



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 2

Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

Livello I

Firefighter

Le informazioni contenute in questa lezione sono rivolte al livello **Vigile del Fuoco** e successivi.

La lezione è disponibile anche al livello IV (Specialista).

La lezione fa parte del materiale didattico per i livelli I – IV : Vigile del Fuoco, Capo Squadra, Funzionario di Guardia e Specialista. L'introduzione della lezione riporta le competenze e aspettative di apprendimento

Nota: il materiale è proprietà del Consorzio HyResponder e dovrebbe essere riconosciuto conformemente; gli output del progetto HyResponse sono stati utilizzati come materiale di riferimento



Dichiarazione di limitazione di responsabilità

Nonostante l'attenzione prestata durante la preparazione di questo documento, si applica la seguente dichiarazione di limitazione delle responsabilità: le informazioni in questo documento vengono fornite così come sono e non viene fornita alcuna garanzia che le informazioni siano adatte ad uno scopo particolare. L'utente utilizza le informazioni a suo esclusivo rischio e responsabilità.

Il documento riflette solo le opinioni degli autori. La FCH JU e l'Unione Europea non sono responsabili per qualsiasi uso che possa essere fatto delle informazioni ivi contenute.

Disclaimer

Despite the care that was taken while preparing this document the following disclaimer applies: the information in this document is provided as is and no guarantee or warranty is given that the information is fit for any particular purpose. The user thereof employs the information at his/her sole risk and liability.

The document reflects only the authors' views. The FCH JU and the European Union are not liable for any use that may be made of the information contained therein.

Ringraziamenti

Il progetto è stato finanziato dal Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) con il grant agreement N. 875089. Il JU riceve supporto dal programma di ricerca ed innovazione European Union's Horizon 2020 ed il Regno Unito, Francia, Austria, Belgio, Spagna, Germania, Italia, Repubblica Ceca, Svizzera, Norvegia.

Acknowledgements

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (now Clean Hydrogen Partnership) under Grant Agreement No 875089. This Joint Undertaking receives support from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation program, Hydrogen Europe and Hydrogen Europe Research

Sommario

Questa lezione delinea le proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza. I vantaggi dell'idrogeno rispetto ai combustibili tradizionali a base di idrocarburi sono molto evidenti:

- non produce emissioni di CO₂ durante la combustione;
- l'idrogeno è in grado di produrre più energia per unità di massa;
- può essere generato da una serie di fonti rinnovabili come vento, sole, maree e energia idroelettrica.

Dal punto di vista della sicurezza, l'idrogeno non è più o meno pericoloso di altri combustibili, ma è diverso. Questa differenza sta nelle sue specifiche proprietà fisiche e caratteristiche di combustione. Non solo i primi soccorritori, ma anche i membri del pubblico generale dovrebbero essere consapevoli di queste proprietà poiché sono direttamente collegate ai rischi e pericoli dell'idrogeno. Ad esempio, le perdite di idrogeno sono difficili da rilevare dai sensi umani perché è incolore, inodore e insapore. L'idrogeno ha una fiamma invisibile quando brucia in un'atmosfera pulita. È incline a perdite e gli incendi di idrogeno possono degenerare in esplosioni. Tuttavia, il principale vantaggio per la sicurezza dell'idrogeno è la sua galleggiabilità più alta rispetto ad altri gas, che gli consente di disperdersi velocemente dalla scena di un incidente e di miscelarsi con l'aria a livelli di concentrazione sicuri.

Questa lezione mette in relazione le caratteristiche dell'idrogeno intrinseche, fisiche, chimiche, di innesco, di combustione e di altro tipo con una serie di considerazioni sulla sicurezza. Confronta inoltre i principali parametri dell'idrogeno con quelli dei combustibili tradizionali, attualmente in uso.

Il progetto HyResponse è riconosciuto poiché i materiali qui presentati sono estesi sulla base delle lezioni originali di HyResponse (<http://www.hyresponse.eu>).

Keywords

Galleggiamento, innesco, combustione, limite di infiammabilità, detonazione

Indice

Sommario	3
Keywords	3
1. Target audience.....	5
1.1 Descrizione del ruolo: Vigile del Fuoco	5
1.2 Livello di competenza: Vigile del Fuoco	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Vigile del Fuoco.....	5
2. Introduzione e obiettivi	5
3. Le diverse forme dell'idrogeno	7
3.1 Idrogeno atomico e molecolare	7
3.2 Idrogeno gassoso, liquefatto e <i>slush</i>	7
4. Proprietà fisiche dell'idrogeno	10
4.1 Il galleggiamento dell'idrogeno come un vantaggio per la sicurezza.....	10
4.2 Proprietà di innesco	11
4.3 Radiazione dalla fiamma.....	13
4.4 Limiti di detonabilità.....	14
5. Confronto dell'idrogeno con altri combustibili	14
Bibliografia	18

1. Target audience

Le informazioni contenute in questa lezione sono indirizzate al Livello 1: Vigile del Fuoco. Le lezioni sono anche disponibili per i livelli II, III e IV: Capo Squadra, Funzionario di Guardia e Specialista.

La descrizione del ruolo, livello di competenza e aspettative di apprendimento per il Vigile del Fuoco sono descritte di seguito.

1.1 Descrizione del ruolo: Vigile del Fuoco

Un vigile del fuoco si occupa e dovrebbe essere in grado di eseguire operazioni in sicurezza con dispositivi di protezione individuale (PPE), compresi respiratori (BA), utilizzando le attrezzature fornite, come veicoli, scale, manichette, estintori, strumenti di comunicazione e di soccorso, in qualsiasi condizione climatica in aree e situazioni di emergenza che ci si può realisticamente aspettare.

1.2 Livello di competenza: Vigile del Fuoco

Formazione nell'uso sicuro e corretto di PPE, BA e altre attrezzature che si prevede saranno utilizzate durante le operazioni di primo intervento. I soccorritori devono essere supportati da conoscenze e pratiche adeguate. I comportamenti che proteggeranno loro e gli altri colleghi dovrebbero essere descritti dalle procedure operative standard (SOP). È richiesta la capacità pratica di valutare dinamicamente il rischio per la propria sicurezza e degli altri.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Vigile del Fuoco

EQF 2 Conoscenza concreta di base del campo di lavoro o di studio. Abilità cognitive e pratiche di base necessarie per l'utilizzo di informazioni rilevanti al fine di svolgere compiti e risolvere problemi di routine utilizzando regole e strumenti semplici. Lavorare o studiare sotto supervisione con una certa autonomia.

2. Introduzione e obiettivi

L'idrogeno come nuovo vettore energetico presenta molti vantaggi rispetto ai combustibili tradizionali a base di idrocarburi. È efficiente dal punto di vista energetico, ecologico e può essere ottenuto da fonti rinnovabili. Potenzialmente, in futuro, può risolvere molti problemi ecologici e di sicurezza energetica. Per più di un secolo l'idrogeno è stato prodotto e utilizzato con un elevato livello di sicurezza per scopi commerciali e industriali [1]. Tuttavia, l'uso più ampio delle tecnologie delle celle a combustibile e dell'idrogeno (FCH) da parte del pubblico in generale (non solo da professionisti qualificati) richiederà una nuova cultura della sicurezza, strategie di sicurezza innovative e soluzioni ingegneristiche innovative. Per raggiungere questo obiettivo, i primi soccorritori, ingegneri, progettisti, personale operativo, ecc. dovrebbero essere consapevoli di tutti i rischi specifici relativi alla gestione e all'uso dei sistemi FCH. È interessante notare che la maggior parte dei rischi dell'idrogeno sono direttamente collegati alle sue proprietà. Pertanto, i soccorritori devono avere a loro disposizione le informazioni sulle

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

proprietà fisiche e chimiche generali, nonché le caratteristiche di infiammabilità ed innesco dell'idrogeno.

Lo scopo di questa lezione è fornire ai soccorritori una conoscenza critica delle proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza. I soccorritori dovrebbero capire che l'idrogeno ha un insieme specifico di proprietà e caratteristiche, che lo rende diverso dai vettori energetici dei combustibili fossili come il gas di petrolio liquefatto (GPL), il gas naturale compresso (CNG) e gli idrocarburi. Questa lezione considera l'effetto della struttura atomica e molecolare dell'idrogeno sugli aspetti di sicurezza dello stoccaggio (ad esempio gli effetti termici della conversione dell'orto-para idrogeno). Questa lezione presenta anche le considerazioni sulla sicurezza relative a tre diversi stati aggregati dell'idrogeno: gas, liquido e *slush*. È importante che i soccorritori riconoscano che il gas idrogeno è inodore, incolore e insapore, e quindi le potenziali perdite non possono essere rilevate dai sensi umani. L'uso di additivi odoranti speciali (ad esempio quelli utilizzati con il gas naturale) non è accettabile per i sistemi ad idrogeno in quanto possono contaminare le celle a combustibile [1]. I rischi associati al processo di liquefazione e allo stoccaggio/distribuzione/manipolazione dell'idrogeno liquido sono trattati in questa lezione e, in maniera più dettagliata, anche nella Lezione 5 – Sicurezza dell'idrogeno liquido.

Il principale vantaggio per la sicurezza dell'idrogeno è la sua galleggiabilità che è la più alta sulla Terra. Inoltre, in questa lezione, la densità dell'idrogeno gassoso, la diffusività, la viscosità, la conduttività termica, il calore specifico e altri parametri vengono confrontati con quelli dei combustibili tradizionali. I soccorritori, durante questa lezione, apprenderanno le principali caratteristiche di infiammabilità, i parametri di innesco, i limiti di detonabilità delle miscele idrogeno-aria e idrogeno-ossigeno. Le proprietà sopra menzionate verranno confrontate con altri combustibili noti. La conoscenza di alcune caratteristiche come la visibilità della fiamma, la temperatura di auto-ignizione, gli effetti dei diluenti e degli inibitori sul range di infiammabilità, la temperatura adiabatica di fiamma, l'irraggiamento termico dalle fiamme, i limiti di spegnimento e *blow-off* sarà molto utile a chi direttamente dovrà affrontare/estinguere gli incendi da idrogeno. I rischi fisiologici (per la salute) dell'idrogeno, sebbene menzionati nella lezione in corso, saranno discussi in dettaglio nelle lezioni successive. Si conclude che i problemi di sicurezza per i sistemi a idrogeno non sono più gravi, ma diversi da quelli per i combustibili attualmente utilizzati [2].

Alla fine di questa lezione, i soccorritori saranno in grado di:

- Comprendere l'effetto della struttura atomica e molecolare sulla sicurezza per lo stoccaggio e la manipolazione dell'idrogeno;
- Interpretare il diagramma di fase dell'idrogeno e identificare i suoi tre stati di aggregazione;
- Riconoscere i rischi fisiologici associati a GH_2 (asfissia) e LH_2 (ustioni criogeniche, congelamento, ipotermia, danni polmonari da inalazione di vapori freddi);

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

- Mettere in relazione la bassa densità di vapore di GH_2 con la galleggiabilità come principale vantaggio per la sicurezza;
- Illustrare il processo di combustione dell'idrogeno e le sue principali caratteristiche;
- Indicare le concentrazioni stechiometriche e l'intervallo di infiammabilità per le miscele idrogeno-aria e idrogeno-ossigeno;
- Spiegare l'effetto di diversi fattori (temperatura, pressione, direzione di propagazione della fiamma, diluenti e inibitori, ecc.) sull'infiammabilità dell'idrogeno;
- Definire le principali proprietà di innesco: energia minima di accensione, temperatura di autoaccensione, temperatura adiabatica di fiamma, punto di infiammabilità, gap minimo di sicurezza sperimentale, velocità di combustione laminare;
- Confrontare i limiti di detonabilità dell'idrogeno con quelli dei combustibili fossili e con l'intervallo di infiammabilità dell'idrogeno;
- Descrivere le micro-fiamme di idrogeno e i parametri di estinzione delle fiamme di idrogeno (distanza di spegnimento; gap di spegnimento; limiti di spegnimento; limiti di *blow-off*);
- Correlare le proprietà fisiche, chimiche, di accensione e di combustione ai pericoli o fenomeni pericolosi dell'idrogeno (rilasci, incendi, esplosioni);
- Spiegare le differenze (e le somiglianze) nelle proprietà fisiche/caratteristiche di combustione/parametri di innesco tra idrogeno e combustibili comuni.

3. Le diverse forme dell'idrogeno

3.1 Idrogeno atomico e molecolare

Il numero atomico dell'idrogeno (H) nella tavola periodica è 1, e la sua massa atomica è 1.008 (approssimazione di quattro cifre) [3].

3.2 Idrogeno gassoso, liquefatto e slush

A temperatura e pressione standard (STP) l'idrogeno è un gas incolore, inodore e insapore. Per questo motivo le sue perdite sono difficili da rilevare dai sensi umani. Sfortunatamente, composti come i mercaptani (normalmente usati come odoranti per rilevare perdite di gas naturale) non possono essere aggiunti ai sistemi a idrogeno in quanto contaminerebbero ("avvelenerebbero") le celle a combustibile. Inoltre, a causa delle dimensioni minori delle molecole di idrogeno rispetto a quelle degli odoranti noti, l'idrogeno può migrare/fuoriuscire attraverso aperture la cui dimensione non è sufficiente per il passaggio degli odoranti. L'idrogeno tende ad allontanarsi dal punto di rilascio più velocemente degli odoranti a causa della sua galleggiabilità/alto coefficiente di dispersione. L'idrogeno è un composto atossico,

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

non corrosivo e infiammabile. Tuttavia, l'idrogeno può causare asfissia diluendo l'ossigeno nell'aria al di sotto dei livelli di concentrazione vitali. È il più leggero di tutti i gas conosciuti.

L'*idrogeno gassoso* (GH₂) è 14 volte più leggero dell'aria, il che significa che andrà verso l'alto e si diffonderà rapidamente se rilasciato nell'aria. L'idrogeno è ampiamente utilizzato come agente riducente in una serie di processi chimici. Sebbene l'idrogeno non sia corrosivo e non reattivo in condizioni standard, è in grado di ridurre la resistenza meccanica di alcuni materiali attraverso una varietà di processi di interazione comunemente indicati come infragilimento da idrogeno.

L'*idrogeno liquido* (LH₂) è un liquido incolore, inodore, non corrosivo e poco reattivo. È un fluido criogenico (nota: i fluidi con temperature inferiori a -73 °C sono noti come criogenici) [3]. Il contatto dell'idrogeno liquido con la pelle o gli occhi può causare gravi ustioni da congelamento o ipotermia. L'LH₂ può bollire rapidamente o evaporare molto velocemente se esposto o versato in un ambiente a temperatura normale. Il riscaldamento dell'LH₂ a temperatura ambiente può portare a pressioni molto elevate in spazi ristretti. Si prega di notare che l'inalazione di vapori freddi può portare ad insufficienze respiratorie e alla fine asfissia.

Il rapporto volumetrico tra LH₂ e GH₂ è 1:848. LH₂ si espande per circa 850 volte durante la conversione in un gas a temperatura e pressione normali (NTP), quindi viene immagazzinato a pressioni relativamente basse in contenitori a doppia parete ed isolati sottovuoto, che sono dotati di dischi di rottura (*burst disks*), sfiati e dispositivi di sfogo della pressione (PRD). L'LH₂ ha la densità più bassa di qualsiasi gas liquefatto. A differenza del propano, la compressione dell'idrogeno gassoso non lo liquefa. Pertanto, la fase LH₂ è assente nei serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno gassoso e in caso di incendio è assente il rischio di *Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion* (BLEVE), cioè l'esplosione fisica dovuta alla rapida espansione del vapore prodotto da una rapida transizione di fase [7]. I serbatoi di stoccaggio GH₂ sono inoltre dotati di PRD per consentire uno sfiato controllato dell'idrogeno gassoso. Questo sarà discusso in maggior dettaglio nella lezione sulla sicurezza dello stoccaggio dell'idrogeno.

Il diagramma di fase dell'idrogeno pressione-temperatura (*pressure-temperature*) è presentato nella [Figura 1](#). Ci sono tre curve sul diagramma di fase dell'idrogeno. Una curva mostra la variazione della temperatura di ebollizione (*boiling*) con la pressione (condensazione per la transizione di fase opposta); un'altra curva indica la variazione della temperatura di fusione (*fusion*) con la pressione (o congelamento) e la terza indica le pressioni e le temperature per il processo di sublimazione (*sublimation*). Il processo di condensazione è anche noto come *liquefazione* [3].

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

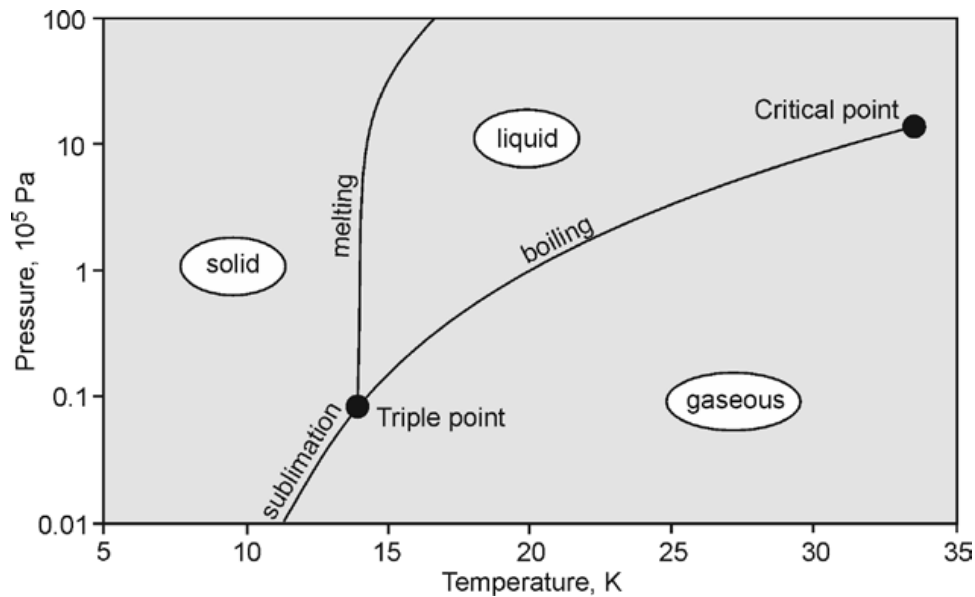


Figura 1. Diagramma di fase dell'idrogeno [3]. *Triple point*: punto triplo; *critical point*: punto critico.

L'idrogeno può esistere in forma gassosa, liquida o *slush*. LH₂ è un liquido limpido con una sfumatura azzurra. L'idrogeno *slush* è una miscela di idrogeno solido e liquido alla temperatura del punto triplo. La transizione tra le fasi gassosa liquida e solida dell'idrogeno è controllata dalle basse temperature.

LH₂ ha una densità di 70,78 kg/m³, che è di circa 14 volte minore a quella dell'acqua: il *peso specifico* dell'LH₂ è 0,071 contro 1 per l'acqua. La maggiore densità del vapore di idrogeno saturo a basse temperature può far sì che la nube di idrogeno fluisca orizzontalmente o addirittura verso il basso immediatamente dopo il rilascio nel caso di una fuoriuscita o una perdita di LH₂ o di gas ad una temperatura inferiore a 193 K [8]. Queste caratteristiche devono essere considerate dai vigili del fuoco durante l'intervento sulla scena di un incidente [3].

Un importante fattore per la sicurezza dell'uso di LH₂ è che tutti i gas se esposti a tale temperatura condensano e solidificano (ad eccezione dell'elio). Le perdite di aria o altri gas direttamente esposti all'idrogeno liquido possono comportare diversi pericoli [6]. I gas solidificati possono otturare tubi, orifizi e valvole di blocco a causa della formazione di ghiaccio. In un processo noto come crio-pompaggio, la riduzione del volume dei gas di condensazione può creare un vuoto che può aspirare ancora più gas, ad es. un ossidante come l'aria. Grandi quantità di materiali condensati o solidificati possono accumularsi sostituendo LH₂ se la perdita persiste per lunghi periodi di tempo. Ad un certo punto, se il sistema dovesse essere riscaldato per la manutenzione, questi materiali solidificati vaporizzerebbero, causando probabilmente alte pressioni o la formazione di miscele esplosive. Questi altri gas potrebbero anche trasportare calore nell'idrogeno liquido e causare maggiori perdite per evaporazione od un "imprevisto" aumento di pressione [3].

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

L'idrogeno liquido viene solitamente trasferito in linee isolate sottovuoto. Tuttavia, quando l'idrogeno freddo scorre in tubi con isolamento termico insufficiente, questo può facilmente raffreddare il sistema al di sotto di 90 K cosicché possa formarsi aria condensata con un contenuto di ossigeno fino al 52% (NBP dell'azoto è 77,36 K, NBP dell'ossigeno è 90,15 K, NBP di anidride carbonica è 216,6 K). La condensa liquida si presenta e si comporta come l'acqua. Questa condensa arricchita di ossigeno aumenta l'infiammabilità dei materiali e può far bruciare materiali che normalmente non sono infiammabili. Ciò include, ad esempio, le coperture stradali bituminose. Questo è particolarmente preoccupante quando si trasferiscono grandi quantità di idrogeno. Se una componente dell'attrezzatura non potesse essere adeguatamente isolata, l'area sottostante dovrebbe essere priva di materiali organici [3]. L'arricchimento di ossigeno può aumentare l'infiammabilità e persino portare alla formazione di composti sensibili agli urti. Se un particolato arricchito di ossigeno contamina il gas idrogeno criogenico, questa miscela può persino esplodere. I recipienti con LH₂ devono essere periodicamente riscaldati e spurgati per mantenere il contenuto di ossigeno accumulato nel recipiente al di sotto del 2% [6]. Si deve prestare attenzione se si utilizza l'anidride carbonica come gas di spurgo, in quanto può essere difficile da rimuovere completamente dai punti bassi del sistema in cui il gas può accumularsi [3].

Sebbene una corrente elettrica possa essere fatta passare attraverso l'idrogeno liquido, questa corrente può essere spiegata in termini di portatori di carica formati dalla radiazione di fondo. Pertanto, la capacità di carico di corrente è piccola e più o meno indipendente dalla tensione imposta. Studi hanno dimostrato che l'accumulo di carica elettrica nel flusso di LH₂ di elevata purezza non è una grande preoccupazione [8].

4. Proprietà fisiche dell'idrogeno

4.1 Il galleggiamento dell'idrogeno come un vantaggio per la sicurezza

L'idrogeno gassoso ha una densità di 0,0838 kg/m³ (a NTP), che è più di 14 volte inferiore a quella dell'aria (1,205 kg/m³) nelle stesse condizioni (nota in Figura 2). I pesi specifici dell'idrogeno e dell'aria all'NTP sono rispettivamente 0,07 e 1,0 (Figura 2). Pertanto, l'idrogeno è più leggero dell'aria ed in condizioni ambientali ed all'aperto tenderà a muoversi verso l'alto e a disperdersi [7]. Riguardo ad altri combustibili, il propano e i vapori di benzina sono più pesanti dell'aria, mentre il metano, ovvero il gas naturale, è 2 volte più leggero dell'aria ma quasi 8 volte più pesante dell'idrogeno.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

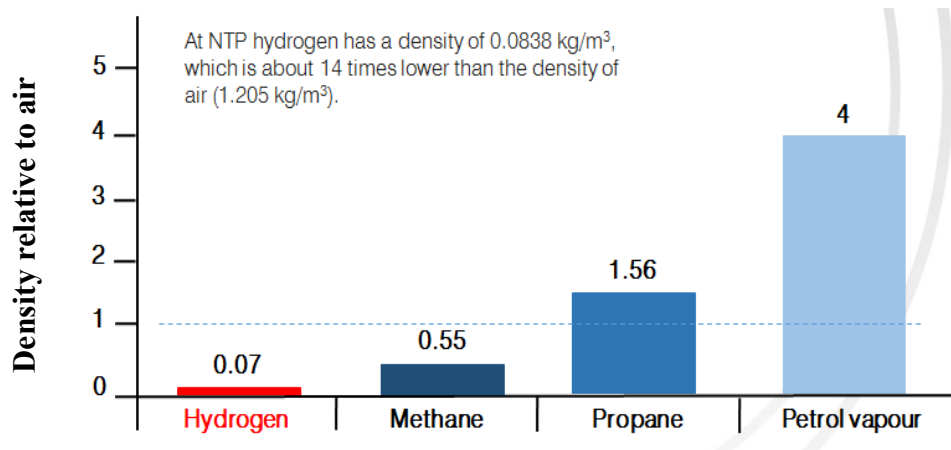


Figura 2. Densità relative all'aria per l'idrogeno e altri combustibili comuni - *methane*: metano; *propane*: propano; *petrol vapour*: vapori di benzina.

Pertanto, la bassa densità di vapore dell'idrogeno fa sì che il gas sia molto *galleggiante* rispetto ad altri composti. In effetti, l'idrogeno ha la più alta galleggiabilità sulla Terra. Questo è il principale fattore per la sicurezza dell'idrogeno, ovvero in caso di rilascio di idrogeno, tenderà ad andare verso l'alto e si disperderà rapidamente. Le conseguenze indesiderate dei rilasci di idrogeno nell'atmosfera aperta e in spazi parzialmente confinati (senza accumulo di idrogeno) sono drasticamente ridotte dal galleggiamento [3]. I combustibili più pesanti a base di idrocarburi sono in grado di formare nubi combustibili piuttosto grandi, come nei casi delle esplosioni disastrose a Flixborough, 1974 [9] e Buncefield, 2005 [10]. In molte situazioni della vita reale, gli idrocarburi possono comportare rischi di incendio ed esplosione più gravi dell'idrogeno.

L'idrogeno puro galleggia positivamente al di sopra della temperatura di 22 K, cioè per quasi l'intero intervallo di temperatura del suo stato gassoso [4].

4.2 Proprietà di innesco

L'idrogeno si infiamma molto facilmente [5]. Le potenziali sorgenti di innesco includono scintille meccaniche da valvole a chiusura rapida, scariche elettrostatiche in filtri antiparticolato senza messa a terra, scintille da apparecchiature elettriche, particelle di catalizzatore, apparecchiature di riscaldamento, fulmini vicino al camino di sfiato (*vent stack*), ecc. Pertanto, le fonti di innesco devono essere eliminate o isolate in modo appropriato e qualsiasi operazione dovrebbe essere condotta come se potessero presentarsi fonti di accensione impreviste [3].

La *temperatura di auto-ignizione* è la temperatura minima richiesta per avviare la reazione di combustione della miscela combustibile-ossidante in assenza di una sorgente d'innesco esterna. La temperatura di auto-ignizione standard dell'idrogeno nell'aria è superiore a 510 °C [14]. Questa è relativamente alta rispetto agli idrocarburi con molecole lunghe. Tuttavia, può essere abbassata da superfici catalitiche. Gli oggetti a temperatura compresa tra 500 e 580 °C possono incendiare miscele idrogeno-aria o idrogeno-ossigeno a pressione atmosferica. Oggetti

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

considerevolmente più freddi a circa 320 °C possono causare l'innesco in caso di contatto prolungato a una pressione inferiore a quella atmosferica [5]. La temperatura di ignizione da getto d'aria calda è di 670 °C [4]. La temperatura riportata dipende fortemente dal sistema e i valori selezionati per il confronto dovrebbero essere applicati solo a sistemi simili. Come mostrato nella Figura 3, l'idrogeno (*hydrogen*), il propano (*propane*) e il gas naturale (cioè il metano, *methane*) hanno valori quasi simili di temperature di auto-ignizione. Questi sono almeno il doppio della temperatura di auto-ignizione della benzina (*gasoline*) [7].

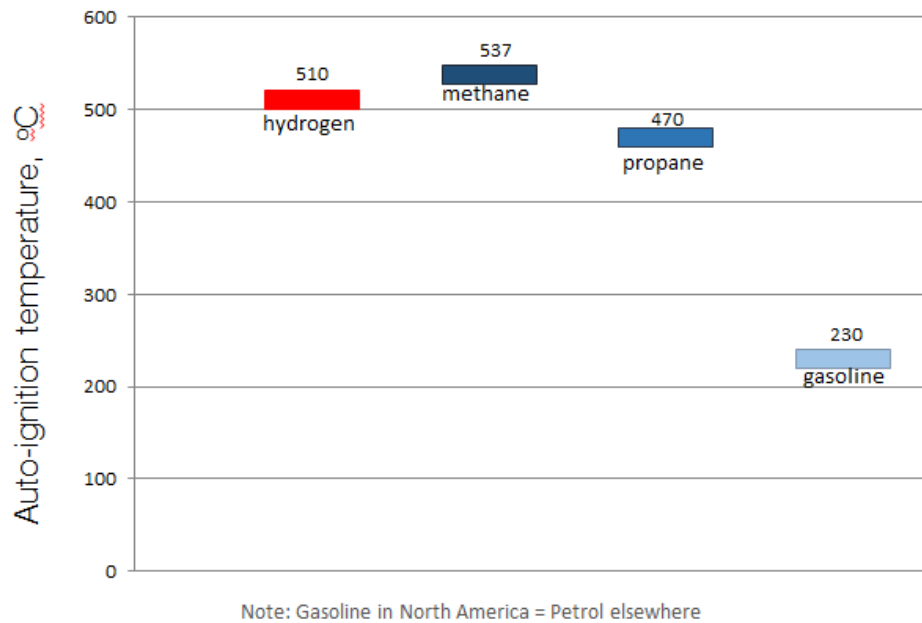


Figura 3. Temperatura di auto-ignizione dell'idrogeno ed altri combustibili, dati pubblicati in [3].

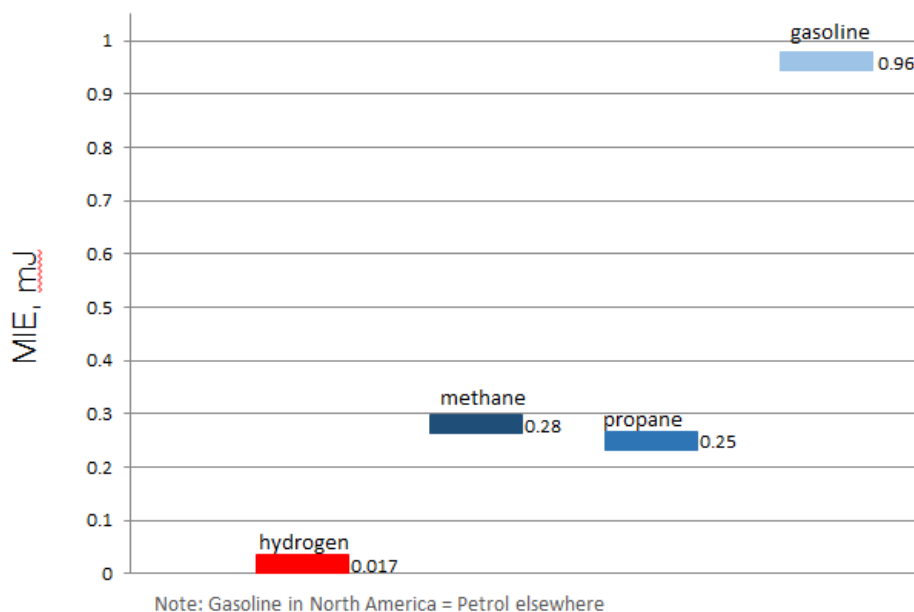


Figura 4. Valori MIE basati sui dati pubblicati in [3], per l'idrogeno e altri combustibili.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

L'*energia minima di accensione* (MIE) dei gas e vapori infiammabili è il valore minimo dell'energia elettrica, immagazzinata nel circuito di scarica con una perdita quanto più piccola possibile nei conduttori, che (una volta scaricata attraverso uno spinterometro) innesca la miscela alla composizione più infiammabile [3]. Una debole scintilla causata dalla scarica di elettricità statica da un corpo umano può essere sufficiente per innescare uno qualsiasi dei combustibili mostrati di seguito nella [Figura 4](#).

Il *punto di infiammabilità* è la temperatura più bassa alla quale il carburante produce abbastanza vapori sulla sua superficie per formare una miscela infiammabile con l'aria [3]. Le temperature del punto di infiammabilità per l'idrogeno e altri combustibili comuni, da [3, 14], sono riassunte nella [Tabella 1](#).

Tabella 1. Punto di infiammabilità per l'idrogeno e altri combustibili comuni.

	Idrogeno	Metano	Propano	Benzina	Diesel
Punto di infiammabilità, °C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

Il *Massimo Gap di Sicurezza Sperimentale* (*Maximum Experimental Safe Gap*) di gas e vapori infiammabili è il valore più basso del gap di sicurezza misurato, secondo IEC 60079-1-1 (2002), variando la composizione della miscela. Il gap di sicurezza è la larghezza (determinata con una lunghezza del gap di 25 mm), alla quale, nel caso di una data composizione della miscela, non si verifica un ritorno di fiamma [3].

La *temperatura della fiamma* per 19,6 vol. % di idrogeno nell'aria è stata misurata come 2318 K [20]. Un rischio evidente derivante da questa proprietà sono gravi ustioni di persone direttamente esposte alle fiamme di idrogeno. La temperatura massima della fiamma dell'idrogeno è di 2.400 K [8].

4.3 Radiazione dalla fiamma

L'idrogeno brucia con fiamme di un azzurro molto pallido e non emette né luce visibile durante il giorno (perché la radiazione solare può sopraffare la visibilità della fiamma dell'idrogeno) né fumo (produce solo acqua quando brucia nell'aria) a meno che non vengano trascinate particelle di polvere o contenenti sodio e bruciate insieme alla miscela combustibile. Rispetto alla combustione di idrocarburi, le fiamme dell'idrogeno irradiano molto meno calore. Pertanto, il calore non viene fisicamente sentito fino a quando non avviene il contatto diretto con la fiamma. Un incendio di idrogeno può rimanere non rilevato e si propagherà nonostante ci sia un monitoraggio diretto da parte di persone nelle aree in cui l'idrogeno può fuoriuscire, versare o accumularsi e formare miscele potenzialmente combustibili. Pertanto, i flussi di calore convettivo e radiativo sono parametri importanti e devono essere valutati per la protezione della vita, del patrimonio e dell'ambiente.

4.4 Limiti di detonabilità

La detonazione è lo scenario peggiore per un incidente che coinvolge l'idrogeno. L'idrogeno ha un range di detonabilità più ampio degli altri combustibili (Figura 5). Il diagramma mostra il limite superiore e inferiore di detonabilità per quattro combustibili [6].

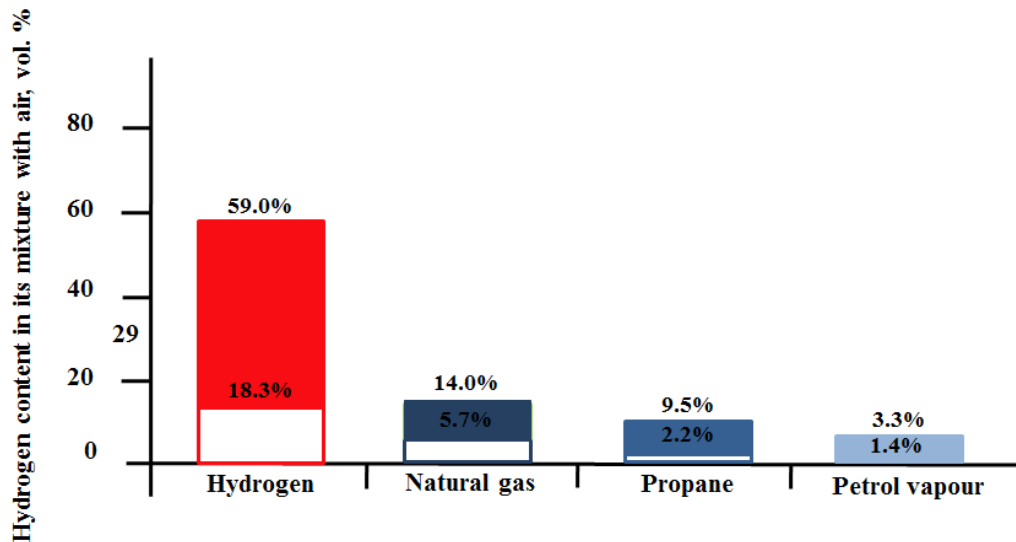


Figura 5. Range di detonabilità per l'idrogeno e altri combustibili comuni. Dati pubblicati in [6] - *natural gas*: gas naturale; *propane*: propano; *petrol vapour*: vapori di benzina.

Il range di detonabilità menzionato nel report tecnico [6] è compreso tra 18 e 59 vol. % di idrogeno nell'aria. Questo intervallo è più stretto e all'interno dell'intervallo di infiammabilità di 4-75 vol. %. L'intervallo di detonazione di 13-70 vol. % è riportato per miscele idrogeno-aria in un tubo di 43 cm di diametro [23]. Un limite inferiore di detonabilità del 12,5% in volume è stato osservato nella prova di detonazione su larga scala nella struttura russa RUT [3]. Il più ampio range di detonabilità dell'idrogeno nell'aria 11-59 vol. % è raccomandato da Alcock et al. [13].

5. Confronto dell'idrogeno con altri combustibili

L'idrogeno non è più o meno pericoloso di qualsiasi altro carburante convenzionale. L'idrogeno è un carburante diverso dagli altri. Ha un insieme unico di caratteristiche che differiscono da altri combustibili noti. Dalle nozioni discusse in questa lezione segue che i rilasci di idrogeno supportano la combustione a dei flussi molto inferiori rispetto alle fuoriuscite di altri combustibili [27]. Le fiamme dell'idrogeno sono le più tenui rispetto ad altri combustibili e i suoi limiti di *blow-off* (estinzione della fiamma ad alta velocità in assenza di *lift-off*) per portata in massa sono superiori a quelli del metano e del propano. Le fiamme dell'idrogeno causano una corrosione molto più rapida rispetto alle fiamme del metano quando impattano campioni di alluminio, acciaio inossidabile e fibre di carburo di silicio [31]. La portata volumetrica dell'idrogeno attraverso lo stesso sistema di rilascio, alla stessa pressione di alimentazione, è

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

risultata significativamente superiore a quella del metano e del propano [36]. L'idrogeno ha i valori più bassi di massa molecolare, densità e viscosità. La conduttività termica dell'idrogeno è significativamente superiore a quella di altri gas. Il coefficiente di diffusione nell'aria è il più alto fra tutti i gas. Le conseguenze indesiderate dei rilasci di idrogeno all'aperto o in spazi parzialmente confinati (senza accumulo di idrogeno), sono drasticamente ridotte dalla sua galleggiabilità, suo punto di forza di sicurezza. L'idrogeno si disperderà velocemente dalla scena dell'incidente e si miscelerà con l'aria a un livello di concentrazione sicuro, cioè al di sotto del LFL (4 vol. % nell'aria).

L'idrogeno ha il potere calorifico più alto per unità di massa e il più basso per unità di volume. Per fornire una percorrenza di guida competitiva, l'idrogeno deve essere immagazzinato come gas sotto pressione o deve essere liquefatto. Questo ha delle ovvie implicazioni per la sicurezza. Il riepilogo dei principali parametri fisici è presentato nella [Tabella 8](#).

L'LFL dell'idrogeno è alto rispetto alla maggior parte degli idrocarburi. La concentrazione quasi stechiometrica dell'idrogeno nell'aria (29,5 vol. %), è molto più alta di quella degli idrocarburi (di solito solo qualche punto percentuale). Al LFL il fabbisogno energetico di accensione dell'idrogeno è simile a quello del metano e sorgenti di innesco deboli come scintille di apparecchiature elettriche, scintille elettrostatiche o scintille da urto in genere producono più energia di quella necessaria per accendere queste miscele infiammabili [37].

Tabella 2. Proprietà dell'idrogeno confrontate con altri combustibili [7].

	Idrogeno	Gas Naturale	Benzina
Colore	No	No	Si
Tossicità	Nessuna	In parte	Alta
Odore	Inodore	Mercaptani	Si
Galleggiabilità rispetto all'aria	14 volte più leggero	2 volte più leggero	3,75 volte più pesante
Energia per unità di massa	2,8 volte più della benzina	1,2 volte più della benzina	43 MJ/kg
Energia per unità di volume	4 volte meno della benzina	1,5 volte meno della benzina	120 MJ/gallone

Un confronto tra i principali indici di infiammabilità ed esplosione per l'idrogeno e altri combustibili è presentato nella [Tabella 3](#).

Tabella 3. Confronto degli indici di infiammabilità ed esplosività per l'idrogeno e altri combustibili [6, 7].

	Idrogeno	Gas naturale	Vapori di benzina
Limiti di infiammabilità in aria (LFL-UFL), vol. %	4,1-75	5,3-15	0,8-8,1
Limiti di detonabilità in aria (LDL-UDL), vol. %	18,3-59	5,7-14	1,4-3,3
Concentrazione stechiometrica in aria, vol. %	29,59	9	2
Temperatura di fiamma (°C)	2130	1961	1977

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

La velocità di combustione laminare della miscela stechiometrica idrogeno-aria di circa 2 m/s è di gran lunga maggiore rispetto alla maggior parte degli idrocarburi, le cui velocità sono nell'intervallo 0,30-0,45 m/s. L'idrogeno è più propenso alla transizione da deflagrazione a detonazione (DDT) rispetto alla maggior parte degli altri gas infiammabili [3].

Rispetto ad altri combustibili l'idrogeno è il più soggetto all'accensione spontanea durante improvvisi rilasci nell'aria per il cosiddetto meccanismo di diffusione, quando l'aria ad alta temperatura, riscaldata dallo shock, si mescola con l'idrogeno freddo sulla superficie di contatto tra questi due gas e una reazione chimica può essere avviata al raggiungimento di condizioni critiche. Infatti, improvvisi rilasci di idrogeno in una tubazione piena d'aria, dopo la rottura di un disco di sicurezza, possono accendersi spontaneamente ad una pressione di circa 2 MPa [37]. D'altra parte, la temperatura di auto-ignizione standard dell'idrogeno nell'aria è superiore a 520 °C, che è superiore a quella degli idrocarburi. È interessante notare che la temperatura di accensione da getto d'aria calda è inferiore per l'idrogeno rispetto a tutti gli idrocarburi, diminuendo ulteriormente con l'aumento del diametro del getto [37].

Il numero di ottano (cioè dell'idrocarburo) viene utilizzata come standard per misurare la resistenza alla detonazione nei motori a combustione interna e viene assegnata una valutazione relativa di ottano di 100. I combustibili con un numero di ottano superiore a 100 hanno una resistenza all'auto-ignizione maggiore dell'ottano stesso. L'idrogeno ha un numero di ottano molto alto, cioè 130+ (combustione povera) rispetto ad altri combustibili: metano (125), propano (105), benzina (87), diesel (30). Il numero di ottano non ha rilevanza per l'uso dell'idrogeno con le celle a combustibile [1]. La distanza di spegnimento (*quenching distance*, ovvero il diametro minimo del tubo attraverso il quale una fiamma premiscelata può propagarsi) per idrogeno, metano e propano è rispettivamente di 0,51 mm, 2,3 mm e 1,78 mm [26]. Pertanto, l'idrogeno ha la distanza di spegnimento più bassa [3].

Gli incendi di idrogeno normalmente non si estinguono fino a quando l'erogazione di idrogeno non è stata interrotta a causa del pericolo di riaccensione ed "esplosione". Creitz [38] ha pubblicato risultati sull'estinzione delle fiamme a diffusione su un bruciatore posto in un rivestimento di Pyrex per sei diversi combustibili. La differenza di efficacia estinguente di un inibitore introdotto sui due lati della zona di reazione delle fiamme a diffusione è stata misurata in funzione della concentrazione di ossigeno nella miscela ossigeno-azoto fornita alle fiamme. Il confronto delle caratteristiche di estinzione di azoto (N₂), bromuro di metile (CH₃Br), bromuro di trifluorometile (CF₃Br) per vari combustibili che bruciano in aria è mostrato nella Tabella 4 (in percentuale in volume).

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

Tabella 4. Confronto delle caratteristiche di estinzione di azoto, bromuro di metile e bromuro di trifluorometile [38].

Combustibile	Percentuale di inibitore nell'aria o combustibile all'estinzione di fiamma						Efficienza relativa all'idrogeno			
	Aggiunto all'aria			Aggiunto al combustibile			Aggiunto all'aria		Aggiunto al combustibile	
	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br
Idrogeno	94,1	11,7	17,7	52,4	58,1	52,6	8,0	5,3	0,9	1,0
Metano	83,1	2,5	1,5	51,0	28,1	22,9	33,2	55,4	1,8	2,2
Etano	85,6	4,0	3,0	57,3	36,6	35,1	21,4	28,5	1,6	1,6
Propano	83,7	3,1	2,7	58,3	34,0	37,6	27,0	31,0	1,7	1,6
Butano	83,7	2,8	2,4	56,8	40,0	37,9	29,9	34,9	1,4	1,5
Monossido di Carbonio	90,0	7,2	0,8	42,8	19,9	-	12,5	112	2,2	-

Si è riscontrato che quando l'inibitore veniva aggiunto al combustibile, la percentuale in volume richiesta per l'estinzione era molto maggiore rispetto a quando veniva aggiunto al lato ossigeno della zona di reazione, con la sola eccezione delle fiamme di CO inibite dal trifluorometil bromuro. Questo risultato di Creitz [38] può essere spiegato dalla legge del trascinamento, che afferma che una portata in massa del combustibile trascinato in un "pennacchio" di gas circostante cresce con la distanza dalla sorgente e con il flusso della quantità di moto del pennacchio. La quantità di aria trascinata nel fuoco all'altezza della fiamma è di circa due ordini di grandezza maggiore della quantità di combustibile rilasciato [3]. Sopra concentrazioni di ossigeno dell'ordine del 25% in volume, il bromuro di metile era completamente inefficace quando aggiunto al lato ossigeno della zona di reazione, e al di sopra di circa il 32% di ossigeno era inefficace quando aggiunto al combustibile, poiché a questa concentrazione di ossigeno brucia senza carburante aggiuntivo.

L'estinzione di una fiamma a diffusione può essere influenzata da una serie di fattori, tra cui la velocità con cui il combustibile viene fornito al bruciatore e la velocità dell'aria secondaria oltre la fiamma [38]. Quest'ultimo effetto è risultato importante a portate piuttosto basse o molto alte. Quando la velocità di alimentazione del combustibile era troppo bassa, per una data dimensione del bruciatore, la fiamma non bruciava, e viceversa, quando la velocità era troppo alta, si verificava il sollevamento e la fiamma tendeva a fluttuare e ad estinguersi. Quest'ultima osservazione di Creitz [38] potrebbe essere dovuta all'effetto schermante del rivestimento in Pyrex che limita il trascinamento dell'ossidante alla fiamma. Questa particolare condizione di prova limita l'importanza delle conclusioni di tali esperimenti [3].

Nel test effettuato da Creitz [38] le condizioni per l'estinzione dell'idrogeno sono le più difficili tra i combustibili testati e richiedono più inibitori. Il bromuro di metile è più efficiente per estinguere la fiamma a diffusione di idrogeno nell'aria rispetto al bromuro di metile. Il lavoro di Creitz [38] può essere considerato come uno studio comparativo sull'efficienza di estinzione

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

di inibitori selezionati per diversi combustibili piuttosto che una raccomandazione quantitativa sulle concentrazioni di inibitori per l'estinzione delle fiamme reali, in particolare le fiamme turbolente non premiscelate, che sono caratteristiche delle tecnologie dell'idrogeno [3].

Bibliografia

1. Rigas, F and Amyotte, P (2013). Hydrogen safety. Boca Raton: CRC press. Taylor and Francis Group.
2. Rigas, F and Amyotte, P (2013). Myths and facts about hydrogen hazards. Chemical Engineering Transactions. Vol. 31.
3. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
4. BRHS, Biennial Report on Hydrogen Safety (2009). The European network of excellence "Safety of hydrogen as an energy carrier" (NoE HySafe). Available from: www.hysafe.org [accessed on 06.11.20].
5. NASA (1997). Safety standard for hydrogen and hydrogen systems. Guidelines for hydrogen system design, materials selection, operations, storage, and transportation. Technical report NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Available from: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> was cancelled on July 25 2005 [accessed 06.11.20].
6. ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
7. US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.1.20].
8. AIAA standard G-095-2004 (2004). Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, USA.
9. Health and Safety Executive (1975). The Flixborough disaster: report of the court of inquiry, HMSO, ISBN 0113610750, 1975.
10. Buncefield Investigation (2010). The Buncefield major incident investigation board. Available from: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [Accessed 06.11.20].
11. Lind, CD (1975). What causes unconfined vapour cloud explosions? *Loss Prevention*, 9. pp. 101–105.
12. McCarty, RD, Hord, J, and Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, February 1981.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

13. Alcock, JL, Shirvill, LC and Cracknell, RF (2001). Comparison of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable report of European FP5 project EIHP2, May 2001. Available from: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S..pdf [accessed on 06.11.20].
14. Baratov, AN, Korolchenko, AY and Kravchuk, GN (Eds.) (1990). Fire and explosion hazards of substances and materials. Moscow: Khimia. 496 p., ISBN 5-7245-0603-3 part 1, ISBN 5-7245-0408-1 part 2 (in Russian).
15. Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M and Kuldeep, P (2011). Measurements of effective diffusion coefficients of helium and hydrogen through gypsum. Proceedings of the Fourth International Conference on Hydrogen Safety, paper ID 144, 12-14 September 2011, San Francisco, USA.
16. Walker, G (1983). Cryocoolers, Part 1: Fundamentals. New York: Plenum Press.
17. Coward, HF and Jones, GW (1952). Limits of flammability of gases and vapors, Bulletin 503, Bureau of Mines, p. 155.
18. Schroeder, V and Holtappels, K (2005). Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures. 1st International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy.
19. Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: Effect of humidity and spark duration. *Journal of Electrostatics*, 65. pp. 87-93.
20. Zuetzel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Hydrogen as a Future Energy Carrier, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Germany, Chap. 4, p. 90-93.
21. Zabetakis, MG and Burgess, DS (1961). Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen. Bureau of Mines Report of Investigation RI 5707, US Department of Interior.
22. Hord, J (1978). Is hydrogen a safe fuel? *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, p. 157.
23. Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R and Lee, JHS (1986). Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures. *Progress in Astronautics Aeronautics*. Vol. 106, pp. 205–219.
24. Van Dolah, RW, et al. (1963). Review of Fire and Explosion Hazards of Flight Vehicle Combustibles. BM-IC-8137, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.
25. Wionsky, SG (1972). Predicting Flammable Material Classifications. *Chemical Engineering*, 79 (26). pp. 81-86.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

26. Kanury, AM (1975). Introduction to combustion phenomena: (for fire, incineration, pollution and energy applications). New York; London: Gordon and Breach.
27. Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB and Axelbaum, RL (2009). Limits for hydrogen leaks that can support stable flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. pp. 5174-5182.
28. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, January, 2009.
29. Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH and Axelbaum, RL (2010). Extremely weak hydrogen flames, *Combustion and Flame*. Vol. 157, pp. 2209-2210.
30. Cheng, TS, Chao, Y-C, Wu, C-Y, Li, Y-H, Nakamura, Y, Lee, K-Y et al. (2005). Experimental and numerical investigation of microscale hydrogen diffusion flames. *Proceedings of Combustion Institute*, 30, pp. 2489-2497.
31. Sunderland, PB (2010). Hydrogen microflame hazards, Proceedings of the 8th International Short Course and Advanced Research Workshop in the series "Progress in Hydrogen Safety", Hydrogen and Fuel Cell Early Market Applications, 11 - 15 October 2010, University of Ulster, Belfast.
32. Kalghatgi, GT (1981). Blow-out stability of gaseous jet diffusion flames. Part I: in still air. *Combustion Science and Technology*, 26(5), pp. 233-239.
33. Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B and Zinn, BT (2002). Characteristics of microscale diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 933-938.
34. Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY and Chao, YC (2006). Characteristics of microjet methane diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 10, pp. 861-881.
35. Lee, ID, Smith, OI and Karagozian, AR (2003) Hydrogen and helium leak rates from micromachined orifices. *AIAA Journal*, vol. 41, pp. 457-463.
36. Swain, MR and Swain, MN (1992). A comparison of H₂, CH₄, and C₃H₈ fuel leakage in residential settings. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 17, pp. 807-815.
37. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY and Homer, CJ (2007). Spontaneous ignition of pressurized releases of hydrogen and natural gas into air. *Combustion Science and Technology*. Vol. 179, pp. 663-694.
38. Creitz, EC (1961). Inhibition of diffusion flames by methyl bromide and trifluoromethyl-bromide applied to the fuel and oxygen sides of the reaction zone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Vol. 65A, pp. 389-396.