPS

TULIPS è un progetto innovativo supportato da un bando Europeo finalizzato a ridurre le emissioni inquinanti dell'aeroporto di Torino Caselle. Il progetto prevede l'installazione di due fuel cell per la cogenerazione di energia elettrica e termica, destinate a sostituire le caldaie a gas metano. In aggiunta, è prevista l'installazione di un impianto fotovoltaico connesso ad un accumulo a batteria, e un impianto di produzione di idrogeno verde tramite elettrolizzatore, con un serbatoio di accumulo ed una stazione di Blend all'interno. Quest'ultima, regolata da un controllo automatico PLC esterno, può fornire all'elettrolizzatore portate variabili di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Nel caso specifico, l'elettrolizzatore produrrà 100% di H<sub>2</sub> non in continuo poiché la portata risulterebbe pari a 1.257 Nm<sup>3</sup>/h e superiore alla produzione da elettrolizzatore.

Le caratteristiche costruttive di elettrolizzatore, serbatoio di accumulo, ovvero l'oggetto dell'analisi, e tubazione sono riportate qui di seguito.

Stoccaggio Idrogeno		
<b>Volume</b>	700	L
<b>Ubicazione</b>	Verticale	
<b>Diametro interno</b>	0.75	m
<b>Altezza</b>	2	m
<b>Pressione interna</b>	15	Barg
<b>Certificazione</b>	2014/68/EU PED	

Tabella 27 - Caratteristiche accumulo di idrogeno - TULIPS

Tubazione Idrogeno		
<b>Materiale</b>	Acciaio INOX AISI 316 S.S, ASTM A 312	
<b>Diametro interno</b>	0.9525	cm
<b>Flusso massimo</b>	1.29	Nm <sup>3</sup> /h
<b>Pressione interna</b>	15	Barg
<b>Lunghezza</b>	10	m

Tabella 28 - Caratteristiche tubazione di idrogeno - TULIPS

Elettrolizzatore		
<b>Tecnologia</b>	PEM	
<b>Potenza</b>	6.5	kWe
<b>Produzione</b>	1.0	Nm <sup>3</sup> /h
<b>Pressione</b>	15	Barg

Tabella 29 - Caratteristiche elettrolizzatore - TULIPS

Inoltre, il sistema di produzione e stoccaggio sarà dotato di un trasduttore di pressione per la depressurizzazione, da un pressostato elettromeccanico e da due valvole di sicurezza, settate a 16 barg. Infine, l'accumulo di idrogeno sarà protetto da un muro in cemento armato distante 1.3 m dal

vessel e con spessore 20 cm. Un'apertura per l'accesso alla zona del serbatoio è garantita. Un basamento di dimensione 9.15 m X 3.75 m è adibito a sostenere l'intera struttura.

Lo schema dell'impianto descritto è rappresentato qui di seguito. Il box elettrolizzatore è situato nella parte sinistra, mentre la parte destra del basamento è occupata dal vessel di idrogeno e dalle mura di confinamento. La tubazione di idrogeno (in giallo) collega i due elementi dell'impianto.

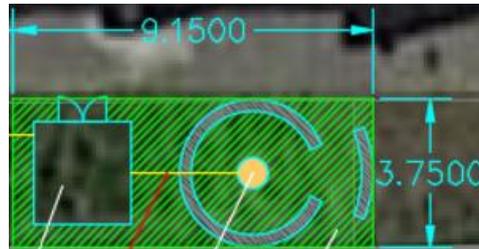


Figura 9 – Schema impianto produzione e stoccaggio TULIPS

Una volta descritto l'impianto su cui applicare l'analisi di rischio e definito l'approccio bow-tie come metodo di analisi, è necessario definire un albero dei guasti (Fault Tree Analysis FTA) e un albero degli eventi (Event Tree Analysis ETA), al fine di identificare i possibili scenari e stimare la loro frequenza. Entrambi i rami del bow-tie vengono trattati solamente in modo qualitativo e non quantitativo. La modellazione dell'albero dei guasti è stata ottenuta dall'analisi storica degli incidenti avvenuti in impianti contenenti idrogeno [47] e dall'analisi condotta da Aliabadi et al. [48] su una perdita di idrogeno in un gasometro. Le principali cause prese in considerazione sono:

- Cause di natura termica: presenza di alte temperature nei pressi del vessel e conseguente sovrappressione;
- Cause umane: incorrette procedure operazionali, manutenzione non adeguata o sabotaggio;
- Cause dovute alle proprietà della sostanza stessa: infragilimento o la possibilità di creazione di cavità dall'interno del rivestimento;
- Cause naturali: fulmini, terremoti, impatto elicotteri;
- Cause di natura meccanica: fallimento dei sensori di sovrappressione o delle valvole di sicurezza settate a 16 barg.

Tutti questi eventi primari conducono alla perdita di idrogeno dal serbatoio, la quale diventa il top event dell'analisi, nonché l'evento iniziatore dell'albero degli eventi, che condurrà a diversi scenari.

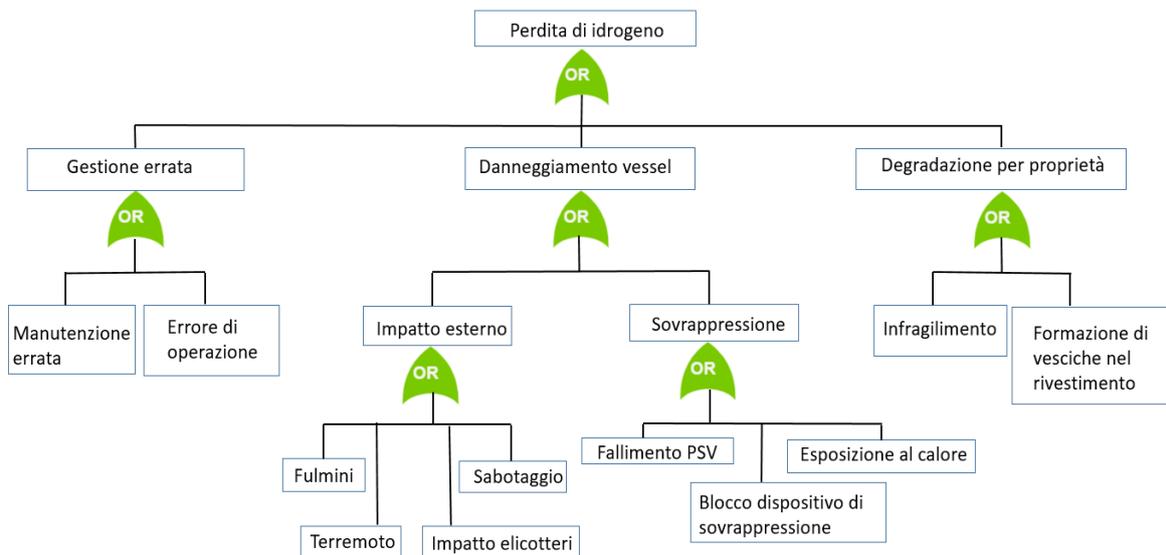


Figura 10 - Albero dei guasti

Nel seguito, viene riportato l'albero degli eventi individuato con l'aiuto del documento di Aliabadi et al. [48] e del software Hydrogen Plus Other Alternative Fuels Risk Assessment Models 3.0 (HyRAM+). L'evento iniziatore dell'albero è la perdita continua di idrogeno, mentre le "safety barrier" o eventi che condizionano le conseguenze sono:

- Perdita rilevata ed isolata;
- Ignizione immediata;
- Ignizione ritardata.

L'albero individua, così, quattro diversi scenari:

- Shutdown, ovvero la conseguenza secondo la quale la perdita viene rilevata in tempo ed isolata;
- Jet Fire, ovvero lo scenario in cui la perdita di idrogeno trova immediatamente una sorgente di energia, provocando un incendio. Questo fenomeno è dominato prevalentemente da effetti termici;
- Flash Fire, ovvero lo scenario in cui la nube di vapore di idrogeno si propaga nell'atmosfera e viene innescata dopo un certo periodo. Si tratta di un effetto dominato da sovrappressioni, similmente ad una esplosione;
- Dispersione, ovvero lo scenario in cui la nube di idrogeno non viene innescata da nessuna sorgente e si disperde nell'atmosfera.

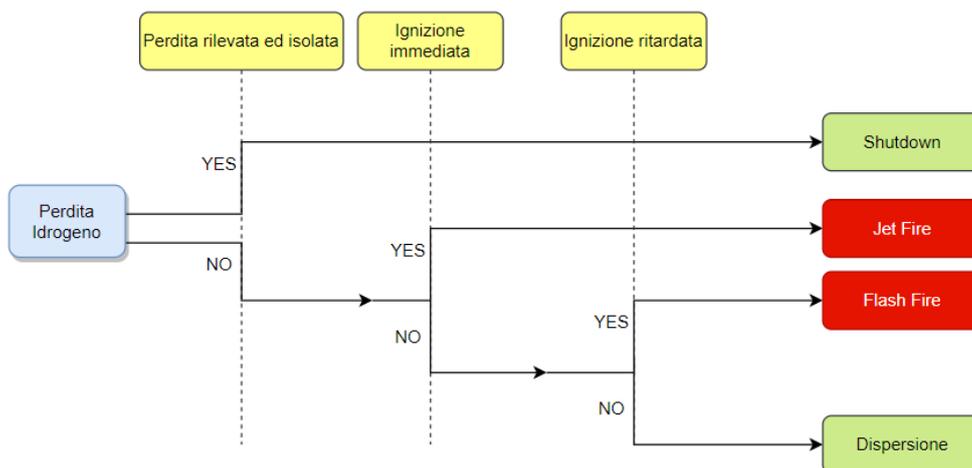


Figura 11 - Albero degli eventi

Affinché vengano calcolate le frequenze degli scenari identificati, è stato utilizzato il software HyRAM+ in grado di valutare la probabilità di guasto per un componente contenente idrogeno ed altri combustibili alternativi (ad esempio metano e propano). La configurazione del sistema scelta verte sullo stoccaggio di idrogeno su cui si ipotizza un rilascio continuo di idrogeno gassoso con le diverse conseguenze descritte in precedenza.

Una prima descrizione dei componenti è necessaria per inquadrare la geometria interessata. Basandosi sugli input proposti dal programma e non considerando compressori, filtri e componenti extra, presenti nell'impianto ma non nella zona interessata all'analisi del rischio, sono stati considerati:

- 1 serbatoio contenente idrogeno;
- 2 valvole;
- 2 strumentazioni;
- 1 giunzione;
- 10 m di lunghezza della tubazione connessa al serbatoio, avente un diametro esterno pari a 9.525 mm e uno spessore pari a 1.651 mm.

La temperatura e la pressione interna al serbatoio sono state imposte pari a 15°C e 15 bar, rispettivamente. Le condizioni atmosferiche esterne al vessel sono state fissate uguali a 15°C e 1 bar.

Il programma permette di inserire eventuali veicoli presenti al fine di utilizzare il software per stazioni di rifornimento di idrogeno. Nel caso in esame, essendo l'obiettivo la cogenerazione di

energia elettrica e termica, il numero di veicoli è pari a zero. In aggiunta, viene richiesto di inserire le dimensioni dell'intero stabilimento nelle direzioni x (lunghezza) e z (altezza). Essendo il basamento di lunghezza 9 m ed avendo il serbatoio un'altezza di 2 m, è stato scelto come dimensioni x e z, rispettivamente, 10 m e 2.5 m. Dunque, l'origine degli assi cartesiani del nostro sistema (0, 0, 0) coincide con il serbatoio di idrogeno. Successivamente, il programma richiede di inserire il numero di soggetti presenti nel sito e coinvolti all'istante in caso di innesco. È stata ipotizzata la presenza di un lavoratore sul posto all'interno del confinamento dei muri con coordinate (1, 0, 1).

Per calcolare le probabilità di danno da rilascio di idrogeno è essenziale specificare, tra quelli proposti, il modello che il software utilizzerà durante il calcolo. Come "notional nozzles models" è stato scelto il modello Yuceil/Otugen, utile al fine di calcolare il diametro effettivo, la velocità e lo stato termodinamico del getto di idrogeno, utilizzando le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia. Il modello probit scelto per il calcolo del danno da radiazione termica è "Eisenberg", modello la cui equazione di calcolo è basata sui dati ottenuti a seguito dello scoppio nucleare di Hiroshima e Nagasaki. L'equazione che utilizza il modello è funzione dell'intensità del flusso termico rilasciato a seguito dell'esplosione, e quindi dall'impulso dello scoppio e dalla durata dell'esposizione al flusso stesso. Per quanto riguarda il modello probit per il calcolo del danno da sovrappressione, è stato utilizzato il modello "Lung (eisenberg)", la cui equazione dipende dalla sovrappressione di picco.

La descrizione del sistema, i dati di input e i modelli scelti per il calcolo hanno permesso di ottenere le probabilità di accadimento di ogni tipo di scenario descritto nell'albero degli eventi. Le tabelle seguenti mostrano i valori di probabilità per diverse dimensioni di perdite.

<p><b>0.01%</b> rilascio            Diametro della perdita: 6.22E-5 m            Portata in massa: 2.87E-6 kg/s</p>	Scenario	Probabilità/anno/sistema
	Shutdown	6.39E-3
	Jet Fire	5.68E-6
	Flash Fire	2.84E-6
	Dispersione	7.01E-4

<p><b>0.1%</b> rilascio            Diametro della perdita: 1.97E-4 m            Portata in massa: 2.87E-5 kg/s</p>	Scenario	Probabilità/anno/sistema
	Shutdown	1.44E-3
	Jet Fire	1.28E-6
	Flash Fire	6.42E-7
	Dispersione	1.59E-4

<b>1%</b> rilascio Diametro della perdita: 6.22E-4 m Portata in massa: 2.87E-4 kg/s	Scenario	Probabilità/anno/sistema
	Shutdown	3.15E-4
	Jet Fire	2.80E-7
	Flash Fire	1.40E-7
	Dispersione	3.46E-5

<b>10%</b> rilascio Diametro della perdita: 1.97E-3 m Portata in massa: 2.87E-3 kg/s	Scenario	Probabilità/anno/sistema
	Shutdown	2.36E-4
	Jet Fire	2.10E-7
	Flash Fire	1.05E-7
	Dispersione	2.59E-5

<b>100%</b> rilascio Diametro della perdita: 6.22E-3 m Portata in massa: 2.87E-2 kg/s	Scenario	Probabilità/anno/sistema
	Shutdown	8.22E-5
	Jet Fire	7.31E-8
	Flash Fire	3.65E-8
	Dispersione	9.02E-6

Risulta chiaro che, per ogni tipologia di rilascio, la probabilità che accada un Jet Fire o un Flash Fire è minore rispetto al rilevamento e all'isolamento della perdita o alla non ignizione della perdita stessa. Si evince, anche, che la probabilità di accadimento diminuisce, per ogni scenario, all'aumentare della dimensione della perdita. Valori con tali ordini di grandezza (da 1E-6 a 8E-8) per gli scenari Jet Fire e Flash Fire, indirizzano alla conclusione di nessun accadimento letale per persone e/o oggetti presenti. Tuttavia, per la determinazione del rischio, è necessaria una valutazione del danno.

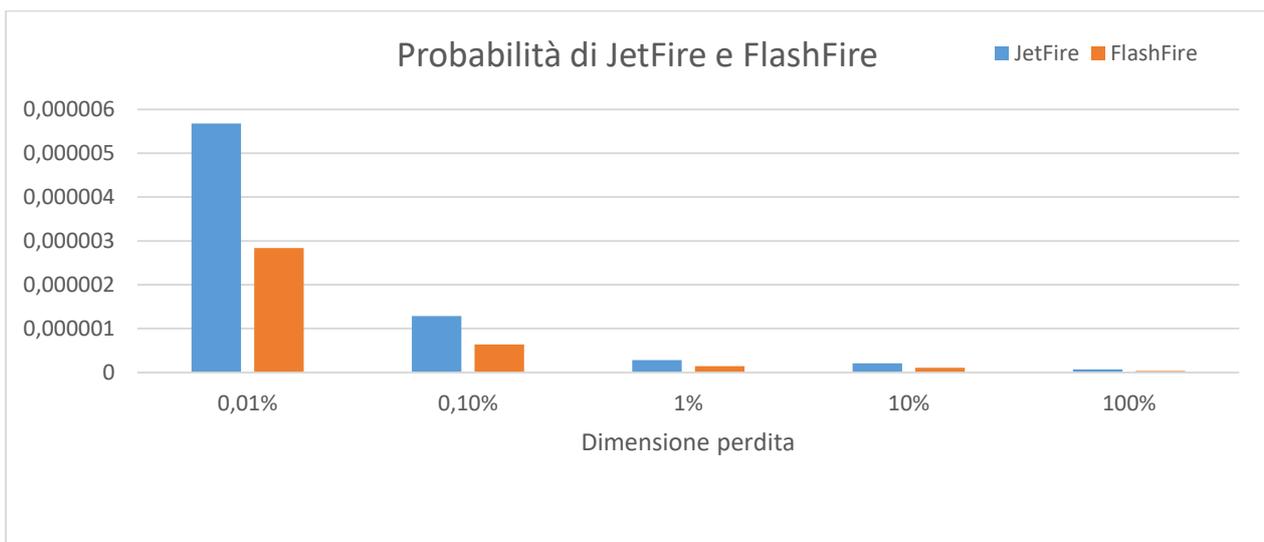


Figura 12 - Confronto tra probabilità JetFire e FlashFire per vari rilasci

Considerevoli sono i valori di flusso radiativo e della sovrappressione di picco nel punto in cui è presente il personale esposto (1, 0, 1).

	Flusso radiativo [kW/m <sup>2</sup> ]	Sovrappressione [kPa]
<b>0.01% rilascio</b>	7.23E-5	2.40E0
<b>0.1% rilascio</b>	1.29E-3	2.40E0
<b>1% rilascio</b>	2.54E-2	2.40E0
<b>10% rilascio</b>	6.14E-1	3.15E0
<b>100% rilascio</b>	7.06E0	1.83E1

Tabella 30 - Valori di flusso radiativo e sovrappressione di picco per varie dimensioni di perdita - Hynam

È evidente che entrambi i valori ottenuti dalla simulazione aumentino all'aumentare della dimensione della perdita, come ci si aspettava. In particolare, per rilasci superiori al 10%, la quantità di flusso e di sovrappressione inizia ad essere considerevole nel punto indicato per il personale esposto.

Poiché i valori precedenti risultano di notevole quantità da una certa soglia in poi e ponendosi in un'ipotesi piuttosto conservativa, per un "post-processing" dei risultati, come dimensione della perdita è stato scelto il rilascio del 10% equivalente a 1.97 mm. I risultati e l'analisi successiva si riferiscono, dunque, ad una fuoriuscita di idrogeno ad una portata pari a 2.87E-3 kg/s da un orifizio di diametro 1.97E-3 m.

Il software Hynam corre in aiuto per la comprensione del comportamento della fiamma e, di nuovo, del flusso radiativo. Grazie ad una specifica sezione del programma, è stato ottenuto il valore della lunghezza della fiamma in direzione orizzontale, pari a 1.008 m, ed il relativo plot sul piano x-y. La temperatura della fiamma varia a seconda della zona interessata ma, tuttavia, risulta quasi 2080 K nella zona centrale e finale, mentre nelle zone più esterne si riduce fino ad assottigliarsi.

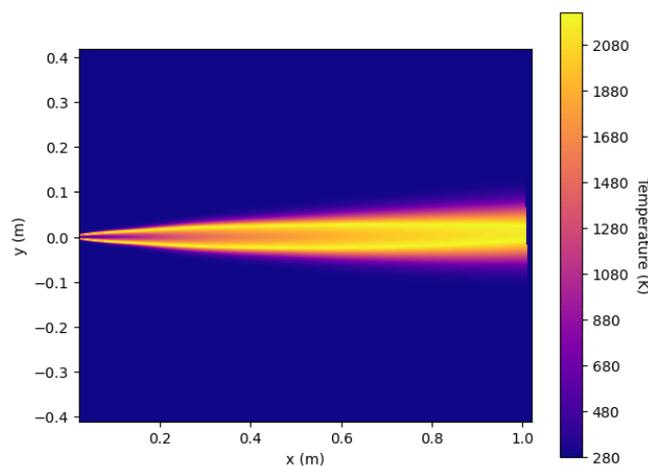


Figura 13 - Lunghezza fiamma

Precedentemente è stato fornito il valore del flusso radiativo nel punto ove è situato il personale esposto (1, 0, 1). Per una maggiore comprensione, il programma fornisce i valori del flusso in diversi punti dello spazio intorno il punto dove la perdita è localizzata.

Coordinata x	Coordinata y	Coordinata z	Flusso [kW/m <sup>2</sup> ]
<b>0.01</b>	1	0.01	0.5419
<b>1</b>	1	0.5	0.5068
<b>2</b>	1	1	0.1804
<b>2.5</b>	1	1	0.1264
<b>5</b>	2	1	0.0277
<b>10</b>	2	0.5	0.007

Tabella 31 - Valori flusso radiativo in vari punti dello spazio

Progressivamente ci si allontana dal punto di rilascio, in qualunque direzione, il valore del flusso diminuisce, chiaramente. Variazioni maggiori di flusso si hanno per decisi cambi nelle coordinate z e x. Al di fuori del fronte di fiamma, il flusso radiativo assume valori decisamente bassi.

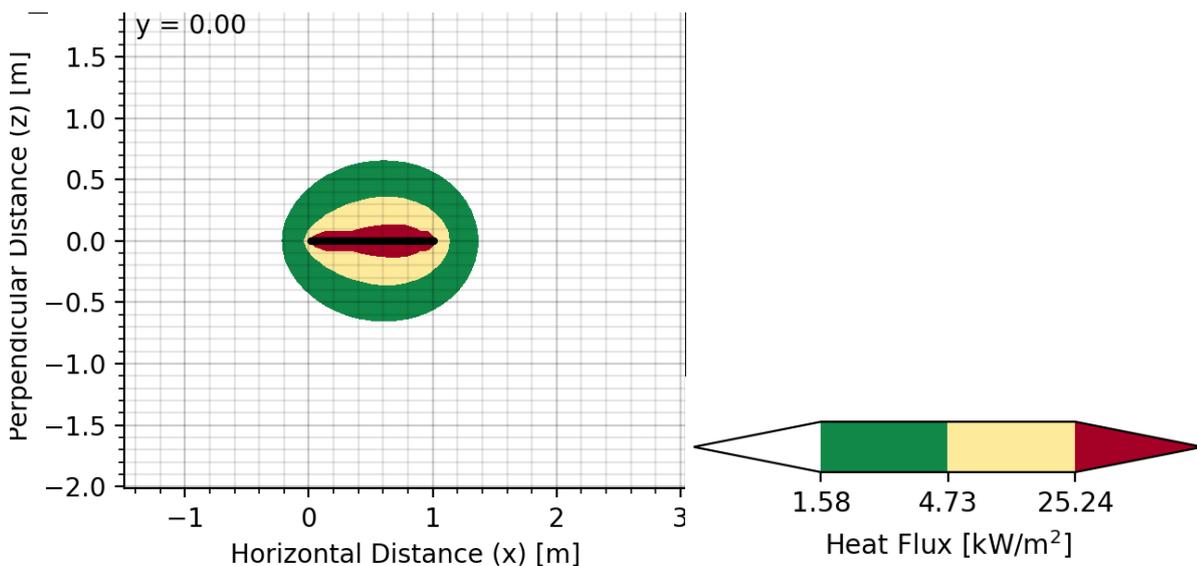


Figura 14 - Plot flusso radiativo

La rappresentazione grafica aiuta la comprensione dei valori del flusso in diversi punti dello spazio. La regione maggiormente interessata e caratterizzata da valori maggiori è, ovviamente, quella dove è presente la fiamma (colore nero e rosso nel plot di figura X).

La fase successiva al calcolo della probabilità è quella del calcolo del danno umano, strutturale e di tutto l'ambiente circostante. In concomitanza, viene eseguita una comparazione analitica dei valori

risultanti dal software Hynam relativamente alla lunghezza di fiamma, flusso radiativo e sovrappressione di picco.

La relazione di Tretsiakova-McNally [49] riporta dati sperimentali ottenuti per il calcolo della lunghezza di fiamma, fornendo una correlazione utile alla comparazione con il risultato conseguito dal programma. Conoscendo la portata in massa  $\dot{m}$  [kg/s] ed il diametro della perdita [m], è possibile calcolare analiticamente la lunghezza di fiamma  $L_F$ :

$$L_F = 76 * (\dot{m} * D)^{0.347} \quad (8)$$

Inserendo i valori di portata e diametro, è stata calcolata una lunghezza pari a 1.15 m, valore vicino a quello ottenuto dal software di 1.008 m. Il rapporto fornisce anche un nomogramma concepito per un calcolo grafico semplificato. Il nomogramma riportato qui richiede in input il valore del diametro dell'orifizio in mm e il valore della pressione interna al serbatoio in MPa, ottenendo così la lunghezza di fiamma dell'idrogeno in m. Essendo uno strumento grafico, la misura non è precisa e del tutto accurata. Tuttavia, inserendo i valori di input (1.97 mm e 1.5 MPa), si è riusciti a trovare una lunghezza di fiamma compresa tra 1 e 1.4 m (freccia arancione nel grafico).

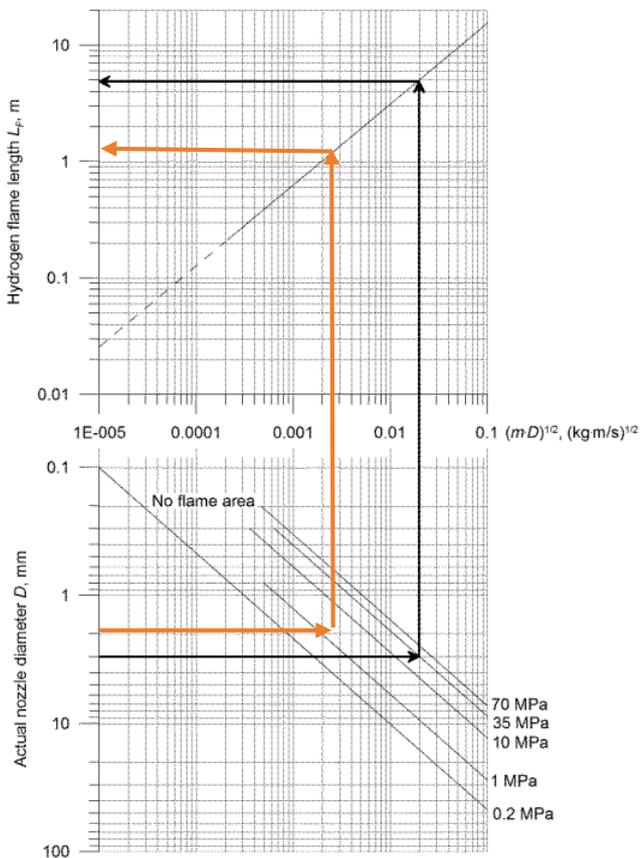


Figura 15 - Nomogramma per lunghezza di fiamma

Una causa di incidente o fatalità è rappresentata dal flusso di calore che si emana nella zona circostante la perdita. Sono già stati calcolati i valori del flusso radiativo in specifiche posizioni tramite il software. In questa sezione, viene utilizzato un metodo analitico al fine di comparare i risultati ottenuti e, successivamente, di valutare il danno strutturale e lesioni fisiche.

Il lavoro di S. Tretsiakova-McNally [49] ha raggruppato degli studi sperimentali condotti su perdite ignite di idrogeno, ottenendo un modello matematico per stimare i flussi radiativi in diverse posizioni. Il primo step prevede il calcolo della densità dell'aria nella fiamma attraverso l'equazione:

$$\rho_f = \frac{P_{amb} * M_{sto}}{R * T_{ad}} \quad (9)$$

Dove  $P_{amb}$  è la pressione ambiente,  $M_{sto}$  è il peso molecolare medio dei prodotti della combustione dell'idrogeno in aria (24.54 kg/kmol) e  $T_{ad}$  è la temperatura di fiamma.

Questo parametro è fondamentale per poter calcolare il tempo di permanenza della fiamma, tramite l'equazione 10:

$$\tau_f = \frac{\rho_f * W_f^2 * L_f * f_s}{3 * \rho_{orifizio} * d_{orifizio}^2 * U_{orifizio}} \quad (10)$$

Dove  $W$  rappresenta lo spessore della fiamma (0.171 m),  $L_f$  rappresenta la lunghezza di fiamma,  $f_s$  la frazione massica di idrogeno alle condizioni stechiometriche (0.0283) e i termini al denominatore, rispettivamente, la densità, il diametro e la velocità di efflusso nell'ugello. Tramite il grafico seguente ed il calcolo del tempo di residenza della fiamma, è facile trovare il valore della frazione radiante  $X_{rad}$  utile per il calcolo della potenza radiativa totale  $S_{rad}$  con la formula 11. Poiché il valore della lunghezza della fiamma è basso e poiché questo metodo è applicabile per lunghezze maggiori, è stato scelto il minor valore disponibile della scala (0.05) al fine di proseguire con i calcoli. Un'approfondita ricerca andrebbe eseguita per trovare un modello più adatto a condizioni diverse.

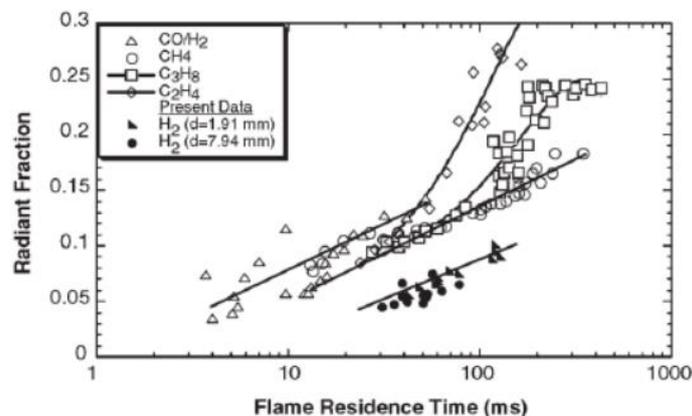


Figura 16 - Calcolo frazione radiante

$$S_{rad} = X_{rad} * \dot{m} * \Delta H_c \quad (11)$$

Dove  $\dot{m}$  rappresenta la portata in massa all'ugello e  $\Delta H_c$  il potere calorifico inferiore dell'idrogeno (120 MJ/kg).

Infine, per ottenere il flusso radiativo  $q_{rad}(x,r)$  in punti specifici dello spazio intorno la perdita (coordinata longitudinale  $x$  e assiale  $r$ ), è stato utilizzato il grafico sottostante per ottenere il parametro  $C^*$  da inserire nell'equazione Y. I punti  $x$  e  $r$  utilizzati nel grafico e nell'equazione sono uguali a quelli ottenuti dalla simulazione del programma Hynam, in modo da ottenere un confronto immediato tra i flussi nelle stesse posizioni.

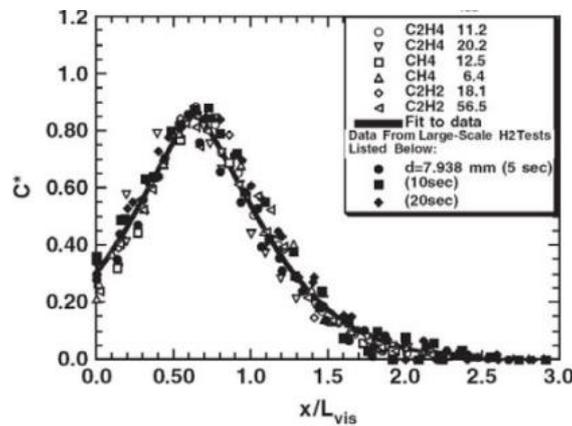


Figura 17 - Calcolo parametro  $C^*$

$$q_{rad}(x, r) = \frac{C^* * S_{rad}}{4 * \pi * r^2} \quad (12)$$

Effettuando i calcoli forniti dal modello in [49], è possibile ottenere i risultati della seconda colonna:

Posizione spaziale (x, y, z)	Flusso radiativo calcolato [kW/m <sup>2</sup> ]	Flusso radiativo Hynam [kW/m <sup>2</sup> ]
1, 1, 0.5	2.740	0.507
2, 1, 1	0.137	0.180
2.5, 1, 1	0.014	0.126

Tabella 32 - Risultati flusso radiativo - Hynam e calcolo analitico

Colpisce immediatamente la differenza dei valori tra i due metodi. Nel primo punto d'interesse, ovvero ad un 1 m in direzione  $x$  e 0.5 m in direzione  $z$ , e cioè internamente al muro di confinamento, la differenza tra i metodi è marcata. Entrambi i metodi presentano dei pro e dei contro e non si può affermare a priori l'esattezza di uno nei confronti dell'altro. Il metodo analitico è stato ottenuto,

non solo attraverso formule matematiche, ma anche tramite l'utilizzo di diagrammi la cui lettura, molte volte, potrebbe essere errata. Bisogna ricordare, anche, che è stata fatta una semplificazione nel calcolo della frazione radiante  $X_{rad}$ , per cui il valore maggiore rispetto ai risultati dell'altra colonna potrebbe essere non affidabile. Al contempo, i risultati del flusso termico generati dal programma variano a seconda del modello utilizzato e, nel caso in esame (modello Eisenberg), si tratta di dati ottenuti dall'esplosione nucleare di Hiroshima e Nagasaki e, dunque, potrebbero non tenere conto di alcuni fattori. In aggiunta, il software impone una durata di esposizione di default di 60 secondi, non tenendo in considerazione la possibilità di durata inferiore. Allontanandosi dal punto di rilascio di idrogeno, i valori del flusso decrescono e assumono quantità simili tra loro.

Avendo analizzato le principali cause di pericolo per persone ed elementi dell'intera struttura, ovvero i valori di flusso radiativo e sovrappressione di picco, diventa essenziale la valutazione del danno a persone e componenti dell'impianto. Il lavoro di LaChance e co. [50] presenta un'indagine sui criteri di danno, in letteratura, utilizzabili nelle analisi quantitative di rischio, fornendo raccomandazioni sui criteri utilizzabili per pericoli derivanti dall'idrogeno. Nell'analisi del TULIPS è stato scelto l'uso di livelli di soglia come criterio di danno. L'utilizzo delle seguenti tabelle contenenti i livelli di soglia del paper (tabelle 33 e 34 per radiazione termica, tabella 35 per sovrappressione di picco), insieme ai valori ottenuti dalla simulazione tramite il software Hynam permettono la determinazione del rischio su persone e beni materiali.

<b>Intensità radiazione termica [kW/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Tipologia di danno a persone</b>
<b>1.6</b>	Nessun danno per lunghe esposizioni
<b>4-5</b>	Dolore per 20 secondi di esposizione; ustione di primo grado
<b>9.5</b>	Ustione di secondo grado dopo 20 secondi
<b>12.5-15</b>	Ustione di primo grado dopo 10 secondi; 1% di letalità in 1 minuto
<b>25</b>	Lesioni gravi in 10 secondi; 100% di letalità in 1 minuto
<b>35-37.5</b>	1% di letalità in 10 secondi

Tabella 33 - Valori soglia termica per persone

<b>Intensità radiazione termica [kW/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Tipologia di danno a strutture (&gt; 30 minuti di esposizione)</b>
<b>4</b>	Rottura del vetro
<b>12.5-15</b>	Fusione di materie plastiche
<b>18-20</b>	Degradamento isolamento cavi
<b>10 o 20</b>	Ignizione di oli combustibili (120 o 40 secondi, rispettivamente)
<b>25-32</b>	Accensione spontanea di legno, deformazione di acciaio
<b>35-37.5</b>	Danni strutturali (es: recipienti di stoccaggio)
<b>100</b>	Collasso di strutture in acciaio

Tabella 34 - Valori soglia termica per strutture

<b>Sovrappressione [kPa]</b>	<b>Danno a persone</b>	<b>Sovrappressione [kPa]</b>	<b>Danno a strutture</b>
<b>13.8</b>	Limite rottura timpano	<b>1</b>	Rottura di vetro
<b>34.5-48.3</b>	50% probabilità rottura timpano	<b>15-20</b>	Crollo di muri di cemento
<b>68.9-103.4</b>	90% probabilità rottura timpano	<b>20-30</b>	Crollo di strutture in acciaio
<b>82.7-103.4</b>	Limite per emorragia polmonare	<b>35-40</b>	Spostamento e/o rottura di tubi
<b>137.9-172.4</b>	50% probabilità di morte da emorragia polmonare	<b>70</b>	Distruzione totale di edifici; macchinari pesanti danneggiati
<b>206.8-241.3</b>	90% probabilità di morte da emorragia polmonare	<b>50-100</b>	Spostamento di serbatoi di stoccaggio; guasto di tubi
<b>48.3</b>	Limite per lesioni interne da esplosione		
<b>482.6-1379</b>	Immediata morte per esplosione		

Tabella 35 - Valori soglia sovrappressione per persone e strutture

All'interno delle mura di confinamento del vessel e, dunque, entro 1.3 m dal contenitore di idrogeno, i valori del flusso radiativo variano tra 0.2 e 0.6 kW/m<sup>2</sup>. Man mano che ci si allontana dal serbatoio di idrogeno, il valore ottenuto dalla simulazione diminuisce ancora. Il limite inferiore mostrato dalla tabella 33 che garantisce nessun tipo di danno a persone per un'esposizione a radiazione termica è 1.6 kW/m<sup>2</sup>. Di conseguenza, si può affermare che il personale presente all'interno delle mura di confinamento non subisce danno dalle radiazioni scaturite dall'ignizione di idrogeno; tanto più il personale al di fuori delle mura.

Osservando il limite inferiore destinato ad apparecchiature e dispositivi presenti, pari a 4 kW/m<sup>2</sup> nella tabella 34, si può concludere che eventuali oggetti presenti internamente alle mura non subiscono alcun tipo di danno da radiazione termica.

Anche nell'ipotesi conservativa del calcolo analitico, non risulta alcun tipo di danno né per persone né per oggetti. Infatti, utilizzando il valore ottenuto pari a 2.74 kW/m<sup>2</sup>, esso risulta inferiore ai limiti indicati dalla tabella, ad eccezione del primo valore della tabella 33. Tuttavia, come indicato dalla descrizione stessa, nessun danno viene arrecato a persone presenti per lunghe esposizioni.

Si focalizza, ora, l'attenzione sugli effetti derivanti dalla sovrappressione dall'ignizione di idrogeno rilasciato. Il valore ottenuto dalla simulazione è pari a 3.15 kPa nel punto interno le mura (1, 0, 1) e, cioè, ad un metro in direzione x e z. Osservando i valori di limite inferiore di sovrappressione della tabella 35, emerge che nessun danno è arrecabile a persone, in quanto il valore ottenuto dalla simulazione è molto inferiore al limite proposto. Analizzando gli effetti della sovrappressione su strutture e macchinari, invece, risalta il valore di 1 kPa come limite per la rottura di vetri. Il valore derivante dalla simulazione, quindi, emerge essere superiore. Tuttavia, non risultano essere presenti vetri o oggetti realizzati in vetro nella configurazione del TULIPS e, dunque, la struttura in esame risulta in salvo da un eventuale ignizione di idrogeno con dimensione della perdita pari a 1.97 mm.

Successivamente al calcolo di probabilità e danno, lo step seguente prevede la determinazione del rischio. È necessario riportare degli intervalli di misura che indicano il livello sia di probabilità sia di danno, necessari per individuare a quale classe appartiene il rischio. Per definire il range probabilistico è stato utilizzato lo standard internazionale IEC 61508, applicabile al settore industriale [51]. Le categorie di frequenze di accadimento sono riportate nella tabella 36 e ad ogni intervallo di frequenze viene attribuito un livello.

<b>Descrizione</b>	<b>Livello</b>	<b>Frequenze</b>
<b>Frequente</b>	6	P>1E-3
<b>Probabile</b>	5	1E-3<P<1E-4
<b>Occasionale</b>	4	1E-4<P<1E-5
<b>Remoto</b>	3	1E-5<P<1E-6
<b>Improbabile</b>	2	1E-6<P<1E-7
<b>Incredibile</b>	1	P<1E-7

*Tabella 36 – Intervalli di frequenza*

In base ai valori soglia di danno delle tabelle 33 e 35, vengono attribuiti quattro livelli di danno a persone, sia per radiazione termica sia per sovrappressione di picco.

Categoria	Descrizione	Livello	Danno radiazione termica [kW/m <sup>2</sup> ]
Trascurabile	Dolore	1	4-5
Marginale	1% morte in 1 minuto di esposizione	2	12.5-15
Critico	100% morte in 1 minuto di esposizione	3	25
Catastrofico	1% morte in 10 secondi di esposizione	4	35-37.5

Tabella 37 - Intervalli di danno da radiazione termica

Categoria	Descrizione	Livello	Danno sovrappressione di picco [kPa]
Trascurabile	Rottura timpano	1	13.8
Marginale	Emorragia polmonare	2	82.7-103.4
Critico	90% morte	3	206.8-241.3
Catastrofico	Morte immediata	4	482.6-1379

Tabella 38 - Intervalli di danno da sovrappressione di picco

Le scale di probabilità e severità di danno permettono la costruzione della matrice di rischio, uno strumento efficace che consente una rapida e visiva identificazione del rischio. All'interno della matrice, il parametro rischio può appartenere a quattro diverse classi. La tabella 40 mostra il valore ed il relativo significato del livello di rischio individuabile dalla matrice.

Probabilità	6	IV	IV	IV	IV
	5	III	III	IV	IV
	4	II	III	III	IV
	3	I	II	III	III
	2	I	I	II	III
	1	I	I	I	II
		1	2	3	4
Gravità					

Tabella 39 - Matrice del rischio

Valore	Rischio	Definizione
I	Minimo	No eventi critici, accettabile
II	Basso	Eventi con bassa criticità, tollerabile
III	Medio	Eventi critici, indesiderabile
IV	Elevato	Eventi altamente critici, inaccettabile

Tabella 40 - Spiegazione classi di rischio

I risultati ottenuti dal software Hiram si classificano in maniera diversa tra loro. Per quanto riguarda la probabilità, lo scenario Shutdown appartiene alla classe 4 in quanto l'ordine di grandezza della misura è compresa tra  $1E-4$  e  $1E-5$ , lo scenario Dispersione rientra nel livello 3, mentre Jet Fire e Flash Fire appartengono alla classe 1. Entrambi i danni, invece, rientrano nel livello 1, ovvero l'intervallo che presenta lesioni lievi e trascurabili, essendo bassi i valori di radiazione termica e sovrappressione di picco.

Dalla matrice, è possibile identificare il rischio di Jet Fire, Flash Fire e Dispersione con il valore I, ovvero eventi di bassa criticità in cui il rischio è accettabile. Tuttavia, nonostante il livello basso di rischio, un monitoraggio continuo viene richiesto. Il rischio legato allo scenario Shutdown, invece, è leggermente maggiore in quanto rientra nel livello II. Tuttavia, si tratta di un rischio basso e tollerabile.

Alla luce di queste considerazioni, si può affermare che è improbabile che gli scenari individuati per questa configurazione accadano durante il ciclo di vita dell'impianto con danni lievi e minimi nel caso di avvenimento. Le misure di prevenzione applicate al sistema in esame risultano efficaci ed il sistema di stoccaggio di idrogeno è sicuro. Dall'analisi della matrice, è possibile affermare che il rischio è basso, se non minimo, per tutti gli scenari possibili ed il vessel risulta idoneo all'operazione dal punto di vista della sicurezza.

## CONCLUSIONI

Il presente lavoro sviluppa la volontà di risolvere due importanti problematiche: il superamento del problema energetico fornendo soluzioni innovative rispetto alle attuali tecnologie e, soprattutto, la necessità di valutare le misure di sicurezza relative all'uso di idrogeno. Appurata l'indagine incidentistica storica e, più in generale, il potenziale pericoloso di idrogeno nelle sue prime applicazioni, è sorto irrevocabilmente il bisogno della creazione di un vademecum che tenesse conto dei maggiori pericoli associati all'idrogeno e delle misure di prevenzione e protezione da applicare in ambito industriale e civile tramite una comparazione normativa. Infine, l'analisi del rischio condotta sull'impianto TULIPS ha verificato la validità dell'applicazione di tali misure, dimostrando la possibilità di adoperare le tecnologie dell'idrogeno in sicurezza.

Dopo la presentazione dei pericoli connessi alle proprietà fisico-chimiche dell'idrogeno ed alla comparazione con altri combustibili già ampiamente diffusi, si possono trarre alcune interessanti conclusioni. Essendo una sostanza infiammabile, presentando i pericoli dei fluidi criogenici in fase liquida, ed avendo analizzato i principali parametri, si può chiaramente affermare che il rischio connesso all'applicazione di idrogeno risulta maggiore rispetto a metano o benzina sotto molti aspetti: il range di infiammabilità è ampiamente maggiore, l'energia minima per l'innescò è decisamente bassa, la velocità di diffusione in aria è elevata, la probabilità di evaporazione è alta se in fase liquida. Se da un lato queste proprietà sfavoriscono l'uso dell'idrogeno rispetto ad altri combustibili, d'altro canto l'idrogeno è caratterizzato da alcune proprietà che lo distinguono per aspetti positivi: la temperatura di auto-ignizione in aria è maggiore, il potere calorifico per unità di volume è minore, la tendenza a salire verso l'alto è predominante, la reazione in aria non produce sostanze tossiche. Pertanto, tale caratterizzazione non deve destare preoccupazioni ed allarmismi ma, come tutte le altre sostanze infiammabili diffuse, presenta sia pro sia contro che devono essere valutati e gestiti. Un confronto diretto con altri combustibili aiuta a capirne la pericolosità ed i punti di forza e debolezza.

In questo studio è stata affrontata la questione del blending. Si può affermare che queste miscele presentano aspetti negativi dal punto di vista della sicurezza dovuti proprio alla miscelazione dell'idrogeno al metano, come l'allargamento del range di infiammabilità, la riduzione dell'energia minima di innesco, l'abbassamento del potere calorifico per unità di volume. Tuttavia, una soluzione come il blending risulta efficace per molti aspetti: l'utilizzo delle reti di distribuzione del metano già esistenti, la vantaggiosa riduzione delle emissioni di anidride carbonica nelle applicazioni di

combustione, la riduzione della formazione degli idrati gassosi. Maggiori sforzi e ricerche vanno condotte su questa soluzione che rappresenta la giusta ed efficace via per la decarbonizzazione dei vari settori industriale, residenziale e trasporto. Le indagini sperimentali portate avanti negli ultimi anni sono l'esempio dell'interesse su questo nuovo ambito. Il presente lavoro vuole porre le basi di questa innovativa soluzione e spinge ad un approfondimento in questa direzione.

Il corpo centrale del lavoro prende in esame i pericoli e le misure indicate dalle normative per le fasi di produzione, stoccaggio e distribuzione di idrogeno. Come si è accertato, ciascun paese espone alcune linee guida simili a quelle di altri paesi ma, molte volte, in maniera differente; per cui, si è ritenuto fondamentale tale comparazione normativa per la creazione di una sorta di manuale che tenesse conto di tutte le misure di prevenzione e protezione. La normativa NFPA 2 ha mostrato la più completa ed esaustiva descrizione dei pericoli nelle fasi di produzione e stoccaggio, fornendo un dettagliato ed approfondito focus sulle misure di prevenzione da adottare. In particolare, nella fase di stoccaggio, la normativa americana distingue caso per caso ogni situazione e prende in considerazione più parametri, quali pressione interna e diametro della tubazione. Altri documenti analizzati, come l'EIGA, decreti ministeriali italiani o esperimenti in letteratura, si riferiscono a casi specifici e, molte volte, non presentano lo stesso lavoro minuzioso che invece la NFPA 2 propone. Questo è dovuto al più recente interessamento all'idrogeno del continente europeo che si sta affacciando all'uso di questo nuovo settore energetico negli ultimi anni, a differenza del continente americano dove il suo uso è stato avviato da anni (American Association of Mechanical Engineers, Canadian National Standards, Occupational Safety and Health Administration). Per quanto riguarda la fase di produzione, si può affermare che il pericolo principale è dato dalla possibilità di creazione di miscele infiammabili dovute alle proprietà dell'idrogeno, mentre le cause che provocano tale evento sono strettamente relative a ciascuna tecnologia di produzione. La miglior soluzione a questi pericoli risulta l'adozione di misure di sicurezza da eventuali fonti d'ignizione, insieme ad accorgimenti da applicare alla specifica tecnologia di produzione. Anche la fase di stoccaggio presenta il pericolo di rilascio di idrogeno con conseguente esplosione, sia se in fase gassosa sia se in fase liquida. Se la comparazione qualitativa tra le normative ha mostrato indicazioni simili tra loro, la comparazione quantitativa ha mostrato numerose discrepanze. Infatti, i valori di distanza di sicurezza assumono valori estremamente diversi. È il caso dei valori relativamente bassi forniti dall'EIGA o i valori estremamente elevati indicati dal DM 2018, per alcune tipologie di esposizione. Come già detto, tali studi si riferiscono ad esperimenti diversi che non tengono in esame gli stessi parametri. In questo caso, la NFPA 2 risulta essere la più indicata normativa da seguire e la più

esaustiva via, supportata anche dai valori esposti dall'OSHA. La fase di distribuzione, invece presenta pericoli legati alle proprietà dell'idrogeno allo stato in cui viene trasportato e, per questo motivo, le misure da adottare sono specifiche per ogni metodo. Particolare attenzione va prestata al problema dell'infragilimento e alla corrosione per il trasporto gassoso, e alle perdite da evaporazione per il trasporto di idrogeno liquido.

L'Italia sta mostrando grandi passi di sviluppo negli ultimi anni. Tramite i decreti DM 2018 e ADR 2017, e le normative UNI ISO/TR 15916 e UNI ISO 19880-1, insieme a numerosi esperimenti che si stanno conducendo (gruppo dell'Università di Pisa, sperimentazioni SNAM), l'Italia si sta facendo avanti per rendere sempre più concreta e sicura l'idea dell'idrogeno sul proprio territorio in sostituzione dei più inquinanti combustibili, maggiormente adottati al giorno d'oggi. Un ulteriore esempio innovativo è proprio il progetto TULIPS dell'aeroporto di Torino Caselle su cui viene effettuata l'analisi del rischio. Tale riforma del sistema elettrico e termico dell'aeroporto prevede l'applicazione delle normative NFPA 2 "Hydrogen Technologies Code" e NFPA 55 "Compressed Gases and Cryogenic Fluids Code".

Lo studio del rischio connesso al sito industriale ha evidenziato che l'adozione delle misure di prevenzione indicate dalla normativa americana risulta efficace a garantire un livello di sicurezza adeguato. In particolare, distanze di sicurezza e barriere tagliafuoco risultano il migliore strumento di prevenzione per applicazioni simili confermando, così, la posizione di spicco della NFPA 2 e rendendola punto di riferimento per la progettazione e la costruzione di impianti ad idrogeno.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] «IEA - Hydrogen,» [Online]. Available: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/hydrogen>.
- [2] *Piano nazionale di ripresa e resilienza*.
- [3] Hydrogen Technologies Code, National Fire Protection Association, 2020.
- [4] R. C. B. R e B. W, «Hydrogen Technologies Safety Guide,» National Renewable Energy Laboratory, 2015.
- [5] F. E. J e W. S. F, Safety in the handling of cryogenic fluids, 1996.
- [6] G. Pluinage, J. Capelle e M. H. Meliani, «Pipe networks transporting hydrogen pure or blended with natural gas, design and maintenance,» *Engineering Failure Analysis*, 2019.
- [7] «Wikipedia,» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Isomeri\\_dell'idrogeno#:~:text=L'idrogeno%20ha%20due%20forme,detti%20isomeri%20per%20lo%20spin..](https://it.wikipedia.org/wiki/Isomeri_dell'idrogeno#:~:text=L'idrogeno%20ha%20due%20forme,detti%20isomeri%20per%20lo%20spin..)
- [8] F. Gregory, Safety Standard for hydrogen and hydrogen systems, 1997.
- [9] *Direttiva 2014/34/UE*, 2014.
- [10] *Direttiva 1999/92/CE*, 1999.
- [11] B. Roberto e P. Antonio, «L'idrogeno come vettore energetico,» 2003.
- [12] «Eden,» [Online]. Available: <https://edeninnovations.com/innovations/>.
- [13] Naturalhy, «Using the Existing Natural gas System for Hydrogen,» 2009.
- [14] Snam, «Snam e l'idrogeno - Sperimentazione,» [Online]. Available: [https://www.snam.it/it/transizione\\_energetica/idrogeno/snam\\_e\\_idrogeno/](https://www.snam.it/it/transizione_energetica/idrogeno/snam_e_idrogeno/).
- [15] I. e. I. Ente per le nuove tecnologie, «Studio sull'utilizzo della miscela idrogeno/gas naturale (idrometano) come carburante, per l'alimentazione di autobus circolanti in ambito urbano,» ERG - Laboratorio energia.
- [16] D. Marco, F. Giorgio, M. Linda, J. Jacek, K. Pawel e K.-Z. Ewa, «Impact of Hydrogen Injection on Natural Gas Measurement,» *energies*, 2021.
- [17] I. M. Zine, R. Fotis, D. B. H. Mahar e R. C. H. Che, «Hazards, safety and knowledge gaps on hydrogen transmission via natural gas grid: A critical review,» *ScienceDirect*, vol. 41, p. 5, 2016.
- [18] J. S. C, E. L, A. W. T e J. N. D, «Appliance and Equipment Performance with Hydrogen-Enriched Natural Gases,» CSA group, Toronto, 2021.
- [19] X. Li, S. Fan, Y. Wang, G. Li, S. Wang, X. Lang e F. Liu, «Hydrate phase equilibrium of hydrogen-natural gas blends: Experimental study and thermodynamic modeling,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 3-5, 2022.

- [20] U. D. o. Energy, «Hydrogen Tools - Lesson Learned,» [Online]. Available: [https://h2tools.org/lessons?search\\_api\\_fulltext=](https://h2tools.org/lessons?search_api_fulltext=).
- [21] «Fuel Cell Hydrogen Observatory,» [Online]. Available: <https://www.fchobservatory.eu/observatory/technology-and-market/levelised-cost-of-hydrogen-grid-connected-electrolysis>.
- [22] B. Tashie-Lewis e S. Nnabuife, «Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review,» *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 8, p. 6, 2021.
- [23] K. Chau, A. Djire e F. Khan, «Review and analysis of the hydrogen production technologies from a safety perspective,» *ScienceDirect*, vol. 47, pp. 2-3, 2022.
- [24] A. G. S, I. P. V, V. K. S, N. F. V, A. F e M. P, «High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues,» *Science Direct*, pp. 3-4, 2011.
- [25] A. G. S, M. P, V. K. S, I. P. V, P. M, E. C, P. C e N. F. V, «Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis,» *ScienceDirect*, vol. 34, 2009.
- [26] K. Reyyan, N. K. Kazantzis e Y. H. Ma, «Process safety aspects in water-gas-shift (WGS) membrane reactors used for pure hydrogen production,» *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 24, 2011.
- [27] E. I. G. A. AISBL, «Combustion safety for steam reformer operation Doc 172/19,» 2019.
- [28] K. Stolecka e A. Rusin, «Analysis of hazards related to syngas production and transport,» *Renewable Energy*, vol. 146, 2020.
- [29] E. Abohamzeh, F. Salehi, M. Sheikholeslami, R. Abbassi e F. Khan, «Review of hydrogen safety during storage, transmission, and application processes,» *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 72, pp. 4-5, 2021.
- [30] M. Ramin e M. Katrina, «Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis,» *ScienceDirect*, vol. 44, 2019.
- [31] Z. J, O. K, B. H, X. P, Z. Y, L. X e H. Y, «Heat transfer analysis of high-pressure hydrogen storage tanks subjected to localized fire,» *ScienceDirect*, vol. 37, 2012.
- [32] «Wikipedia,» [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Cleveland\\_East\\_Ohio\\_Gas\\_explosion](https://en.wikipedia.org/wiki/Cleveland_East_Ohio_Gas_explosion).
- [33] R. F e S. S, «Evaluation of hazards associated with hydrogen storage facilities,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 7-8, 2005.
- [34] C. V, J. M. S e C. T. M, «La Regolamentazione del settore Idrogeno e delle sue applicazioni in Italia,» HyLAW.
- [35] M. dell'Interno, *Regola tecnica di prevenzione incendi per la progettazione, costruzione ed esercizio degli impianti di distribuzione di idrogeno per autotrazione*, Roma: Direzione Centrale per la Prevenzione e la Sicurezza Tecnica, 2018.

- [36] N. F. P. Association, *Compressed Gases and Cryogenic Fluids Code*, 2020.
- [37] E. I. G. A. AISBL, «Gaseous Hydrogen Installations Doc 15/21,» 2021.
- [38] E. I. G. A. AISBL, «Safety in storage, handling and distribution of liquid hydrogen Doc 06/19,» 2019.
- [39] E. I. G. A. AISBL, «Determination of safety distances IGC Doc 74/07/E,» 2007.
- [40] U.S. Department of Energy, «Hydrogen Delivery,» [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>.
- [41] E. I. G. Association, «Hydrogen Pipeline Systems,» 2014.
- [42] G. N, P. F, C. N, N. C. M, M. N e C. F, «Fire prevention technical rule for gaseous hydrogen transport in pipelines,» *ScienceDirect*, n. 34, 2009.
- [43] E. C. f. E. I. T. Committe, *ADR*, vol. I, 2021.
- [44] E. C. f. E. I. T. Committee, *ADR*, vol. II, 2021.
- [45] A. I. G. Association, «Guidelines for transport by sea of multiple element gas containers (MEGCS) and portable tanks for transport of gases,» 2011.
- [46] N. Khakzad, F. Khan e P. Amyotte, «Dynamic safety analysis of process systems by mapping bow-tie into Bayesian network,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 91, 2013.
- [47] «HydrogenTools,» [Online]. Available: [https://h2tools.org/lessons?search\\_api\\_fulltext=](https://h2tools.org/lessons?search_api_fulltext=).
- [48] M. M. Aliabadi, A. Pourhasan e I. Mohammadfam, «Risk modelling of a hydrogen gasholder using Fuzzy Bayesian Network (FBN),» vol. 45, 2020.
- [49] S. Tretsiakova-McNally, «Hydrogen Fires,» HyResponse.
- [50] L. Jeffrey, T. Andrei e E. Angunn, «Development of uniform harm criteria for use in quantitative risk analysis of the hydrogen infrastructure,» *ScienceDirect*, n. 36, 2011.
- [51] C. e. i. (IEC), *Sicurezza funzionale dei sistemi elettrici / elettronici / elettronici programmabili relativi alla sicurezza*.
- [52] N. Grasso, F. Pilo, N. Ciannelli, M.N.Carcassi, N.Mattei e F. Ceccherini, «Fire prevention technical rule for gaseous hydrogen transport in pipelines,» 2008.
- [53] D. technica, «Human resistance against thermal effects, explosion effects, toxic effects and obscuration of vision,» Oslo.

## RINGRAZIAMENTI

In primis, ringrazio l'azienda GAe engineering per avermi dato l'opportunità di svolgere questo mio studio e in particolare gli ingegneri Giuseppe Amaro e Ada Malagnino che mi hanno seguito con attenzione.

Un doveroso ringraziamento va a mia sorella Chiara che mi ha sempre sostenuto e, anche se voleva una sorellina quando sono nato, mi ha dimostrato un affetto straordinario. Giocavi con me quando ti obbligavo a fare le lotte di Dragonball nel letto grande, mi hai fatto sempre da mamma e sei sempre stata al mio fianco.

Grazie a tutti i miei parenti che, ogni volta che torno giù in Sicilia, fanno festa e rendono la calata speciale con caffè e mangiatine squisite.

Ringrazio di vero cuore i miei amici Adriano e Jacopo con cui condivido continue risate e sorrisi. Il liceo mi ha fatto uno dei più belli regali della vita: aver incontrato voi.

Un caloroso ringraziamento va ad Orange e Guarino che mi fanno sentire sempre a casa. Al primo dico grazie per tutto quello che fa per me e per quella mattina dell'8 maggio. Al secondo dico grazie per tutti gli allenamenti condivisi, per le confessioni reciproche e per i fantastici quizzettoni.

Ringrazio veramente Carrubba che, nonostante la distanza di 1500 km, è sempre presente. Sei un amico di cui ci si può fidare e su cui si può contare.

Non può mancare il ringraziamento alla Waterpasshouse. Elena, Bianca, Giulia, Riccardo, i Fabii e Beatrice siete "a famiglia". Abbiamo trascorso 3 anni fantastici insieme e vi ringrazio per l'amore diffuso in quelle mura e per tutti i DragonFire fatti insieme.

Uno speciale ringraziamento va al GRUPPO CAVALLO, clan di atleti furiosi che mi hanno accompagnato ogni giorno di questi anni. In particolare, un grazie a tutte le persone che hanno trascorso anche solo un momento nella fantastica via Caraglio 35 e che hanno perso la voce ad ogni Fuoza Carusi.

Non può mancare il ringraziamento alle mie coinquiline che mi hanno accompagnato nel fantastico viaggio Erasmus in Portogallo: Lucy, Nunzia, Manuela, Brambillas e tutti gli altri. Grazie per ogni momento speso insieme e per le buonissime paste della domenica mattina. Quei sei mesi senza voi non sarebbero stati la stessa cosa.

Grazie ai miei colleghi del Politecnico che mi hanno sopportato e con cui abbiamo affrontato, passo dopo passo, tutti gli esami.

Ultimi, ma non meno importanti, i miei amici di Acate e Vittoria. Grazie per l'affetto mostratomi ogni volta che tornavo giù anche per pochi giorni.

E vabbè, menzione speciale e gloria eterna vanno a TOBIA, il mio fedelissimo e bellissimo pupazzetto, nonché fratello acquisito. Ogni volta che piove mi proteggi, ogni volta che sono triste mi rallegri e ogni volta che ho paura mi consoli...