PROBLEMI DI SICUREZZA NEI LABORATORI DI RICERCA SULL'IDROGENO

Mattei N., Schiavetti M., Carcassi M. N.

**Dipartimento di Ingegneria Meccanica Nucleare e della Produzione, Università di Pisa, via Diotisalvi
2, Pisa, 56126, Italia**

SOMMARIO

L'idrogeno è sempre stato presente nei laboratori come strumento di lavoro, tuttavia il recente sviluppo della ricerca sull'idrogeno quale vettore energetico, ha portato questo elemento nei laboratori sotto la nuova veste di soggetto di studio.

Il progetto integrato di ricerca "Produzione sostenibile di idrogeno mediante processi elettrochimici e fotobiologici" (EBH2) si propone di studiare metodi innovativi di produzione ed immagazzinamento di idrogeno, sia con tecniche strettamente elettrochimiche, sia con tecniche biologiche. Questa ricerca ha stimolato l'interesse verso lo studio della sicurezza dei laboratori di ricerca, siano essi chimici o biochimici, con un occhio ai possibili risvolti su più larga scala. Nel presente lavoro si è cercato di valutare quali sono i rischi presenti nei diversi laboratori chimici e biochimici a fronte di un progetto che comportava l'ingresso di nuove sostanze e/o agenti biologici nei laboratori.

Si presentano i risultati relativi allo studio dell'hazard identification (HAZID) che è stato svolto con l'ausilio del programma PHAWorks 5.1 che ha permesso di effettuare un'analisi di rischio preliminare. Successivi sviluppi del lavoro possono vedere l'eventuale approfondimento dell'analisi di rischio e uno studio del rischio su apparecchiature ed impianti che costituiscono lo scale up di quelli esistenti.

1.0 CENNI SULLA SICUREZZA NEI LABORATORI

La sicurezza nei laboratori [5,6,8,9,10] è argomento conosciuto e dibattuto. Le normali attività, così come la progettazione stessa del laboratorio e finanche la disposizione delle varie apparecchiature, sono state oggetto di studio allo scopo di ridurre il più possibile i rischi nel suo utilizzo. In parte le indicazioni fornite sono da considerare solo norme di buona condotta degli esperimenti o della progettazione del laboratorio di per sé, mentre in parte sono codificate a norma di legge e sono pertanto obbligatorie.

Senza dubbio l'atteggiamento del personale di laboratorio nei confronti dei materiali pericolosi è il fattore che più influisce sulla sicurezza. Esso è più importante della qualità degli equipaggiamenti, dei regolamenti, delle politiche manageriali e via dicendo, poiché se l'atteggiamento è positivo e indirizzato alla sicurezza, incoraggiato anche dalla struttura che gestisce il laboratorio, allora con ogni probabilità si svilupperà una maggiore coscienza individuale nei confronti della condotta in sicurezza degli esperimenti.

Ciò non toglie che sia fondamentale seguire tutte quelle indicazioni che la buona tecnica suggerisce per garantire la sicurezza, laddove non siano già prescritte per legge e questo perché non si può pensare che il personale sia sempre così attento da evitare ogni possibile fonte di rischio in qualunque condizione di lavoro.

Come spesso accade la stretta regolamentazione è un'arma a doppio taglio: da un lato indica in modo esaustivo tutti quegli accorgimenti che devono essere utilizzati per condurre gli esperimenti in sicurezza, dall'altro però viene spesso percepita come troppo elaborata e quindi difficile da applicare per l'eccessivo carico di precauzioni. In effetti lo scopo dovrebbe essere quello di evitare che, senza ragione, il personale si esponga o venga a creare situazioni di rischio. In ogni caso quello che interessa ai fini del presente lavoro non è discutere sulla qualità della legge, ma lo studio e l'applicazione delle metodologie che sono state sviluppate per individuare e tenere sotto controllo i rischi che nascono dall'uso dell'idrogeno.

Prima di discutere su queste metodologie è opportuno identificare quelle che sono le principali normative che devono essere utilizzate nei laboratori di ricerca. In questo paragrafo si vuole quindi dare una panoramica delle norme sulla sicurezza che sono state elaborate al fine di ridurre i rischi che lavorare in un laboratorio comporta. Queste precauzioni nascono dall'esperienza e dallo studio di incidenti che hanno coinvolto laboratori di ricerca e, nel caso particolare, laboratori che utilizzano sostanze chimiche e materiale

biochimico. Per maggiori approfondimenti ed una selezione dettagliata della normativa vigente si rimanda alla bibliografia e si segnala in particolare [1,10].

La filosofia adottata nel trattare l'argomento sicurezza prevede l'individuazione dei pericoli più gravi e quindi del modo per ridurli il più possibile.

Il primo passo per la valutazione dei rischi è quello relativo all'individuazione dei pericoli che sono qui brevemente riassunti per categorie (per un elenco più dettagliato si rimanda a [8,11,12]):

- I pericoli per la sicurezza dei lavoratori, vale a dire quelli che causano danni immediati a seguito di un incidente, ad esempio:
 - o Sostanze infiammabili/esplosive
 - o Sostanze corrosive
 - o Incendio
 - o Apparecchiature in pressione
 - o Scale
 - o ...
- I pericoli per la salute, vale a dire quelle fonti di danno alla salute (nel medio o lungo termine) a seguito di esposizione, ad esempio:
 - o Sostanze tossiche
 - o Agenti biologici
 - o Fatica fisica
 - o Radiazioni
 - o ...
- I pericoli derivanti da aspetti organizzativi e gestionali:
 - o Mancata manutenzione
 - o Scarsa professionalità
 - o Assenza o carenza di procedure di sicurezza
 - o ...

Il secondo passo è quello di considerare l'esposizione del personale a cui segue poi la valutazione delle relative conseguenze. Tali passi sono quelli utilizzati nella tecnica che viene chiamata la "valutazione del rischio".

L'ultimo passo è quello di mettere in atto tutte quelle precauzioni possibili per impedire che il pericolo si trasformi in incidente. Tale analisi in genere comporta, per i laboratori più vecchi, il riadattamento della struttura alle nuove norme, ad esempio introducendo apparecchiature nuove e dismettendo altre ormai obsolete sotto il profilo della sicurezza, mentre per i laboratori più recenti si può provvedere già in fase di progettazione a creare le migliori condizioni di sicurezza.

Una delle maggiori fonti normative, che riportano le norme da seguire, è il D. Lgs. 626/94 e successive modifiche. In esso sono contenute le necessarie misure protettive e preventive e si indicano delle misure

migliorative onde premunirsi contro quei casi imponderabili che sfuggono alle misure di sicurezza sopra citate. In modo sintetico si possono indicare alcuni punti della normativa che riguardano più da vicino il caso sotto esame: TITOLO I; TITOLO IV “uso dei dispositivi di protezione individuale”; TITOLO VII bis “protezione da agenti chimici” (con modifiche ed integrazioni del Decreto Legislativo 2 febbraio 2002 n. 25); TITOLO VIII “protezione da agenti biologici”; TITOLO VIII bis “Protezione da atmosfere esplosive” (con modifiche ed integrazioni del Decreto Legislativo 12 giugno 2003 n. 233). Altre fonti sono riportate in bibliografia.

Uno dei maggiori rischi presenti nei laboratori che utilizzano idrogeno è quello relativo ad un suo accidentale rilascio e successiva combustione. Infatti non si tratta di un gas tossico e quindi l’esposizione a breve e lungo termine non comporta rischi per la salute dei lavoratori, per cui, in caso di perdite di idrogeno le conseguenze sono essenzialmente:

- Riduzione della percentuale di ossigeno nell’aria
- Incendio
- Esplosione
- Ustioni da freddo (nel caso di idrogeno liquido)

e l’unico pericolo immediato causato dall’esposizione risulta dovuto all’asfissia nel caso di saturazione dell’ambiente in seguito ad una perdita consistente. In questo caso tuttavia è molto più preoccupante il pericolo di esplosione in quanto l’idrogeno si miscela molto bene con l’aria tanto da raggiungere facilmente concentrazioni di miscela esplosiva.

2.0 IL PROGETTO EBH2

Il progetto EBH2 è finanziato dalla Regione Toscana ed è nato dall’associazione di sette partner di ricerca con diverse competenze nell’ambito della produzione e dell’immagazzinamento dell’idrogeno. Lo scopo del progetto è di contribuire a migliorare le conoscenze tecniche necessarie a rendere possibile lo sviluppo di una economia dell’idrogeno che sia competitiva con le altre tecnologie energetiche esistenti.

I vari partner apportano le loro conoscenze in campi molto specializzati e si impegnano a migliorare i risultati ottenuti in ricerche precedenti, così da fare dell’attuale progetto il naturale proseguo di ricerche che già hanno dato buoni risultati. Tale collaborazione multidisciplinare permette di seguire il percorso dell’idrogeno in tutte le sue fasi di produzione ed immagazzinamento nel modo più completo. Di seguito viene data una sintetica descrizione del tipo di ricerca svolta dai vari partner nei singoli laboratori.

Presso i laboratori dell’Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del Consiglio Nazionale delle Ricerche con sede a Sesto Fiorentino (Firenze) (di seguito indicato come ICCOM CNR) si studiano nuovi elettro-catalizzatori anodici capaci di rendere economicamente praticabile la produzione di idrogeno mediante elettrolisi di soluzioni acquose di ammoniaca. Le ricerche di laboratorio si concretizzano nella valutazione dell’efficienza di tali catalizzatori in un sistema di prova precostituito nel quale, di volta in volta, si introducono i diversi provini. In buona sostanza si tratta di una cella elettrolitica di piccole dimensioni alla quale sono collegati vari strumenti di misura.

L’Istituto per lo Studio degli Ecosistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche con sede a Sesto Fiorentino (Firenze) (di seguito indicato come ISE CNR) si occupa di selezionare alcuni ceppi di microalghe che sono in grado di sviluppare idrogeno. Nei laboratori vengono coltivate delle selezioni di mutanti per testare la produzione di idrogeno in diverse condizioni di coltura (luce, turbolenza delle colture, contenuto in clorofilla, etc).

Nei laboratori dell’Istituto Sistemi Complessi del Consiglio Nazionale delle Ricerche con sede a Sesto Fiorentino (Firenze) (di seguito indicato come ISC CNR) si studiano metodi di immagazzinamento dell’idrogeno su due fronti: uno studio riguarda adsorbimento su idruri e boroidruri inorganici, materiali organometallici ad alta porosità e amminoborani; un secondo studio si rivolge ai clatrati. Mentre il primo

studio si occupa di valutare le quantità di idrogeno adsorbite e quindi interessa il laboratorio per lo più perché utilizza un macchinario adatto allo scopo, il secondo studio comporta un lavoro più articolato da parte del personale. Si tratta di ottenere dei clatrati portando il sistema a basse temperature (intorno al punto di liquefazione dell'azoto) e a pressioni elevate (centinaia di Bar ovvero decine di MPa).

Il Dipartimento di Biotecnologie Agrarie dell'Università di Firenze (di seguito indicato come DIBA UNIFI) studia la produzione di idrogeno dovuta al metabolismo di batteri fotosintetici rossi non sulfurei. Nei laboratori sono selezionati diversi ceppi e si studiano le condizioni in cui è massima la produzione di idrogeno (luce, pH, temperatura, etc).

Il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa (di seguito indicato come CHIM IND UNIPI) si occupa di sintetizzare membrane polimeriche in grado di funzionare da separatore e da elettrolita. Nei laboratori quindi si svolgono i processi di polimerizzazione e di sintesi necessari per la formazione delle membrane.

La società Acta S.p.A. (di seguito indicata come ACTA) effettua test su membrane polimeriche a scambio ionico allo scopo di valutare la resa migliore in funzione del substrato e del catalizzatore scelto. Nei laboratori è stata perciò predisposta una cella elettrolitica che permette di effettuare le misure necessarie.

Il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione dell'Università di Pisa (di seguito indicato come DIMNP UNIPI) si occupa dello studio della sicurezza dei metodi innovativi di produzione ed immagazzinamento dell'idrogeno sotto studio.

Nell'ambito del progetto EBH2 si è perciò fatto esperienza di alcuni laboratori che hanno diversa natura: laboratori chimici, laboratori biochimici e laboratori di fisica della materia. L'elemento comune che associa le varie ricerche è l'idrogeno, elemento che entra nei laboratori in un modo che possiamo definire proprio ed in un modo che possiamo definire improprio.

In quei laboratori in cui viene prodotto, l'idrogeno risulta essere un gas da smaltire dopo che ne è stata valutata la produzione nel tempo. In questo caso la presenza è subordinata allo svolgimento degli esperimenti e le quantità utilizzate sono conosciute con una certa approssimazione. Laddove, al contrario, l'idrogeno viene utilizzato per studiarne le tecniche di immagazzinamento, esso si trova nei laboratori contenuto in bombole commerciali che usualmente hanno una pressione massima di 200 Bar ed una capacità variabile da 40 a 50 L a seconda del fornitore. Il gas è quindi presente per tempi lunghi anche quando gli esperimenti non sono in corso.

Questi due casi sono quelli che abbiamo definito "propri" in quanto comportano la presenza diretta dell'idrogeno all'interno del laboratorio, ma sopra si è accennato anche ad un modo improprio. Per chiarire cosa si intende diremo subito che in questo caso non si utilizza idrogeno all'interno del laboratorio, ma l'idrogeno è il motivo della ricerca. Detto più chiaramente, nell'ambito del progetto è previsto lo studio delle efficienze di funzionamento di celle elettrochimiche a membrana elettrolitica polimerica di nuova concezione e le membrane vengono prodotte in un laboratorio ma vengono testate in altri. Risulta evidente che i laboratori che lavorano alla produzione (ICCOM CNR e CHIM IND UNIPI) non utilizzano direttamente idrogeno e quindi non vengono inclusi nel presente lavoro.

Per comodità nello schema seguente sono riportate le informazioni relative all'idrogeno presente nei vari laboratori:

- Bombole
 - o Dimensioni: 40/50 L
 - o Pressione: 200 Bar
 - o Quantità utilizzate:
 - Alcuni mL/min

- Alcuni mL in modo discontinuo
- Idrogeno prodotto:
 - o Condizioni: P e T ambiente
 - o Quantità prodotte: 16 mL/h

Come si può vedere le quantità utilizzate sono molto ridotte con evidente significato sotto l'aspetto della sicurezza.

3.0 RISCHI DOVUTI AI TRATTAMENTI CUI È SOTTOPOSTO L'IDROGENO

Si è chiarito sopra che vi sono laboratori che utilizzano idrogeno e laboratori che lo producono. Qui di seguito si definiscono i rischi individuati nei due casi.

3.1 Rischi associati ai laboratori che utilizzano l'idrogeno

Nel caso in cui si utilizzi idrogeno in bombole, i rischi sono essenzialmente da associare alla presenza di gas compresso [4,6,7,9,11,12]. Dando per scontata la corretta fornitura della bombola stessa (etichette, valvola, etc), deve comunque essere predisposto il corretto alloggiamento per le bombole cariche che non vengono utilizzate, mentre per quelle in uso deve essere effettuata la messa in linea con tutte le cautele del caso. I rischi associati all'uso delle bombole sono:

- la rottura della valvola della bombola, ad esempio per una caduta;
- il malfunzionamento del riduttore di pressione con conseguente rilascio di gas a pressione troppo elevata;
- il rilascio del gas in atmosfera, ad esempio per la perdita da una guarnizione.

Vi sono poi i rischi associati alla linea idrogeno che collega la bombola al sistema che utilizza il gas, cioè il vero e proprio apparato sperimentale. Il progetto EBH2 prevede l'utilizzo dell'idrogeno gassoso per due scopi diversi: il miglioramento delle prestazioni delle celle a combustibile e la ricerca di un adatto metodo di stoccaggio. In entrambi i casi si è visto che le quantità di gas necessarie per le singole prove sono molto piccole, ma molto diversi sono i trattamenti cui il gas è sottoposto. Di seguito si forniscono maggiori dettagli sull'attività di ricerca, così da fornire una base per individuare i rischi dovuti agli specifici test cui l'idrogeno viene sottoposto nel particolare laboratorio di ricerca.

I laboratori che testano diversi tipi di celle a combustibile utilizzano l'idrogeno a pressione e temperatura ambiente a partire dalle bombole. Viene utilizzata una cella di superficie utile non superiore a 5 cm² e l'ossigeno viene alimentato direttamente dall'ambiente. Soluzioni anodiche e catodiche prevedono l'utilizzo di ammoniaca e soda. Gli apparati sperimentali sono di conseguenza piuttosto piccoli in modo da permettere agilmente di sostituire ad esempio il tipo di membrana polimerica o il substrato catalitico. La piccola dimensione è commisurata anche alla quantità di idrogeno consumata per ogni prova. Potendo utilizzare piccole quantità di gas, si riesce a condurre un elevato numero di test con una sola bombola, riducendo le quantità di gas da stoccare.

I laboratori che studiano le tecniche di stoccaggio affrontano il problema su due fronti: un primo metodo cerca di utilizzare alte pressioni e basse temperature, mentre un secondo metodo utilizza la proprietà dell'idrogeno di adsorbire sulla superficie di alcuni composti organometallici. Scendere in dettagli troppo tecnici sarebbe fuori luogo, quello che occorre dire sul primo metodo è che prevede di raggiungere pressioni dell'ordine di 10⁴ kPa (= 100 bar) e temperature attorno a 60 K. Il secondo metodo, come già si è detto, invece utilizza un macchinario capace di valutare le quantità di gas adsorbito, senza quindi offrire aspetti di interesse nell'ambito della presente ricerca.

3.2 Rischi associati ai laboratori che producono l'idrogeno

Vi sono essenzialmente due diversi tipi di studi sulla produzione di idrogeno. Un metodo elettrochimico cerca di migliorare i rendimenti delle celle elettrolitiche mediante catalizzatori, un metodo biologico studia la produzione di idrogeno dovuta al metabolismo di batteri e di alghe.

Come già ripetuto, entrambi i metodi forniscono esigue quantità orarie di idrogeno in quanto le apparecchiature sono di piccole dimensioni, adatte cioè a studi di laboratorio. E' bene notare che, mentre la produzione elettrolitica di idrogeno può essere condotta a pressioni dell'ordine di 1 MPa (= 10 bar), questo è impossibile per la produzione biologica, in quanto pressioni elevate ucciderebbero i microrganismi.

Nel caso in questione l'idrogeno non costituisce un serio pericolo per le condizioni di lavoro e le quantità utilizzate. Maggiore cautela può invece essere necessaria a causa di alcune sostanze chimiche necessarie per preparare le colture.

3.3 Incidenti e conseguenze

Sino a questo punto non si è affrontato lo scenario di un possibile incidente. Da quanto indicato sopra il pericolo maggiore è dato dal rilascio e accumulo consistente di idrogeno all'interno di un ambiente confinato e dal successivo innesco della miscela esplosiva. Le conseguenze peggiori si traducono nell'eventuale coinvolgimento del personale presente al momento dell'esplosione. In funzione delle quantità di gas accumulato i soggetti possono essere interessati da semplice ustione fino a danni da urto e proiettili, con conseguenze anche molto gravi. Viste le quantità di idrogeno presenti, si ritiene comunque più probabile la formazione di una miscela povera di idrogeno, tale da originare un incendio piuttosto che un'esplosione.

Una considerazione a parte merita il caso del laboratorio ISC CNR che utilizza temperature molto basse e pressioni molto elevate. Nel caso in questione il pericolo si associa allo strumento utilizzato per applicare la pressione voluta all'idrogeno. Questo strumento risulta pericoloso sia per l'elevata pressione raggiunta, sia perché utilizza azoto liquido come liquido refrigerante. L'eventuale fuoriuscita di azoto può provocare danni per ustione da freddo, mentre una perdita del sistema di contenimento del materiale in pressione può dare origine ad un'onda di pressione e provocare danni anche gravi a cose e persone. Nel caso particolare, le quantità utilizzate sono estremamente piccole, dell'ordine di pochi mL e quindi i rischi sono notevolmente ridotti.

4.0 INDICAZIONI DI BUONA PRATICA

Nel presente lavoro si è pensato di dare dapprima delle indicazioni generiche sulla buona pratica nel trattare l'idrogeno, per poi scendere più nel particolare e definire delle indicazioni mirate per i casi sopra esposti. La prima parte è di carattere compilativo e può essere esaurita in questo capitolo, mentre per la seconda parte è necessario effettuare una vera e propria valutazione del rischio, valutare cioè nello specifico i casi reali. A questo scopo, come spiegato nel capitolo seguente, si è fatto uso delle tecniche classiche.

Riguardo le indicazioni di buona pratica si può dire che, pur non mancando le fonti cui attingere [4,5,12], meno semplice è districarsi tra tutte le indicazioni e trovare il giusto compromesso tra ciò che "potrebbe essere utile" e ciò che "è essenziale". A nessuno infatti verrebbe mai in mente di togliere dai laboratori il materiale di primo soccorso, ma si può invece essere in disaccordo sul luogo migliore dove alloggiare le bombole o sul percorso che deve seguire un tubo di alimentazione idrogeno da 6mm.

Quando si ha a che fare con materiale pericoloso è sempre bene pensare di:

- sostituirlo con materiale meno pericoloso;
- limitarne le quantità;
- mitigare le condizioni di lavoro (temperatura, pressione, etc.);
- semplificare il processo e la strumentazione.

In seconda battuta si deve prendere in considerazione quali misure di protezione e di sicurezza si devono adottare contro le fonti di pericolo che non sono state eliminate. In effetti è sempre raccomandabile cercare di evitare perdite di idrogeno, di limitarne comunque l'entità e di impedire in ogni caso l'accumulo, l'ignizione o la combustione. In ultimo è bene prevedere il modo di limitare i danni causati da una esplosione o da una combustione.

4.1 Stoccaggio

L'idrogeno è un gas estremamente leggero e con un'elevatissima miscibilità in aria. Per questo buona norma sarebbe posizionare lo stoccaggio dell'idrogeno all'esterno dell'edificio in modo da evitare accumuli in corrispondenza della parte alta della stanza con conseguente rischio di formazione di miscela esplosiva. In questo modo inoltre è possibile definire distanze di sicurezza in funzione della quantità di gas stoccato e della eventuale presenza di altri gas esplosivi, della distanza dagli edifici, etc. In ogni caso e' sempre consigliabile limitare le scorte allo stretto indispensabile.

Nei laboratori presi in esame non sempre era possibile stoccare le bombole all'esterno e quindi si erano effettuate scelte diverse. Dove possibile si era posizionato il deposito bombole in una stanza separata dal laboratorio, altrove si era scelto di utilizzare bombole di piccole dimensioni, vista la limitata quantità di idrogeno necessaria per le prove.

4.2 Ventilazione

I locali che sono soggetti a pericoli di rilascio e/o accumulo di gas devono essere sempre ventilati. La ventilazione infatti è uno dei più importanti controlli che l'ingegneria mette a disposizione per migliorare o mantenere la qualità dell'aria nei luoghi di lavoro ed è anche un efficace sistema di rimozione di sostanze gassose. In generale viene definita come un metodo per controllare ambienti pericolosi mediante la rimozione dell'atmosfera mediante aria fresca.

In ambienti che utilizzano gas come l'idrogeno diviene quindi indispensabile e dovrebbe essere controllata. A seconda della necessità si può scegliere se utilizzare la ventilazione naturale o forzata, consapevoli della maggiore efficacia di quest'ultima. Una buona progettazione dell'impianto di ventilazione deve seguire criteri precisi che sono facilmente reperibili in letteratura.

Nei laboratori presi in esame si operava una ventilazione forzata anche a causa degli esperimenti che venivano svolti in contemporanea a quelli descritti.

4.3 Prevenzione incendi ed esplosioni

Come è noto, l'idrogeno è facilmente infiammabile a contatto con aria e quindi è sempre bene evitare che si creino le condizioni che possono originare una fiamma (o un'esplosione). In effetti, a differenza della maggior parte dei combustibili gassosi, l'idrogeno può essere ignito in un range di concentrazione molto ampio che va dal 4%vol in aria fino al 74%vol. Occorre aggiungere che la fiamma dell'idrogeno non è visibile ad occhio nudo e quindi è difficile da individuare. Proprio questa caratteristica comporta una maggiore cautela in quanto una fiamma che si generi da un contenitore in pressione potrebbe causare danni a persone, costruzioni o più in generale ad installazioni circostanti. Ma se il rilascio persiste senza che vi sia fonte di ignizione e l'idrogeno si accumula, allora vi è il rischio che si verifichi un'esplosione che può arrecare danni a persone e strutture per l'onda di pressione generata, per radiazioni termiche e per proiettili.

Per prevenire tali rischi si deve:

- evitare che possano formarsi miscele infiammabili;
- evitare che vi siano fonti di ignizione laddove tali miscele possono formarsi;
- utilizzare le tecniche di mitigazione più appropriate per ridurre gli effetti dovuti ad un incendio e/o ad un'esplosione.

Un buon accorgimento può essere quello di disporre le bombole in uso il più vicino possibile al punto di utilizzo e di disporre anche un rivelatore nella parte alta della stanza.

Un discorso a parte meritano le cause di ignizione. Oltre ai limiti già indicati in presenza di fiamme libere, occorre prestare attenzione alle fonti di scintille e alle superfici calde. Riguardo le scintille l'idrogeno è molto suscettibile perché ha un'energia di ignizione molto bassa (0.02 mJ). Relativamente alle superfici calde si indicano temperature minime di autoignizione attorno ai 520 °C.

Nei laboratori presi in esame non si utilizzavano fiamme nell'ambito della ricerca sull'idrogeno. Fonti di scintille potevano essere individuate nel materiale elettrico che era utilizzato ad esempio nelle celle a combustibile o negli elettrolizzatori, oltre a quello necessario per la strumentazione di misura. Tutto il materiale esposto a zone di pericolo era certificato ATEX in modo da offrire la massima sicurezza.

4.4 Inertizzazione

Ogni volta che gli apparati sperimentali devono essere messi a riposo è buona norma procedere all'inertizzazione delle linee contenenti idrogeno. La corretta procedura comincia collo spurgo del gas infiammabile e termina con il riempimento di gas inerte. Sotto si indicano alcuni punti cui fare riferimento:

- svuotare l'apparecchiatura e rompere il vuoto con un gas inerte, ad esempio azoto. Lavare con un gas inerte se l'apparecchiatura non permette lo svuotamento;
- ripetere il primo passo almeno tre volte. Se è disponibile un sistema di analisi, lavare il sistema fino a che nel gas residuo non si è raggiunto il grado di concentrazione di ossigeno voluto;
- introdurre l'idrogeno nell'apparecchiatura;
- Alimentare idrogeno fino a raggiungere il grado di purezza desiderata. Indirizzare alla linea di vent tutto l'idrogeno da evacuare;
- Il lavaggio dovrebbe essere ripetuto ogni qualvolta si richieda la certezza che non si formi una miscela esplosiva una volta introdotto l'idrogeno o l'aria nel sistema

5.0 METODOLOGIA UTILIZZATA PER LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO

La scelta del metodo da utilizzare per la valutazione del rischio è stata motivata dal tipo di valutazione che era necessario portare a termine. I casi sotto studio presentano molte diversità e ci portano in campi di lavoro a volte assai distanti. Un approccio sistematico che permettesse di affrontare il problema in modo graduale è parso il più adatto a consentire sia una maggiore comprensione delle procedure di laboratorio, sia dei pericoli che possono presentarsi.

Per questo l'analisi dei fattori di rischio è stata effettuata secondo la tecnica classica HAZID. La procedura consiste nell'analizzare tutti i laboratori per identificare, all'interno delle procedure di lavoro, le deviazioni dalla normalità a seguito, ad esempio, di errori umani, guasti dei componenti ed eventi esterni.

Più in dettaglio si suddivide sistematicamente ogni sistema in un modello costituito da funzioni, ed infine si analizza ogni singola funzione, evidenziandone le possibili deviazioni (incidenti), le relative cause e gli effetti che queste possono provocare. In quest'ultima fase viene associata a ciascuna deviazione una stima qualitativa di frequenza di accadimento e entità delle conseguenze.

5.1 Analisi Funzionale

Si tratta di individuare un modello che schematizza le azioni svolte nel singolo laboratorio e di identificarne le operazioni principali mediante funzioni. Attraverso una costruzione ad albero si suddividono le funzioni principali in funzioni più elementari necessarie ad assolvere quella principale. Un esempio tratto dall'analisi funzionale del laboratorio del partner ACTA è dato in tabella 1.

Tabella 1. Esempio di analisi funzionale.

CODICE	FUNZIONE
1.	Procedura di test delle celle elettrolitiche
1.1	Preparazione delle soluzioni elettrolitiche
1.1.1	Miscelazione delle soluzioni base
...	
1.2	Preparazione delle celle
1.3	Misurazione dei parametri elettrochimici
...	
2.	Procedura di messa a riposo
2.1	Lavaggio dei tubi idrogeno con gas inerte
2.2	Smaltimento soluzioni esauste
...	...

5.2 Tecnica HAZID

L'identificazione dei pericoli viene poi effettuata utilizzando le funzioni elementari che sono emerse dell'analisi funzionale. Per ognuna di queste funzioni si individuano possibili deviazioni, le cause plausibili (guasti, errori umani, eventi esterni, etc.), gli effetti ai fini della sicurezza.

Operativamente si tratta di riempire tabelle HAZID che hanno la struttura riportata in figura 1. Tale tabella è tratta dall'analisi effettuata sul laboratorio del partner ISC CNR ed è tratta dall'output del programma PHAWorks 5.1. Come si può vedere le prime colonne sono descrittive e seguono l'analisi funzionale, mentre le ultime colonne introducono elementi nuovi. Gli indici L e S rappresentano la Frequenza (Likelihood) di accadimento e l'entità del Danno (Severity) e vengono indicati con indici numerici il cui significato viene riportato nella tabella 2. Una volta identificati tali valori, la loro combinazione fornisce il valore del rischio come indicati nella tabella 3. Si noti che i valori riportati non corrispondono al prodotto diretto di L e S, come ci si aspetterebbe dalla definizione classica del rischio: questo dipende dal fatto che gli indici riportati sono fattori numerici semplificati che raggruppano valori di probabilità e classi di severità e valori di rischio (es. $S = 1 =$ Elevato numero di decessi, anche tra la popolazione esterna e distruzione dell'impianto. Mentre $L = 2 = [10^{-2}; 10^{-3}]$).

Infine nelle ultime colonne possono essere indicati dei metodi di salvaguardia appropriati, raccomandazioni e commenti in genere. In figura 1 viene riportata solo la colonna relativa alle salvaguardie.

Tabella 2. Significato dei valori di severità e likelihood utilizzati dal programma PHAWorks 5.1.

	SEVERITY	LIKELIHOOD
1	Seriuos	High
2	High	Moderate
3	Medium	Medium
4	Low	Low
5	None	Very low

Tabella 3. Valori utilizzati dal programma PHAWorks 5.1 per la valutazione del rischio.

		Severity				
		1	2	3	4	5
Likelihood	1	1	2	3	4	5
	2	2	4	6	7	8
	3	3	6	7	8	9
	4	4	7	8	9	10
	5	5	8	9	10	10

The screenshot shows the PHAWorks software interface. The main window displays a HAZID analysis table for 'System 3'. The table has the following columns: Funzione Elementare, Funzione Operativa, Pericolo/Deviazione/Evento Iniz, CAUSES, CONSEQUENCES, S, L, R, and SAFEGUARDS. The data is organized into rows corresponding to different functional elements and their associated risks.

Funzione Elementare	Funzione Operativa	Pericolo/Deviazione/Evento Iniz	CAUSES	CONSEQUENCES	S	L	R	SAFEGUARDS
3.1. preparazione e analisi dei clatrati	3.1.1. preparazione della miscela che dà origine ai clatrati	3.1.1.1. rilascio di sostanze pericolose (tetraidrofurano e idrogeno)	3.1.1.1. rottura dei sistemi di stoccaggio	3.1.1.1.1. incendio	1	5	5	Regolare manutenzione e verifica dei presidi antincendio e dei sistemi di stoccaggio. come sopra
				3.1.1.1.2. esplosione	1	5	5	
				3.1.1.1.3. asfissia	2	5	8	
	3.1.2. raggiungimento della pressione massima	3.1.2.1. liberazione della miscela compressa	3.1.2.1. rottura dell'apparecchiatura di pressurizzazione	3.1.2.1.1. danni dovuti all'onda d'urto	3	4	8	regolare manutenzione dell'apparecchiatura
				3.1.2.2. perdita del liquido refrigerante	3.1.2.2.1. perdita o rottura della linea di refrigerazione	3.1.2.2.1.1. rilascio di liquido criogenico (azoto), utioni da freddo	3	4
3.1.3. abbassamento della temperatura fino al valore minimo	3.1.3.1. perdita del liquido refrigerante	3.1.3.1. perdita o rottura della linea di refrigerazione	3.1.3.1.1. perdita o rottura del liquido refrigerante	3.1.3.1.1.1. rilascio di liquido criogenico (azoto), utioni da freddo	3	4	8	Regolare manutenzione dell'apparecchiatura
3.1.4. depressurizzazione	3.1.4.1. depressurizzazione troppo rapida	3.1.4.1. malfunzionamento dell'apparecchiatura	3.1.4.1.1. onda d'urto, proiettili	3.1.4.1.1.1. onda d'urto, proiettili	3	5	9	Regolare manutenzione dell'apparecchiatura
	3.1.5. analisi dei campioni	3.1.5.1. nessuno						

Figura 1. Esempio di output dell'HAZID sviluppato con il programma PHAWorks.5.1

6.0 RISULTATI HAZID

Come spiegato sopra ed in base alle considerazioni viste si è potuto effettuare l'identificazione dei rischi secondo le tecniche classiche, avvalendosi del programma PHAWorks 5.1 della Primatech Software. Con tale supporto si è potuto quantificare in modo sistematico il rischio combinato per ogni attività e per ogni laboratorio. Il lavoro così svolto ha permesso di rielaborare con più facilità i risultati in modo da poterli ridurre in forma sintetica nella tabella 4. Giova forse ricordare che i valori del rischio sono stati valutati secondo la tabella 3.

Tabella 4. Risultati.

ES/LAB	ICCOM CNR	ISE CNR	ISC CNR	DIBA UNIFI	CHIM IND UNIPI	ACTA
INCENDIO	5	5	5	8	8	5
ESPLOSIONE	0	0	5	0	8	0
ASFISSIA	0	0	8	0	0	0
USTIONI DA FREDDO	0	0	8	0	0	0
EFFETTI DELLA TOSSICITA'	8	7	0	8	8	8
EFFETTI DELLA CORROSIVITA'	8	7	0	7	0	8

7.0 CONCLUSIONI

Lo studio effettuato sui laboratori di ricerca dei partner del progetto EBH2 ha condotto alla valutazione dei rischi comportati non solo dalla presenza dell'idrogeno nei laboratori stessi, ma anche dalle attività svolte durante le fasi di ricerca. Utilizzando il supporto informatico PHAWorks 5.1 si è potuto indicare l'entità del rischio attuale, in modo da fornire parametri utili alla valutazione dei rischi che l'applicazione di tali tecniche comporterebbe un domani, quando cioè tali tecniche fossero applicate su più larga scala. Sotto questo aspetto si prevede di effettuare studi di scale up e di analisi incidentale in modo da completare l'analisi di sicurezza dei laboratori. Questo proseguo dello studio costituirà la base delle redazioni di linee guida riguardo l'utilizzo in sicurezza delle tecniche sopra citate, una volta che si siano sviluppati impianti di tipo domestico o industriale.

RIFERIMENTI

1. D. Lgs. n. 626 del 19 settembre 1994 e successive modifiche e integrazioni.
2. D. Lgs. n. 475 del 4 dicembre 1992 aggiornato con le modifiche apportate dal D. Lgs. n. 10 del 2 gennaio 1997. Relativo ai dispositivi di protezione individuale.
3. D. Lgs. n. 277 del 15 agosto 1991. Attuazione delle direttive n. 80/1107/CEE, n. 82/605/CEE, n. 83/477/CEE, n. 86/188/CEE e n. 88/642/CEE, in materia di protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti da esposizione ad agenti chimici, fisici e biologici durante il lavoro.
4. ISO/TR 15916, Basic Considerations for the Safety of Hydrogen Systems, 2004.
5. Furr A. K., Handbook of Laboratory Safety, 1989, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
6. Sax N. I., Dangerous Properties of Industrial Materials, 1968, Reinhold book corporation, New York.
7. IPCS (International Programme on Chemical Safety), Schede Internazionali di Sicurezza, 06/05/08, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/italian.html>
8. Manuale della Sicurezza nei laboratori di Ricerca, Servizio di Prevenzione e Protezione dell'Università di Padova, Azienda Ospedaliera, Centro Interdipartimentale Servizi (C.I.S.) "A. Vallisneri", 06/05/08, <http://www.bio.unipd.it/safety/man/>
9. Manuale di Sicurezza nei Laboratori, 2005, ISPESL e AIRESPA, Global Media System, Roma (traduzione italiana del "Laboratory Biosafety Manual" pubblicato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità nel 2004).
10. La Gestione della Sicurezza nei Laboratori Scientifici, collana "Cultura della Scienza", Ufficio speciale di prevenzione e protezione, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", 06/05/08, http://www.uniroma1.it/sicurezzateneo/Elementi_informativi03.pdf
11. Beeson H., Woods S., Guide for Hydrogen Hazards Analysis on Components and Systems, NASA, 06/05/08, http://ston.jsc.nasa.gov/collections/TRS/_techrep/TM-2003-212059.pdf
12. Heitsch M., Baraldi D., Moretto P., Wilkening H, Safety of Laboratories for New Hydrogen Techniques, proceedings of the International Conference on Hydrogen Safety, 11-13/09/2007, San Sebastian (E)