

# CONVEGNO NAZIONALE VALUTAZIONE E GESTIONE DEL RISCHIO NEGLI INSEDIAMENTI CIVILI ED INDUSTRIALI STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

ing. Vincenzo Giordano, arch. Gian Carlo Paternò  
Ispettori Antincendi, Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco di Cuneo  
C.so Alcide De Gasperi, 71 – 12100 Cuneo  
giordano.cuneo@vvf.to.it, paterno.cuneo@vvf.to.it

## 1. SOMMARIO

L'impiego dell'idrogeno come combustibile del futuro è un tema di grande attualità. Il crescente interesse legato all'utilizzo di questo gas come fonte di energia rinnovabile è dovuto essenzialmente al problema dell'inquinamento atmosferico e dell'effetto serra, come conseguenza del consumo delle fonti energetiche primarie, come ad esempio il petrolio ed il carbone. Inoltre, un altro aspetto da non trascurare nei prossimi decenni riguarda la scarsità delle fonti energetiche primarie (non rinnovabili) a causa del progressivo esaurimento dei relativi giacimenti. L'impiego dell'idrogeno come "vettore energetico" rinnovabile e a basso impatto ambientale sembra quindi, una strada obbligata da percorrere nel futuro. Per poter utilizzare l'idrogeno però, occorre superare una serie di problemi, sia di ordine economico che di tipo tecnico. Tralasciando qui la questione economica del problema, si focalizzerà l'attenzione sugli aspetti tecnici della sicurezza derivanti dall'uso dell'idrogeno. Le caratteristiche fisico-chimiche di questo gas, quali l'elevata infiammabilità e/o esplosività impongono infatti, l'adozione di particolari e stringenti misure di sicurezza durante le fasi della produzione, del trasporto, dello stoccaggio e dell'uso dell'idrogeno.

Il presente lavoro si propone di analizzare le varie modalità di stoccaggio dell'idrogeno secondo lo stato dell'arte con l'esame dei rischi connessi. Si darà un accenno anche all'evoluzione normativa di settore in Italia e nel Mondo.

Per utilizzare praticamente l'idrogeno prodotto nell'industria, occorre realizzarne il suo stoccaggio al fine di renderlo disponibile al momento del bisogno. Questo stoccaggio si effettua per liquefazione (stoccaggio criogenico) o mediante la compressione del gas. Lo stoccaggio per liquefazione sfrutta la variazione della densità tra lo stato gassoso e liquido ed avviene a bassissime temperature ed a pressioni paragonabili a quella atmosferica. Nello stoccaggio per compressione invece, il gas mantiene una temperatura pari a quella ambiente, ma viene sottoposto a pressioni elevate. Lo stoccaggio per compressione viene usato più frequentemente quando le quantità del gas da immagazzinare nel contenitore/serbatoio non sono rilevanti (in genere sono inferiori al peso del contenitore). Per lo stoccaggio di grosse quantità invece, è più conveniente lo stoccaggio per liquefazione dell'idrogeno. In entrambi i casi occorre risolvere problemi di non poco conto, poiché nel primo caso bisogna realizzare serbatoi resistenti a pressioni di qualche centinaio di bar mentre nel secondo caso occorre realizzare stoccaggi con bassissime temperature.

Esistono varie tipologie di serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno. I serbatoi impiegati quando si utilizza il metodo della compressione sono normalmente in fibra di vetro o in polimerici in fibra di carbonio. La pressione di stoccaggio è dell'ordine di 250 bar. Nello stoccaggio per liquefazione i serbatoi sono realizzati in materiale composito ed anche in microsferi di vetro. Un altro modo di stoccare l'idrogeno è quello di sfruttare le proprietà chimiche degli idruri metallici e degli idruri chimici. Ancora, è possibile sfruttare le caratteristiche di assorbimento delle nanostrutture al carbonio.

Nelle attività di stoccaggio, uno dei principali rischi da considerare è la fuoriuscita dell'idrogeno per le caratteristiche altamente infiammabili ed esplosive di questo gas. Il fenomeno della dispersione può verificarsi sia nello stoccaggio criogenico che in quello per compressione. Una fuoriuscita della sostanza in un ambiente non confinato non comporta particolari problemi di sicurezza, poiché il gas si disperde immediatamente nell'atmosfera senza che possa formarsi una nube. Più pericolosa è invece la fuoriuscita del gas in un ambiente confinato. Di conseguenza i locali utilizzati come depositi della sostanza, devono essere ben ventilati al fine di evitare la formazione di miscele esplosive. La consultazione delle banche dati più attendibili, porta a concludere che la maggior parte degli incidenti nelle attività di stoccaggio sono dovute al fenomeno della dispersione del gas. Le conseguenze di questi incidenti possono variare quindi, dalla semplice fuga di gas all'esplosione della nube con conseguenze disastrose sulle persone e sui beni. La conoscenza del fenomeno della dispersione e delle caratteristiche fisico-chimiche del gas, permettono di ridurre i rischi e dunque di utilizzarlo in maniera più sicura.

Per aumentare il livello di sicurezza occorre procedere nelle seguenti direzioni:

1. migliorare le tecnologie di stoccaggio esistenti attraverso una continua attività di ricerca;
2. emanare ed adottare norme tecniche adeguate.

Nel seguito si analizzeranno, con maggiore dettaglio, i seguenti aspetti relativi all'impiego dell'idrogeno come combustibile del futuro:

- esame delle caratteristiche fisico-chimiche e studio del fenomeno della combustione;
- stato dell'arte e problematiche esistenti sulle varie modalità di stoccaggio;
- la sicurezza nello stoccaggio: studio dei rischi con breve disamina della normativa di settore;
- analisi di eventuali carenze normative e/o tecnologiche con proposte di possibile miglioramento.

## 2. CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE

L'idrogeno naturale allo stato libero è molto raro sul nostro pianeta ma, in compenso, è l'elemento più abbondante allo stato combinato con altre sostanze. Esso si trova allo stato libero, in piccolissime quantità, principalmente nei gas vulcanici e nei gas di decomposizione delle materie organiche. Allo stato combinato si trova invece in sostanze quali il petrolio, il metano, il carbone, i composti organici e l'acqua. La maggior parte dell'idrogeno utilizzato nel mondo viene prodotto in primo luogo dalla decomposizione del gas naturale e, in secondo luogo, si ricava dal petrolio, dal carbone ed infine dall'elettrolisi dell'acqua.

L'idrogeno a temperatura ambiente è un gas incolore, inodore e presenta una densità di circa 14 volte inferiore a quella dell'aria. E' un buon conduttore di calore e di elettricità. La sua pericolosità deriva dal fatto che ha un elevato campo di infiammabilità e possiede, fra tutti i gas infiammabili, la minore energia di attivazione ed ha un coefficiente di diffusione in aria in condizioni standard pari a  $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Si riportano in tabella 1 le principali caratteristiche fisico-chimiche dell'idrogeno comparate con quelle del gas metano che, per certi aspetti, hanno molte similitudini.

CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE	IDROGENO	METANO
Peso molecolare	2,016 g/mol	16,043 g/mol
Densità del gas in condizioni standard ( $P_{\text{amb}}, T_{\text{amb}}$ )	0,084 kg/m <sup>3</sup>	0,65 kg/m <sup>3</sup>
Potere calorifico superiore	141,80 MJ/kg	55,30 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	119,93 MJ/kg	50,02 MJ/kg
Temperatura di ebollizione	20,38 K (0,1013 MPa)	111,76 K (0,1013 MPa)
Densità come liquido	70,79 kg/m <sup>3</sup>	320 kg/m <sup>3</sup>
Temperatura di fiamma	2318 K	2148 K
Temperatura di autoignizione	858 K	813 K
Campo di infiammabilità in aria	4,0 – 75,0 % in vol.	5,3 – 15,0 % in vol.
Campo di esplosibilità in aria	18,30 – 59,0 % in vol.	6,30 – 13,5 % in vol.
Calore specifico	14,199 J/(kgK)	2,21 J/(kgK)
Energia di attivazione in aria	0,02 mJ	0,29 mJ
Energia di esplosione (riferita alla massa)	24 gTNT/g	11 gTNT/g

Tabella 1. Caratteristiche fisico-chimiche dell'idrogeno e del gas metano. [1] [2] [3]

I limiti del campo di infiammabilità e di esplosibilità dell'idrogeno in aria, variano in funzione dell'umidità della stessa e della pressione della miscela aria-gas. Nella figura accanto si riportano i limiti di infiammabilità e di detonazione del sistema a tre componenti idrogeno - vapore d'acqua - aria alle seguenti condizioni: a) 42 °C, 100 kPa; b) 167 °C, 100 kPa; c) 167 °C, 800 kPa.

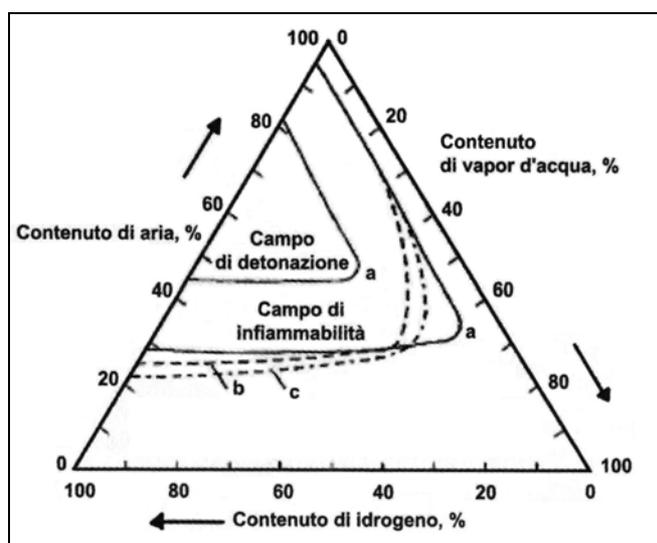


Figura 1. Limiti di infiammabilità e di detonazione. [1]

### 3. LA COMBUSTIONE DELL'IDROGENO

#### 3.1 Considerazioni generali sull'incendio

L'incendio è una reazione chimica esotermica ed ha luogo con la presenza contemporanea di tre elementi: un combustibile (idrogeno, metano, ecc.); un comburente (ossigeno); una sorgente di innesco (scintilla, calore, ecc.).

La concentrazione del combustibile nel comburente è anch'essa un fattore determinante affinché la combustione possa avere luogo. Per l'idrogeno, il campo di infiammabilità risulta molto ampio e va, come già detto, dal 4 al 75 %. L'energia di innesco è molto bassa ed è dell'ordine di 10 volte inferiore a quella degli idrocarburi tradizionali. La fiamma della combustione dell'idrogeno nell'aria è quasi invisibile e la temperatura della stessa è dell'ordine dei 2000 °C. Si riportano nella tabella che segue le caratteristiche d'infiammabilità dell'idrogeno comparate con quelle del propano.

Proprietà	Idrogeno	Propano
Campo di infiammabilità in aria	4% - 75%	2,1 % - 9,5 %
Energia minima di innesco	0,02 mJ	0,26 mJ
Temperatura di autoaccensione	858 K	760 K
Velocità di combustione in aria (con $T_{amb}$ e $P_{amb}$ )	265-325 cm/s	30-40 cm/s
Energia di esplosione	24 gTNT/g	10 gTNT/g

Tabella 2. Comparazione tra le caratteristiche d'infiammabilità dell'idrogeno e del propano. [4]

Queste proprietà fanno dell'idrogeno un gas altamente infiammabile e, conseguentemente, numerose precauzioni devono essere adottate ai fini della sicurezza durante la produzione, lo stoccaggio, il trasporto e l'impiego di questa sostanza.

#### 3.2 Le esplosioni

L'innesco di una miscela di aria-idrogeno, formatasi ad esempio a seguito di un rilascio accidentale di questa sostanza da una tubazione o da un serbatoio, può in certe concentrazioni dar luogo ad una esplosione. L'esplosione consiste in un rilascio istantaneo di energia con la propagazione di un fronte di fiamma e un'onda di sovrappressione. Se la velocità di propagazione dell'onda di sovrappressione, in aria, è superiore a quella del suono si parla di detonazione, tipica delle sostanze esplosive come la dinamite o la polvere nera, in caso contrario si parla di deflagrazione, tipica delle sostanze infiammabili.

Nella deflagrazione il fronte di fiamma si sviluppa a velocità subsonica. L'evoluzione della esplosione consiste in un aumento continuo dell'onda di sovrappressione prodottasi a seguito del rilascio dei gas di combustione. Nella figura accanto si riporta l'evoluzione, nel tempo, dell'onda di sovrappressione per una deflagrazione.

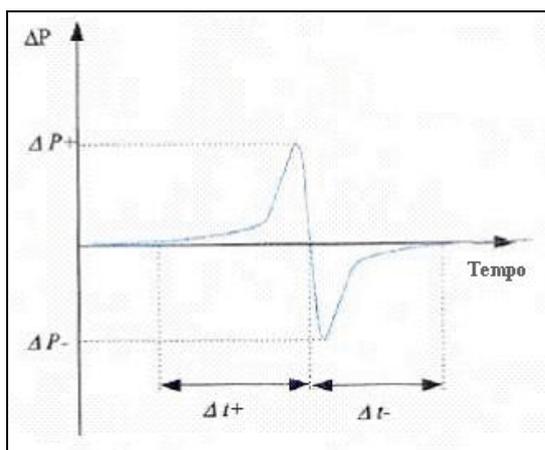


Figura 3. Evoluzione della sovrappressione nella deflagrazione. [4]

Nella detonazione, invece, la velocità del fronte di fiamma è supersonica. La fiamma accompagna la sovrappressione e si ha la formazione di un'onda d'urto. Nella figura n. 4 si riporta l'evoluzione, nel tempo, dell'onda di sovrappressione per una detonazione.

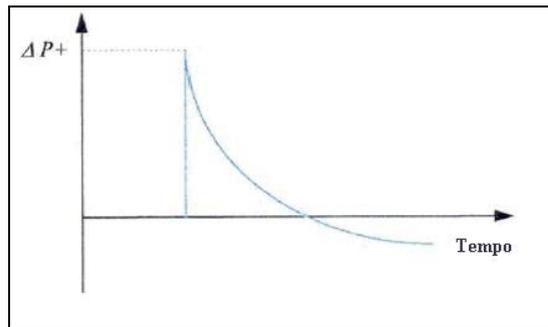


Figura 4. Evoluzione della sovrappressione nella detonazione. [4]

Per l'idrogeno, il regime di deflagrazione è ottenuto per concentrazioni, in aria, variabili dal 4 al 18 % e dal 59 al 75 %. Il regime di detonazione si avrà invece per concentrazioni comprese fra il 18 ed il 59 %. E' chiaro che questi sono dei valori teorici poiché il regime di esplosione dipende anche da altri parametri. Quando l'esplosione è iniziata, i suoi stati possono transitare dalla deflagrazione alla detonazione. I fattori che influenzano questa transizione sono quelli che agiscono sulla velocità del fronte di fiamma e precisamente:

- la turbolenza creata per la presenza di ostacoli che favorisce l'accelerazione del fronte di fiamma;
- diversi meccanismi quali le perturbazioni acustiche, le forze di Archimede e i gradienti di pressione.

L'ampio campo di detonazione dell'idrogeno e i numerosi fenomeni di turbolenze intrinseche di una nube lasciano presagire, nel caso di una esplosione di una nube composta da aria e idrogeno, un regime di esplosione rapido ( deflagrazione rapida o detonazione).

## 4. LO STOCCAGGIO. STATO DELL'ARTE

### 4.1 Introduzione

Per utilizzare i gas prodotti industrialmente o i gas naturali, per gli scopi più disparati, è necessario ricorrere al loro stoccaggio. Lo stoccaggio dei gas, negli appositi contenitori, si effettua prevalentemente per liquefazione o per compressione. Nel caso dell'idrogeno, le tecnologie di stoccaggio adottate attualmente, sono essenzialmente tre:

1. Idrogeno compresso.
2. Idrogeno liquefatto.
3. Idruri metallici.

Queste modalità di stoccaggio, sono in genere, impiegate negli impianti di produzione di energia e per il rifornimento degli autoveicoli. Esistono anche altre modalità di stoccaggio della sostanza in questione, che sfruttano le caratteristiche degli idruri chimici, del carbonio e delle microsfele di cristallo ma, per brevità di trattazione, non vengono qui esaminate.

### 4.2 Idrogeno come gas compresso

Lo stoccaggio dell'idrogeno sotto forma di gas compresso avviene oramai attraverso l'uso di tecnologie relativamente sicure e consolidate. Questa tecnologia d'immagazzinaggio è anche la più semplice in quanto le uniche attrezzature necessarie sono un compressore ed un contenitore pressurizzato. I compressori che si utilizzano sono quelli a pistoni assiali, radiali o alternati. La compressione dell'idrogeno è il metodo più diffuso perché si effettua con tecnologie molto simili a quelle usate per la compressione del gas naturale in bombole. Nello stoccaggio per compressione, il gas è conservato nei serbatoi dove lo spessore e la robustezza delle pareti sono determinanti per la pressione dello stoccaggio scelta. Lo svantaggio di questo sistema è dovuta alla bassa densità dell'idrogeno a temperatura ambiente rispetto alla densità posseduta allo stato liquido, con la conseguenza che per stoccare grandi quantità allo stato gassoso occorre disporre di contenitori di grandi volumi, oltre che resistenti a pressioni elevate. Per un confronto immediato, basti pensare che la densità posseduta dall'idrogeno a 20 °C e a 200 bar è pari a 14,49 Kg/m<sup>3</sup> mentre allo stato liquido (1 bar e -253 °C) la densità è pari a 71,1 Kg/m<sup>3</sup>. La compressione è utilizzata, per esempio, quando le quantità da stoccare non sono ingenti ed il peso del serbatoio è sovente molto superiore a quello del gas che contiene. Con questa modalità di stoccaggio, l'idrogeno viene compresso nelle bombole o nei serbatoi a

pressioni dell'ordine di 250 bar, con una temperatura pari a quella ambientale. La quantità di gas che può contenere un serbatoio di capacità determinata, a temperatura ambiente, aumenta con l'incremento della pressione. Le grandezze fisico-chimiche della sostanza allo stato gassoso ed il volume del serbatoio che la contiene, sono legate dalla seguente relazione dei gas reali:

$$P V = Z n R T \quad (1)$$

dove

- P, V e T sono rispettivamente la pressione, il volume e la temperatura di stoccaggio;
- n sono il numero di moli;
- R è la costante universale dei gas che dipende dalle unità di misura adottate e vale  $R = 0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   $R = 8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Z è il fattore di comprimibilità del gas reale (nel diagramma sottostante viene riportato l'andamento di tale fattore in funzione della pressione di stoccaggio per alcuni gas reali a temperatura costante)

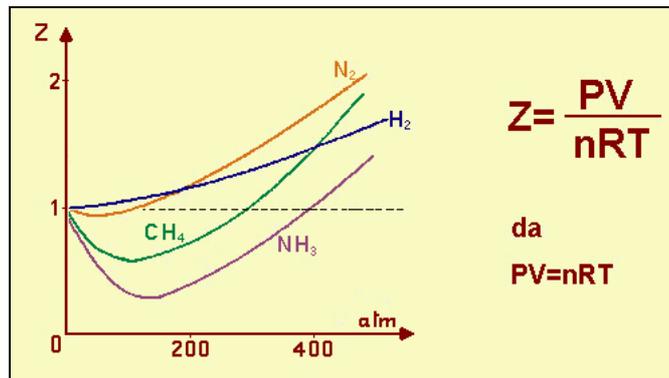


Figura 5. Diagramma del fattore di comprimibilità Z di alcuni gas. [5]

Volendo calcolare l'energia teorica  $E_t$  necessaria per comprimere il gas dalla pressione iniziale  $p_1$  alla pressione finale  $p_2$ , ipotizzando una temperatura costante della sostanza gassosa, si può applicare la seguente formula:

$$E_t = R_{H_2} T Z \ln (p_2 / p_1) \quad (2)$$

dove  $R_{H_2}$  è la costante del gas,  
T la temperatura assoluta,  
Z il fattore di comprimibilità,  
 $p_2$  e  $p_1$  rispettivamente la pressione finale e iniziale.

Da tale formula si vede che il lavoro di compressione dipende molto dalla pressione iniziale del gas. Così ad esempio, si spende la stessa energia per portare l'idrogeno da 0,1 bar a 1 bar oppure da 10 a 100 bar. Questo sistema di stoccaggio ha una certa convenienza quando si dispone di idrogeno con una pressione iniziale relativamente elevata. In generale il processo di compressione è abbastanza dispendioso dal punto di vista energetico e quindi anche da quello economico. I serbatoi usati per lo stoccaggio sono normalmente in alluminio con fibra di vetro o in polimerici con fibra di carbonio e la pressione di stoccaggio è dell'ordine di 250 bar. L'idrogeno può essere immagazzinato, come gas compresso, all'aperto, sotto terra e a bordo di autoveicoli. Nel caso di stoccaggio all'aperto, l'idrogeno si trova compresso in serbatoi sferici o cilindrici. I serbatoi sferici si usano quando il quantitativo di gas da stoccare è dell'ordine di 15.000 Nm<sup>3</sup> ma, nella maggior parte dei casi, l'immagazzinaggio sotto forma di gas compresso avviene in contenitori cilindrici di dimensioni largamente inferiori, economicamente meno costosi e tecnicamente più semplici da realizzare. Lo stoccaggio in impianti sotterranei, invece, è conveniente per il trattamento di grossi quantitativi o per lunghi periodi. Attualmente esistono numerosi impianti di stoccaggio sotterraneo. La città di Kiel, in Germania, utilizza questo tipo di strutture sin dall'anno 1971, per l'immagazzinaggio del gas di città, costituito per il 60%-65% da idrogeno. La società nazionale per il gas, francese, Gaz de France, ha immagazzinato prodotti gassosi di raffineria, ricchi di idrogeno, in strutture acquifere vicino Baynes, in Francia. La Imperial Chemical Industries immagazzina l'idrogeno in miniere saline vicino Teeside, Regno Unito [6]. Questa metodologia è più o meno conveniente, in termini di costi, secondo che si sfruttino strutture preesistenti (miniere saline, pozzi di gas svuotati ecc.) o ne sia necessaria la loro creazione (pozzi artificiali ecc.). La

maggior parte dei costi è rappresentata dal costo dell'energia impiegata per la compressione e dipendono, quindi, dalle quantità trattate e dal periodo d'immagazzinaggio. Lo stoccaggio per compressione, ad una pressione di 20,7-55,2 MPa, è la meno costosa per il rifornimento di autoveicoli ma, purtroppo, ha una densità d'energia in rapporto al volume, molto bassa (13-3,4 MJ/l) se comparata a quella della benzina (32,4 MJ/l). Anche se quest'ultimo svantaggio può essere eliminato con l'aumento della pressione, non bisogna trascurare la questione della sicurezza. Sono stati sviluppati serbatoi con fibra rinforzata composta (per esempio alluminio-carbonio) ma il loro costo, attualmente ancora elevato, andrebbe a gravare ulteriormente sul costo complessivo d'immagazzinaggio, rendendolo ancor meno conveniente se rapportato alla densità d'energia che comunque resta esigua [6]. Nella fotografia sottostante è rappresentato un deposito di idrogeno compresso in bombole.



Figura 6. Deposito di idrogeno compresso in uno stabilimento industriale ubicato nella provincia di Cuneo.

### 4.3 Idrogeno liquido

Come è noto, per liquefare completamente una sostanza gassosa, occorre esercitare su di essa una pressione e contemporaneamente abbassarne la temperatura a valori inferiori di quella critica. In particolare, l'idrogeno ha un punto critico individuato da una pressione e da una temperatura rispettivamente pari a 12,98 bar e  $-239,91\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Questo significa che per liquefare l'idrogeno, la temperatura della sostanza deve essere portata a valori inferiori o al massimo pari a  $-239,91\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A pressione atmosferica l'idrogeno diventa liquido quando viene raffreddato ad una temperatura di circa  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nella figura 7. si riporta il diagramma di Andrews relativa ai passaggi di stato delle sostanze, dove

- P, V e T rappresentano rispettivamente la pressione, il volume e la temperatura che caratterizzano lo stato fisico della sostanza;
- Le curve T sono delle isoterme;
- C rappresenta il punto critico della sostanza individuato da  $P_C = 12,98\text{ bar}$  e  $T_C = -239,91\text{ }^{\circ}\text{C}$

Per isoterme con  $T < T_C$  ( $T_1, T_2\dots$ ) esiste il fenomeno della liquefazione del gas. Ad esempio, quando  $T_2$  è pari a  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  i punti a e b sono corrispondenti alla pressione atmosferica.

Possiamo notare 3 parti distinte: nella curva  $T_2$ , per esempio, un tratto (d-a) dove la sostanza è allo stato gassoso; una parte orizzontale (a-b) in cui il volume diminuisce ma la pressione resta costante - in questo tratto la sostanza è in parte liquida ed in parte vapore, e infine, una parte in cui la pressione cresce rapidamente a partire da b. Nel punto b la sostanza è completamente liquida.

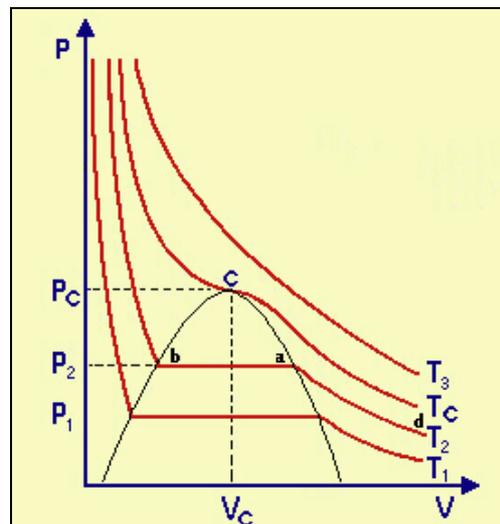


Figura 7. Diagramma di Andrews. [5]

Attualmente, la liquefazione dell'idrogeno può essere ottenuta utilizzando il ciclo di Claude, il ciclo Brayton oppure sfruttando le proprietà magnetotermiche di alcuni materiali. Come uso corrente di stoccaggio sotto forma liquida di alcune sostanze possiamo ricordare quello del gas butano per gli usi domestici o quello del metano per il suo trasporto con nave, dell'azoto o dell'ossigeno per il loro trasporto con autocisterne. Una delle preoccupazioni maggiori legate alla liquefazione dell'idrogeno deriva dal fatto che in queste condizioni, la sostanza si trova a temperature paragonabili a quella di ebollizione e, di conseguenza, eventuali assorbimenti di calore attraverso il liquido portano alla evaporazione di una parte di sostanza. Lo stoccaggio in fase liquida dell'idrogeno è poco vantaggioso economicamente a causa del notevole dispendio di energia per ottenere appunto, la liquefazione della sostanza e anche per l'elevato costo dei serbatoi adatti allo scopo. Viene stimato infatti, che circa il 30 % dell'energia posseduta dalla sostanza contenuta nel serbatoio viene spesa nel processo di raffreddamento della sostanza stessa, senza contare che le bassissime temperature una volta raggiunte devono essere mantenute. L'idrogeno liquido può essere contenuto in appositi serbatoi installati per esempio, a bordo degli automezzi, oppure in serbatoi fissi. Nel caso degli autoveicoli, l'obiettivo principale di poterne aumentare l'autonomia di funzionamento, è strettamente correlato allo sviluppo di nuove tecnologie, senza tralasciare gli aspetti della sicurezza, che consentano di utilizzare l'idrogeno liquido. Come stoccaggio stazionario di idrogeno liquido, può essere citato quello realizzato per l'alimentazione dei propulsori per i lanci dei satelliti. Altri esempi di stoccaggio in serbatoi fissi, sono costituiti dalle stazioni di rifornimento di carburanti per gli automezzi oppure quelli all'interno di attività industriali. I serbatoi criogeni sono progettati in modo da evitare qualsiasi trasmissione di energia termica dalla parete esterna al liquido, per cui sono tutti con un doppio rivestimento con all'interno il vuoto per impedire appunto, il passaggio del calore per convezione o per irraggiamento. La maggior parte dei serbatoi di idrogeno liquido hanno forma sferica perché quest'ultima ha la più bassa superficie di trasferimento di calore per unità di volume. Inoltre, al crescere del diametro dei contenitori il volume aumenta più velocemente della superficie esterna per cui, contenitori più grandi, provocano minori perdite per trasferimento di calore. Esistono anche serbatoi di tipo cilindrico che sono preferibili per la loro facilità ed economicità di costruzione. Si può dire che i serbatoi sferici sono più vantaggiosi quando le quantità da stoccare sono ingenti. In figura 8. è raffigurato un serbatoio cilindrico contenente idrogeno liquido installato in una stazione di rifornimento per automezzi.



Figura 8. Stazione di rifornimento con serbatoio di idrogeno liquido. [6]

#### 4.4 Idruri metallici

Un altro modo di stoccaggio dell'idrogeno si basa sulla formazione di idruri metallici solidi. L'idrogeno molecolare si assorbe in effetti, in una larga varietà di metalli e leghe metalliche. Questo assorbimento deriva dalla combinazione chimica reversibile dell'idrogeno con gli atomi componenti questi materiali. Certi metalli o composti metallici sono conosciuti per le loro capacità di assorbire in modo reversibile grosse quantità di idrogeno. I composti così formati prendono il nome di idruri metallici. Il loro potere di stoccaggio è sovente tale che la quantità di idrogeno presente in  $1 \text{ cm}^3$  di un idruro può superare quello presente in un volume di  $1 \text{ cm}^3$  contenente idrogeno liquido. Il peso dell'idrogeno assorbito, espresso in percentuale del peso della lega metallica che lo contiene è al massimo pari al 7 %. Queste capacità di assorbimento si riferiscono ai composti metallici per temperature dell'ordine dei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e per pressioni dell'ordine di 10 bar. Eppure, a dispetto del debole contributo del peso dell'idrogeno rispetto al peso del contenitore, la densità e il prezzo dei metalli e delle leghe che con l'idrogeno formano gli idruri sono elevati e, di conseguenza, la diffusione su vasta scala non è ancora molto sviluppata. Di più, l'idrogeno assorbito deve essere molto puro se si vuole conservare la capacità di assorbimento senza degradazione con la ripetizione dei cicli di assorbimento e rilascio. Uno degli interessi dello stoccaggio negli idruri è di minimizzare il rischio associato allo stoccaggio di rilevanti quantità di idrogeno. Da un punto di vista pratico, occorre tenere presente degli effetti termici legati al riempimento e allo svuotamento del contenitore. L'assorbimento dell'idrogeno è un processo esotermico e di conseguenza il calore prodotto deve essere asportato in qualche maniera. Al contrario, la restituzione dell'idrogeno è un processo endotermico e necessita quindi di un apporto di calore. Da un punto di vista della sicurezza tali tecnologie di stoccaggio sono considerate sicure anche se come già detto, la pesantezza dei sistemi ed i costi

elevati non favoriscono, al momento attuale, la diffusione su vasta scala di queste modalità di stoccaggio.

La fotografia in figura 9. si riferisce ad un serbatoio che realizza lo stoccaggio dell'idrogeno attraverso il sistema degli "idruri metallici". In conclusione, a parte il prezzo ed il peso dei composti metallici assorbenti, la formazione di idruri è un procedimento che può essere utilizzabile per uno stoccaggio stazionario dell'idrogeno. Nella tabella che segue si riportano le caratteristiche dei principali materiali utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno sotto forma di idruro.



Figura 9. Stoccaggio di idrogeno tramite idruri metallici. [6]

<b>Materiale assorbente</b>	<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b> (densità del materiale assorbente)	<b>H<sub>2</sub> %</b> (peso dell'idrogeno assorbito in percentuale rispetto al peso del materiale assorbente)	<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b> (peso idrogeno in g per cm <sup>3</sup> di materiale assorbente)	<b>[cal/g]</b> (energia recuperabile a partire dall'idrogeno presente in un grammo di materiale assorbente)	<b>[K]</b> (temperatura alla quale ha luogo la formazione dell'idruro)	<b>[MPa]</b> (pressione alla quale ha luogo la formazione dell'idruro)
Mg	1,8	7,6	0,13	2576	293	~ 0
V	6,1	2,07	0,13	701	323	1
FeTi	6,5	1,75	0,11	593	293	0,04
CaNi	6,6	1,87	0,12	633	316	0.1
LaNi	8,3	1,5	0,12	464	285	0,1

Tabella 3. Caratteristiche di alcuni materiali usati per lo stoccaggio dell'idrogeno sotto forma di idruro. [7]

## 5. LA SICUREZZA NELLO STOCCAGGIO

L'idrogeno è utilizzato oramai da molti anni nell'industria chimica. Le tecniche attuali di stoccaggio e di distribuzione sono allo stato attuale abbastanza consolidate. Eppure il rischio di un rilascio di idrogeno è un rischio da considerare come prioritario tenuto conto delle caratteristiche altamente infiammabili ed esplosive della sostanza. Il fenomeno della dispersione può verificarsi sia nello stoccaggio criogenico che in quello per compressione. Una fuoriuscita della sostanza in un ambiente non confinato non comporta particolari problemi di sicurezza, poiché il gas si disperde immediatamente nell'atmosfera senza che possa formarsi una nube. Più pericolosa è invece la fuoriuscita del gas in un ambiente confinato. Di conseguenza i locali utilizzati come depositi della sostanza, devono essere ben ventilati al fine di evitare la formazione di miscela esplosive. La consultazione delle banche dati più attendibili, porta a concludere che la maggior parte degli incidenti nelle attività di stoccaggio sono dovute al fenomeno della dispersione del gas. Le conseguenze di questi incidenti possono variare quindi, dalla semplice fuga di gas all'esplosione della nube con conseguenze disastrose sulle persone e sui beni. Allo scopo di ridurre la frequenza di accadimento e le conseguenze di tali incidenti, è necessario adottare negli stabilimenti, idonee misure di prevenzione e di protezione contro i rischi presenti nelle attività medesime. Per raggiungere questo obiettivo è indispensabile, da parte delle aziende, curare la formazione e l'addestramento del proprio personale dipendente, effettuare la manutenzione periodica e straordinaria di tutti gli impianti, tenere costantemente aggiornati i piani di emergenza interna in relazione alle mutate esigenze che possono verificarsi nel tempo. Dalle valutazioni dei rischi condotte sugli stabilimenti che detengono idrogeno, sovente vengono ipotizzati degli eventi incidentali con aree di danno che si estendono oltre i confini delle attività. In tali casi è obbligatoria la redazione del piano di emergenza esterna, a cura del Prefetto della provincia nella quale è ubicato lo stabilimento, ai sensi dell'art. 20 del D.Lgs. 334/99.

Un altro incidente tipico che può verificarsi nelle attività di stoccaggio, è la fuoriuscita di idrogeno da una tubazione con la formazione di un dardo di fuoco a seguito di un innesco.

A titolo esemplificativo, si riportano le valutazioni delle conseguenze dovute ad un rilascio di idrogeno da una tubazione, durante le fasi di caricamento di un pacco bombole, effettuate da una società operante nel settore che ha un deposito di gas tecnici in provincia di Cuneo. La situazione iniziale è la seguente. In area a cielo libero vi è un pacco bombole composto da 16 recipienti, ognuno avente una capacità di 50 litri. La pressione di stoccaggio è pari a 200 bar. La linea di caricamento del gas è costituita da una tubazione avente un diametro di 8 mm e, ad un certo istante, si ha una rottura sulla linea medesima. A questo punto l'idrogeno

inizia a fuoriuscire dal pacco bombole. La pressione di rilascio dell'idrogeno e la portata di efflusso diminuiscono man mano che il gas fuoriesce dalle bombole, fino al suo completo esaurimento. La temperatura ambiente è pari a 20 °C. Si suppone inoltre che l'idrogeno fuoriuscito venga innescato sin dal primo istante, con la conseguente formazione di un dardo di fuoco o *jet fire*. In queste condizioni, la società ha fornito i dati riportati nelle seguenti tabelle, per tre diversi valori di irraggiamento, provocati appunto dall'innescò della perdita di idrogeno, valutati con gli algoritmi proposti dal TNO (*Netherlands Organisation for Applied Scientific Research*) nel 1980 "Methods for the calculation of physical effects of the escape of dangerous material (liquid and gases).

Tempo di rilascio dell'idrogeno [s]	Portata di rilascio dell'idrogeno [Kg/s]	Pressione di rilascio dell'idrogeno [bar]
0	0,38	200
8	0,30	158,4
20	0,21	111,6
40	0,12	62,3
60	0,066	34,8
80	0,037	19,4
100	0,020	10,8
120	0,011	6,06

Tabella 4. Evoluzione nel tempo in termini di portata e pressioni a seguito di un rilascio di idrogeno. [8]

Tempo [s]	Irraggiamento 4,0 kW/m <sup>2</sup> distanze dal punto di rilascio in [m]	Irraggiamento 12,5 kW/m <sup>2</sup> distanze dal punto di rilascio in [m]	Irraggiamento 37,5 kW/m <sup>2</sup> distanze dal punto di rilascio in [m]
0	37,4	33,7	33,2
8	33,3	30,0	29,6
20	27,9	25,2	24,9
40	21,0	19,0	18,7
60	15,9	14,5	14,1
80	11,9	10,9	10,6
100	9,0	8,5	8,0
120	7,0	6,7	6,2

Tabella 5. Isocurve di irraggiamento dovute ad un *jet fire*. [8]

Dall'analisi dei risultati riportati in queste tabelle, si vede come il dardo di fuoco può originare, nelle condizioni più sfavorevoli, valori di irraggiamento maggiori di 4 kW/m<sup>2</sup> fino ad una distanza di circa 37,4 m dal punto di rilascio dell'idrogeno.

## 6. NORMATIVA

La regolamentazione e le norme specifiche sui sistemi di produzione, stoccaggio, trasporto, misura ed utilizzo dell'idrogeno, in tutto il mondo, riguardano essenzialmente tre settori: le applicazioni stazionarie, quelle mobili e quelle portatili. Per ragioni di brevità esamineremo solamente il caso delle applicazioni stazionarie. A livello europeo per le applicazioni stazionarie, esistono delle direttive comunitarie relative alla protezione dei lavoratori, degli impianti e apparecchiature, dell'ambiente e della popolazione. Si riportano di seguito, a titolo esemplificativo e non esaustivo, alcune direttive europee che trovano applicazione nei depositi di idrogeno con le norme di recepimento italiane. Dette direttive sono:

### Protezione dei lavoratori

- Direttiva 89/391/CE del 12 giugno 1989 recepita in Italia con il D.Lgs. 626/94 e successive modifiche ed integrazioni.

### Protezione dei lavoratori esposti al rischio di atmosfere esplosive

- Direttiva 99/92/CE del 29 aprile 1999 attuata in Italia con il D.Lgs. 12 giugno 2003 n.233;

#### Protezione degli impianti e delle apparecchiature

- Direttiva macchina 98/37/CE del 22 giugno 1998 – in Italia D.P.R. 459/96;
- Direttiva ATEX 94/9/CE del 23 marzo del 1999 attuata in Italia con il D.Lgs. 12 giugno 2003 n.233 (apparecchi e sistemi di protezione utilizzati in atmosfere esplosive);
- Direttiva PED sugli apparecchi in pressione 97/23/CE del 29 maggio 1997 recepita in Italia con il D.Lgs. 25 febbraio 2000, n. 93.

#### Protezione dell'ambiente e della popolazione

- Direttiva Seveso II 96/82/CE del 09 dicembre 1996 recepita in Italia con il D.Lgs. 17 agosto 1999 n.334 (relativa alle industrie a rischio di incidente rilevante);
- Direttiva 2000/33/CE del 25 aprile 2000 attuata in Italia con il D.M. della Sanità dell'11 aprile del 2001 (classificazione, imballaggi ed etichettature delle sostanze pericolose).

Negli Stati europei più sviluppati la normativa è abbastanza simile visto che le leggi nazionali recepiscono le direttive comunitarie. Negli Stati Uniti, varie Organizzazioni quali, l'NHA (Associazione Nazionale dell'Idrogeno), la NFPA (*National Fire Protection Association*) e l'ANSI (*American National Standards Institute*) lavorano attivamente sulla elaborazioni di norme affinché l'idrogeno possa essere utilizzato in modo sempre più sicuro e conveniente dal punto di vista economico con lo sviluppo di nuovi materiali e tecnologie.

Per quanto attiene in particolare alla prevenzione incendi, in Italia, le uniche norme sui gas infiammabili, sono quelle relative all'acetilene, al gas G.P.L. ed al metano. Allo stato attuale perciò, dovendo stabilire le misure preventive e protettive da adottare in uno stoccaggio di idrogeno, si può far riferimento alle norme di prevenzione incendi relative al metano che ha caratteristiche simili a quelle dell'idrogeno. Per il metano, tali norme sono il D.M. 24/11/1984 e successive modifiche e integrazioni "*Norme di prevenzione incendi per il trasporto, la distribuzione, l'accumulo e l'utilizzazione del gas naturale con densità non superiore a 0,8*" ed il D.M. 08/06/1993 e successive modifiche e integrazioni "*Norme di sicurezza antincendi per gli impianti di distribuzione di gas naturale per autotrazione*".

Sempre dal punto di vista della prevenzione incendi, i titolari o i gestori dei depositi di idrogeno, sono tenuti a richiedere il Certificato di Prevenzione Incendi al locale Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco, ai sensi della legge 966/65, quando il quantitativo della sostanza presente nell'attività svolta, supera i seguenti limiti individuati dai punti 1, 3 e 4 del D.M.16.02.82:

- punto 1: *Stabilimenti ed impianti ove si producono e/o impiegano gas combustibili, gas comburenti (compressi, disciolti, liquefatti) con quantità globali in ciclo o in deposito superiori a 50 Nm<sup>3</sup>/h;*
- punto 3: *Depositi e rivendite di gas combustibili in bombole:*
  - a) *compressi per una capacità complessiva superiore a 0,75 m<sup>3</sup>;*
  - b) *disciolti o liquefatti (in bombole o bidoni) per una quantità complessiva superiore a 75 Kg;*
- punto 4: *Depositi e rivendite di gas combustibili in serbatoi fissi:*
  - a) *compressi per una capacità complessiva superiore a 0,75 m<sup>3</sup>;*
  - b) *disciolti o liquefatti per una quantità superiore a 0,30 m<sup>3</sup>.*

Le modalità e le procedure da seguire per richiedere il Certificato di Prevenzione Incendi sono quelle indicate nel D.M. 04 maggio 1998, nel D.P.R. 37/98 e nel D.M. 19 marzo 2001. Inoltre, quando i quantitativi di idrogeno presenti nell'attività sono ingenti, allora lo Stabilimento viene considerato a Rischio di Incidente Rilevante ed il Gestore è soggetto agli obblighi di cui al D.Lgs. 334/99. In particolare, il Gestore è tenuto a presentare agli Organi competenti, la Notifica di cui agli artt. 6 e 7 del citato D. Lgs., quando il quantitativo di idrogeno presente nello stabilimento supera le 5 tonnellate, mentre ha l'obbligo di redigere il Rapporto di Sicurezza, ex. art. 8 del medesimo D. Lgs., quando le tonnellate di gas detenute superano le 50 unità.

## **7. CONCLUSIONI**

L'idrogeno è attualmente utilizzato in moltissimi settori ed il suo impiego è destinato ad aumentare sempre di più nei prossimi anni, sia per l'esaurimento delle fonti energetiche primarie che per i problemi legati all'inquinamento ambientale. Lo sviluppo futuro sull'uso di tale sostanza, dal punto di vista economico e della sicurezza, però, è legato alla risoluzione di numerosi problemi di carattere tecnico e allo sviluppo di nuove tecnologie. In questo senso, lo studio di nuovi materiali di stoccaggio (per esempio i nanotubi al carbonio), lo sviluppo di nuove tecnologie per la produzione ed il trasporto, l'emanazione di nuove norme

tecniche sul settore al passo con i tempi, rappresentano sicuramente la strada da seguire nei prossimi anni. Per quanto concerne la normativa in vigore in Italia e in Europa, sulla tutela della sicurezza dei lavoratori, sugli impianti e sulle apparecchiature, sull'ambiente e sulla popolazione, si può dire che essa risponde bene alle esigenze attuali di utilizzo dell'idrogeno, anche se non esiste ancora una normativa specifica per l'idrogeno.

In Italia, ad esempio, sarebbe auspicabile l'emanazione in tempi brevi di una regola tecnica di prevenzione incendi, specifica per l'impiego e la conservazione dell'idrogeno, con l'introduzione di apposite regole di sicurezza in senso generale e di prevenzione incendi in particolare. Tale emananda normativa potrebbe riprendere alcuni dei criteri già applicati dal D.M. 24.11.1984 per il metano, al quale per alcuni aspetti l'idrogeno risulta paragonabile. Bisogna però tener conto che, mentre il metano viene utilizzato solamente allo stato di gas compresso, con valori di pressione prevalentemente non elevate (ad eccezione dei serbatoi installati a bordo degli autoveicoli), l'idrogeno può essere detenuto sotto varie forme, come è stato fin qui esposto, e di norma viene impiegato come gas compresso, a pressioni anche superiori a 200 bar. Pertanto, un'eventuale normativa, tenendo conto di questa importante differenza, potrebbe mutuare dal predetto riferimento normativo le indicazioni, relative alle condotte ed ai contenitori sottoposti a pressioni elevate, applicabili per similitudine alle condizioni di utilizzo e conservazione dell'idrogeno compresso, integrando con altre indicazioni più specifiche, da applicare ai casi del trasporto in condotta o del deposito, sia allo stato di liquido refrigerato che di idruro, tenendo conto della diversità del livello di rischio, sicuramente inferiore in questi ultimi casi.

In conclusione si può affermare che un'eventuale normativa volta alla regolamentazione dell'impiego dell'idrogeno dovrà, a nostro avviso, contenere indicazioni sulle condotte per il trasporto e la distribuzione di questo combustibile, sui depositi fissi ed in recipienti mobili tenendo in considerazione le varie modalità di conservazione ed, infine, potrebbe contenere una specifica sezione dedicata agli impianti di distribuzione stradale, stante il fatto che l'idrogeno potrebbe avere in futuro un notevole sviluppo nel campo dei carburanti per l'autotrazione.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Noro, *Celle a combustibile*, Dario Flaccovio Editore, Palermo, p. 26, 2003.
- [2] Scheda di sicurezza dell'idrogeno tratta dal software "Sigem-simma", Ministero dell'Interno, D.G.P.C.S.A. e TEMA, ver. 3.02, 1997.
- [3] AA.VV., *Le Tavole M A F B I C, Repertorio di dati, costanti, formule, tabelle di matematica, astronomia, fisica, biologia, chimica*. Zanichelli, Bologna, 1994.
- [4] AA.VV., *Mémento de l'hydrogène*, sito web della "Association Française de l'Hydrogène" <http://www.afh2.org>, fiche 7.1, giugno 2001.
- [5] Lezioni di chimica generale on-line 2000, Università Ca' Foscari Venezia, <http://venus.unive.it/chem2000>, lezione sette (gli stati della materia).
- [6] S. Bottaro, *Tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno*, sito web [http://utenti.lycos.it/sandro\\_bottaro/idrogeno](http://utenti.lycos.it/sandro_bottaro/idrogeno).
- [7] AA.VV., *Mémento de l'hydrogène*, Sito web della "Association Française de l'Hydrogène" <http://www.afh2.org>, fiche 4.4, novembre 2002.
- [8] Documento di valutazione del rischio di incidente rilevante, ditta SOL S.p.A., Cuneo, gennaio 2003.
- [9] AA.VV., *Mémento de l'hydrogène*, sito web della "Association Française de l'Hydrogène" <http://www.afh2.org>, fiche 4.3, novembre 2003.
- [10] AA.VV., *Mémento de l'hydrogène*, sito web della "Association Française de l'Hydrogène" <http://www.afh2.org>, fiche 7.2, giugno 2001.
- [11] AA.VV., *Mémento de l'hydrogène*, sito web della "Association Française de l'Hydrogène" <http://www.afh2.org>, fiche 7.3, giugno 2001.

## 9. SIMBOLOGIA

Simbolo	Unità	Descrizione
<b>atm</b>	<i>atmosfera fisica</i>	vecchia unità di misura della pressione che equivale a 760 torr, ossia la pressione esercitata da una colonna di mercurio di 760 mm al livello del mare ed alla temperatura di 15 °C. Il rapporto con l'atmosfera metrica/tecnica (at) espressa in kg/cm <sup>2</sup> è 1 atm = 1,033 at.
<b>bar</b>	<i>bar</i>	vecchia unità di misura della pressione corrispondente a 10 <sup>5</sup> pascal ed equivale all'incirca alla pressione atmosferica poiché un bar vale 0,986 atmosfere. Un bar corrisponde alla pressione esercitata da una colonna di mercurio da 760 mm a 0 °C soggetta ad una accelerazione di gravità di 9,80665 m/s <sup>2</sup> .
<b>°C</b>	<i>grado centigrado o celsius</i>	unità di misura della temperatura che corrisponde alla centesima parte dell'intervallo tra la temperatura di fusione del ghiaccio 0 °C e quella di ebollizione dell'acqua (100 °C) alla pressione di 1 atmosfera
<b>cal</b>	<i>caloria</i>	vecchia unità di misura della quantità di calore. Una caloria è la quantità di calore necessaria per elevare di 1°C la temperatura di un grammo di acqua da 14,5 °C a 15,5 °C alla pressione atmosferica. Una caloria equivale a 4,186 joule.
<b>g/mol</b>	<i>grammo-molecola</i>	unità di quantità di materia di una sostanza, espressa in grammi, pari al numero che ne esprime il peso molecolare.
<b>J</b>	<i>joule</i>	unità di misura dell'energia, equivalente a 1 Nm.
<b>K</b>	<i>kelvin</i>	unità di misura nel S.I. della temperatura termodinamica. Rappresenta la frazione 1/273,16 della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua.
<b>Nm<sup>3</sup></b>	<i>normal metrocubo</i>	unità di misura della quantità di una sostanza allo stato gassoso che corrisponde alla quantità di gas contenuto in un volume di un metro cubo alle condizioni normali di temperatura e pressione (273,15 K e 0,1 MPa).
<b>Pa</b>	<i>pascal</i>	unità di misura della pressione nel Sistema Internazionale. Una pressione di un pascal equivale alla pressione esercitata da una forza di un newton applicata perpendicolarmente ad una superficie piana di un metro quadrato. Un pascal equivale a 0.987x10 <sup>-5</sup> atmosfere.
<b>TNT</b>	<i>trinitrotoluen e</i>	
<b>W</b>	<i>watt</i>	unità di misura della potenza di flusso energetico (meccanico o elettrico) e di flusso termico che corrisponde al trasferimento di energia di un joule al secondo.