



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 2

Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

LIVELLO IV

Specialista

Le informazioni contenute in questa lezione sono rivolte al livello **Specialista**.

La lezione fa parte del materiale didattico per i livelli I – IV: Vigile del Fuoco, Capo Squadra, Funzionario di Guardia e Specialista. La lezione di introduzione 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, radiazione di fiamma, spegnimento

Indice

Sommario	3
Keywords	3
1. Target audience.....	5
1.1 Descrizione del ruolo: Specialista	5
1.2 Livello di competenza: Specialista.....	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Specialista	5
2. Introduzione ed obiettivi	5
3. Le diverse forme dell'idrogeno	7
3.1 Idrogeno atomico e molecolare	7
3.2 Orto- e para- idrogeno	8
3.3 Idrogeno gassoso, liquefatto e <i>slush</i>	9
4. Proprietà fisiche dell'idrogeno	12
4.1 Il galleggiamento dell'idrogeno come un vantaggio per la sicurezza.....	12
4.2 Diffusività dell'idrogeno	14
4.3 Altre proprietà fisiche.....	15
4.4 Combustione dell'idrogeno: caratteristiche principali	16
4.5 Concentrazione stechiometrica dell'idrogeno	16
4.6 Calore di combustione e l'indice limite di ossigeno	17
4.7 Limiti di infiammabilità inferiore e superiore (LFL and UFL).....	17
4.8 Impatto di diversi fattori su LFL e UFL.....	18
4.9 Proprietà di innesco	23
4.10 Radiazione dalla fiamma	26
4.11 Limiti di detonabilità	29
4.12 Estinzione delle fiamme di idrogeno	30
4.13 Micro-fiamme.....	31
4.14 Spegnimento e limiti di <i>blow-off</i>	32
4.15 Perdite da giunzioni	36
5. Confronto dell'idrogeno con altri combustibili	37
Bibliografia	40

1. Target audience

Le informazioni contenute in questa lezione sono indirizzate al Livello di Specialista. La lezione è anche disponibile per il livello I: Vigile del Fuoco.

La descrizione del ruolo, livello di competenza e aspettative di apprendimento per lo Specialista sono descritte di seguito.

1.1 Descrizione del ruolo: Specialista

Gli specialisti assistono i funzionari di guardia con consigli e dirigendo e supervisionando le operazioni tecniche che implicano l'uso di conoscenze, abilità o attrezzature relative a rischi o attività di intervento specifici. Gli incidenti tipici coinvolgono materiali pericolosi, veicoli di trasporto, eventi climatici, cedimenti strutturali e di altri tipi di costruzioni, e la logistica di intervento alle emergenze.

1.2 Livello di competenza: Specialista

Una base scientifica, ingegneristica ed empirica nell'area disciplinare con competenze, estese dall'esperienza, per applicare tali informazioni, conoscenze in modo interpretato e utile per consentire al funzionario di guardia e agli altri vigili del fuoco sotto la direzione dello specialista di rispondere in modo efficace e sicuro alla situazione di emergenza.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Specialista

EQF 5 Conoscenza completa, specializzata, fattuale e teorica all'interno di un campo di lavoro o di studio e consapevolezza dei confini di tale conoscenza. Una gamma completa di abilità cognitive e pratiche necessarie per sviluppare soluzioni creative a problemi astratti. Esercizio di gestione e supervisione in contesti di lavoro o attività di studio in cui vi è un cambiamento imprevedibile; rivedere e sviluppare le prestazioni proprie e degli altri.

2. Introduzione ed 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 vigili del fuoco 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 vigili del fuoco 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 vigili del fuoco, 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 (approssimata da quattro cifre) [3]. Un atomo di idrogeno è costituito da un nucleo con un'unità di carica positiva (protone) e un elettrone. L'elettrone trasporta una carica negativa ed è solitamente descritto come occupante una “nuvola di probabilità”, che circonda il nucleo in qualche modo come un guscio sferico sfocato [3]. La dimensione del nucleo di idrogeno nel suo stato fondamentale è di 10^{-10} m (1 angstrom). Il raggio dell'orbita dell'elettrone, che definisce la dimensione dell'atomo, è circa 100.000 volte più grande del raggio del nucleo. Le cariche del protone e dell'elettrone di ciascun atomo di idrogeno si annullano a vicenda, quindi l'atomo di idrogeno è elettricamente neutro [3].

La massa di un atomo di idrogeno è concentrata nel suo nucleo. In effetti, il protone è oltre 1.800 volte più pesante dell'elettrone. Nel nucleo può essere presente anche un neutrone, che ha quasi la stessa massa del protone e non porta alcuna carica. A seconda del numero di neutroni nel nucleo, l'idrogeno può avere tre isotopi: prozio ^1_1H (solo un protone nel nucleo), deuterio ^2_1H (un protone e un neutrone nel nucleo) e trizio ^3_1H (un protone e due neutroni nel nucleo)

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

con massa atomica rispettivamente 1, 2 e 3 (approssimata di una cifra). L'isotopo più abbondante (oltre il 99,985%) è il prozio; il deuterio si trova in natura in circa lo 0,015%; e il trizio appare in natura in piccole quantità, ma può essere prodotto artificialmente da varie reazioni nucleari. Il trizio è instabile e radioattivo (genera raggi β , cioè elettroni in rapido movimento come risultato della conversione del neutrone in un protone, 12,3 anni di emivita di decadimento) [3].

In condizioni normali l'idrogeno è un gas formato da molecole biatomiche (cioè composte da due atomi di idrogeno) di formula H_2 (massa molecolare 2,016 g/mol). Due atomi di idrogeno formano un unico legame covalente. A causa della disposizione atomica dell'idrogeno, un singolo elettrone, in orbita attorno a un nucleo, è altamente reattivo. Per questo motivo, gli atomi di idrogeno possono facilmente combinarsi in coppie [3]. L'idrogeno è l'elemento più leggero e più abbondante nell'universo e rappresenta il 75% (per massa) o il 90% (per volume) di tutta la materia [4]. L'idrogeno praticamente non esiste come elemento libero nell'atmosfera terrestre (meno di 1 ppm in volume). È presente allo stato libero nel sole e nelle stelle.

3.2 Orto- e para- idrogeno

La molecola di idrogeno esiste in due forme distinte dalla rotazione relativa dello spin nucleare dei singoli atomi nella molecola. Le molecole con spin orientati nella stessa direzione (paralleli) sono dette *orto-idrogeno*; e quelli con spin in senso opposto (antiparalleli), *para-idrogeno* [5]. La chimica dell'idrogeno, ed in particolare la chimica della combustione, è leggermente alterata dalle diverse forme atomiche e molecolari.

La miscela in equilibrio di orto- e para-idrogeno a qualsiasi temperatura è indicata come idrogeno di equilibrio. La miscela di equilibrio orto-para-idrogeno con un contenuto del 75% di orto-idrogeno e del 25% di para-idrogeno a temperatura ambiente è chiamata *idrogeno normale*. A temperature più basse, l'equilibrio favorisce l'esistenza del para-idrogeno meno energetico (l'idrogeno liquido a 20 K è composto dal 99,8% di para-idrogeno). La conversione da orto- a para-idrogeno è accompagnata da un rilascio di calore: 703 kJ/kg a 20 K per la conversione da orto- a para-idrogeno, o 527 kJ/kg per la conversione da normale a para-idrogeno [5]. Questa caratteristica dell'idrogeno sostiene uno stoccaggio intrinsecamente più sicuro dell'idrogeno in forma crio-compressa piuttosto che liquefatta nelle applicazioni automobilistiche a causa della riduzione essenziale, se non della completa esclusione, del fenomeno di evaporazione dell'idrogeno, chiamato *boil-off* (i vapori creati a causa dell'apporto di calore ambientale) nella guida normale di tutti i giorni. Infatti, a causa della conversione del para- in orto-idrogeno durante il "consumo" di calore esterno, il rilascio di idrogeno dal serbatoio di accumulo a seguito del fenomeno del "*boil-off*" è praticamente escluso per lo stoccaggio crio-compresso con evidenti implicazioni per la sicurezza [3].

Il processo di liquefazione dell'idrogeno include la rimozione dell'energia rilasciata dalla conversione dello stato orto-para. Il calore di conversione è 703 kJ/kg. Questo è 1,5 volte il calore di vaporizzazione [6]. La liquefazione è un processo esotermico molto lento che può

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

richiedere diversi giorni per essere completato, a meno che non venga accelerato con l'uso di un catalizzatore paramagnetico.

3.3 Idrogeno gassoso, liquefatto e *slush*

A temperatura e pressione standard (STP¹) 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, 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 (NTP²), 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

¹ Temperatura e Pressione Standard (STP): 273.15 K (0°C) e 101,325 Pa.

² Temperatura e Pressione Normale (NTP): 293.15 K (20°C) e 101,325 Pa.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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 (*melting*) 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].

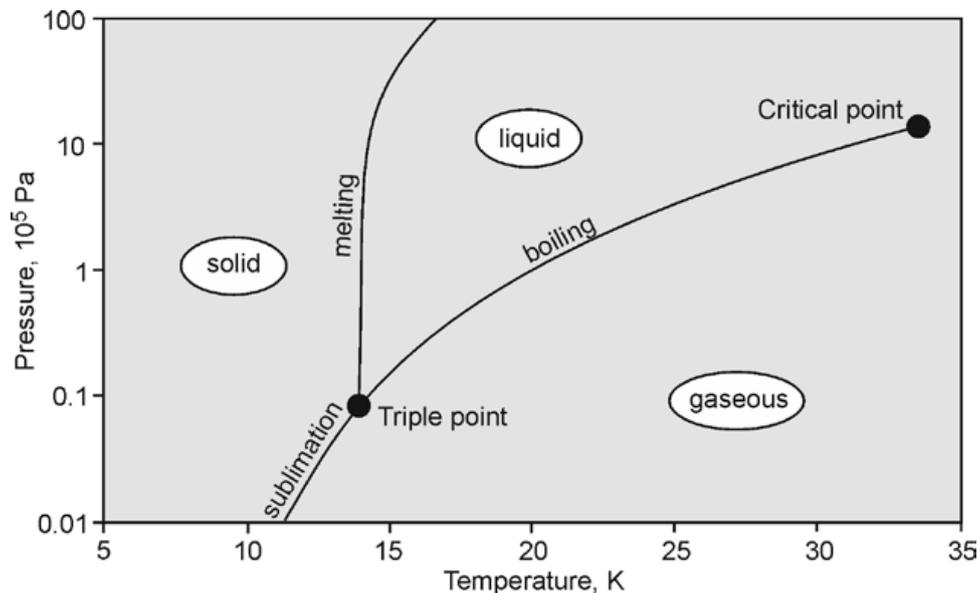


Figura 1. Diagramma di fase dell'idrogeno [3]. *Triple point*: punto triplo; *critical point*: punto critico.

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.

Il *punto triplo* (cioè la temperatura di 13,8 K e la pressione di 7,2 kPa) è la condizione in cui tutte e tre le fasi coesistono. La pressione di vapore dell'idrogeno *slush* può arrivare a 7,04 kPa [5] e durante le operazioni devono essere prese misure di sicurezza adeguate a evitare l'ingresso d'aria nel sistema che potrebbe creare una miscela infiammabile [3]. La dispersione di calore nel sistema di idrogeno *slush* senza la presenza di volume libero richiede l'aggiunta continua di frazione solida di idrogeno *slush* e la rimozione di LH₂ perché la frazione di *slush* si espande mentre si degrada. Significativi aumenti di volume possono verificarsi quando la fase solida dell'idrogeno *slush* si scioglie [8].

La temperatura più alta, alla quale i vapori di idrogeno possono essere liquefatti, è la temperatura critica di 33,145 K (*punto critico* sul diagramma di fase). La pressione critica

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

corrispondente è 1,3 MPa (la densità al punto critico è 31,263 kg/m³). Al di sopra della temperatura critica è impossibile condensare l'idrogeno in un liquido semplicemente aumentando la pressione (cioè per compressione). Al di sopra di questo punto si può ottenere solo gas crio-compresso perché le molecole di idrogeno hanno troppa energia per far sì che le forze intermolecolari le tengano insieme come un liquido [3].

Il punto di ebollizione normale (NBP, alla pressione assoluta di 101,325 kPa) dell'idrogeno è 20,3 K. Il punto di fusione normale è 14,1 K (a 101,325 kPa). Tra tutte le sostanze l'idrogeno ha il secondo punto di ebollizione e di fusione più basso (solo l'elio ha valori più bassi: temperatura di ebollizione di 4,2 K e temperatura di fusione di 0,95 K). Tutte queste temperature sono estremamente basse e al di sotto del punto di congelamento dell'aria. Vale la pena ricordare che alla temperatura dello zero assoluto di 0 K (-273,15 °C), che è la temperatura più bassa dell'universo, tutto il movimento molecolare si interrompe [3]. A causa di tali basse temperature, gli sfiati e le valvole sui serbatoi di stoccaggio dell'LH₂ possono essere bloccati dagli accumuli di ghiaccio formati dall'umidità contenuta nell'aria. La pressione eccessiva può quindi rompere il contenitore e rilasciare idrogeno.

L'evaporazione continua di LH₂ in un recipiente genera GH₂, che deve essere sfiato in un luogo sicuro o temporaneamente confinato in sicurezza. Quando l'idrogeno gassoso viene riscaldato dal NBP (punto di ebollizione normale) al NTP (temperatura e pressione normali), il suo volume aumenta. Per i serbatoi di stoccaggio con un volume fisso, il cambiamento di fase LH₂→GH₂ e l'aumento della temperatura associato (da NBP a NTP) risulteranno in un aumento della pressione da 0,1 MPa a 177 MPa [6]. Ciò può portare a una sovrappressurizzazione del recipiente o alla penetrazione dell'idrogeno liquido nelle linee di trasferimento e di sfiato (dovrebbe essere tenuto conto durante la progettazione dei serbatoi di stoccaggio). Ecco perché le valvole di sicurezza devono essere installate sui serbatoi di stoccaggio.

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

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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].

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

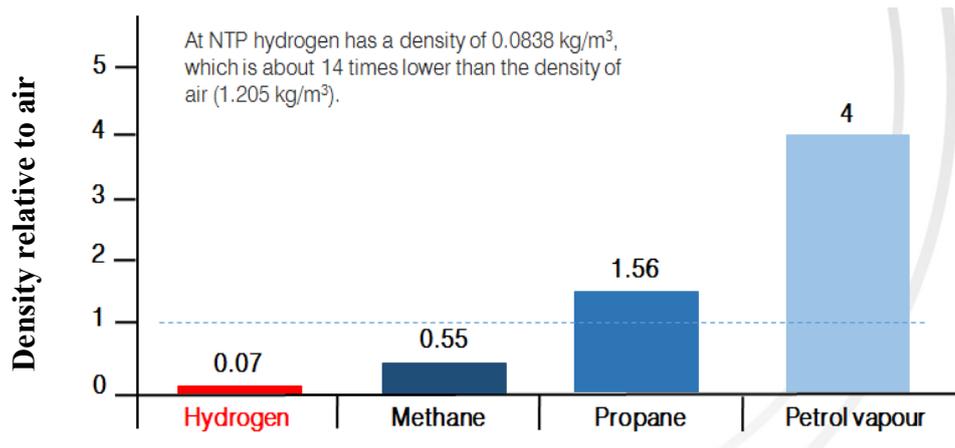


Figura 2. Densità relative all'aria per l'idrogeno e altri combustibili comuni - *methane*: metano; *propane*: propano; *petrol vapour*: vapori di benzina.

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]. La galleggiabilità fornisce una diluizione relativamente veloce dell'idrogeno rilasciato nell'aria circostante al di sotto del livello di infiammabilità inferiore. In ambienti non confinati solo una piccola frazione dell'idrogeno rilasciato sarebbe in grado di deflagrare. La *deflagrazione* è un termine per descrivere la combustione subsonica che si propaga attraverso il trasferimento di calore; il materiale che brucia caldo riscalda lo strato successivo di materiale freddo e lo accende. In effetti, una nube di idrogeno-aria che si sviluppa dal rilascio involontario in seguito alla rottura di un serbatoio di stoccaggio o di una condotta libera solo una piccola frazione della sua energia termica in caso di deflagrazione, che è nell'intervallo 0,1-10% e nella maggior parte dei casi inferiore all'1% dell'energia totale dell'idrogeno rilasciato [4, 11]. Ciò rende le considerazioni sulla sicurezza di un incidente con un grande inventario di idrogeno all'aperto abbastanza diverse da quelle per altri gas infiammabili con conseguenze spesso minime o del tutto assenti. L'elevata galleggiabilità dell'idrogeno influisce sulla sua dispersione notevolmente più della sua elevata diffusività [3].

Tuttavia, dovremmo prestare attenzione nell'applicare le osservazioni sulla galleggiabilità dell'idrogeno gassoso ai rilasci di vapori di idrogeno a temperature criogeniche [3]. Il vapore

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

di idrogeno saturo è più pesante dell'aria e rimarrà vicino al suolo fino a quando la temperatura non aumenta [8]. Solitamente la condensazione dell'umidità atmosferica aggiungerà anche acqua alla nube della miscela, rendendola in primo luogo visibile, e in secondo luogo aumentando ulteriormente la massa molecolare della miscela [3]. Le velocità di galleggiamento sono correlate alla differenza di densità dell'aria e dell'idrogeno; pertanto, i gas di idrogeno freddi e densi prodotti dalle fuoriuscite di LH₂ non si innalzeranno. La velocità di galleggiamento dell'idrogeno nell'aria NTP varia da 1,2 a 9 m/s [12].

4.2 Diffusività dell'idrogeno

La diffusività dell'idrogeno è maggiore rispetto ad altri combustibili a causa delle piccole dimensioni delle sue molecole (Figura 3). I dati dalla letteratura sul coefficiente di diffusione dell'idrogeno nell'aria variano da $6,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [13] a $6,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [14].

La diffusività dell'idrogeno è maggiore di quella dell'elio e circa 3 volte quella dell'azoto nell'aria a condizioni ambiente. Il GH₂ si diffonde facilmente anche attraverso i solidi. Ad esempio, il coefficiente di diffusione efficace dell'idrogeno attraverso i pannelli di gesso è $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ a temperatura ambiente [3]. I coefficienti di diffusione efficaci dell'elio e dell'idrogeno attraverso i pannelli di gesso sono stati misurati da Yang et al. [15]. I coefficienti di diffusione medi stimati risultano essere $D_e = 1,3-1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ per l'elio ($3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ per il pannello in gesso verniciato) e $D_e = 1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ per idrogeno a temperatura ambiente 22 °C. Gli autori hanno sottolineato che poiché l'interno della maggior parte dei garage negli Stati Uniti ha ampie superfici ricoperte da pannelli di gesso insieme al fatto che l'idrogeno può diffondersi facilmente attraverso i pannelli di gesso, questo processo di diffusione non deve essere trascurato nella valutazione del rischio di rilascio accidentale di idrogeno in un garage o ambienti chiusi rivestiti con pannelli di gesso [3].

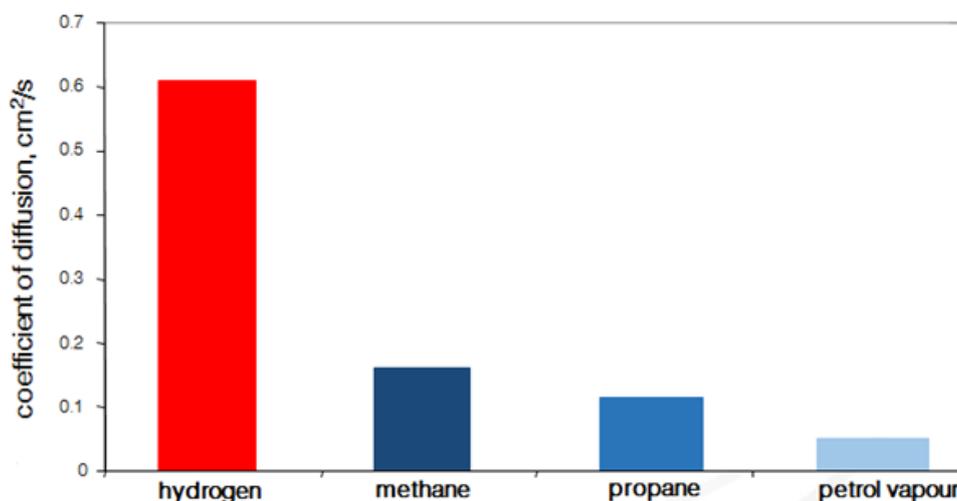


Figura 3. Coefficienti di diffusione per l'idrogeno e altri combustibili comuni - *methane*: metano; *propane*: propano; *petrol vapour*: vapori di benzina.

4.3 Altre proprietà fisiche

La bassa viscosità dell'idrogeno e le piccole dimensioni della molecola spiegano una portata relativamente alta se il gas fuoriesce attraverso raccordi, guarnizioni, materiali porosi, ecc. Questo effetto negativo è, in una certa misura, compensato dalla bassa densità di energia (volumetrica) dell'idrogeno rispetto ad es. al gas metano o altri idrocarburi. La viscosità (in μPoise) del GH_2 : 89,48 (NTP) e 11,28 (NBP), mentre la viscosità dell' LH_2 a NBP è 132,0 [4].

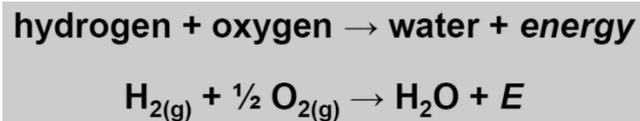
La capacità termica dell'idrogeno è simile a quella di altri gas biatomici nonostante la sua bassa massa molecolare [6]. Il calore specifico di GH_2 a pressione costante c_p (in kJ/kg/K): 14,85 (NTP), 14,304 (STP), 12,15 (NBP). Il calore specifico di LH_2 al punto di ebollizione è 9,66 kJ/kg/K [4]. Il calore specifico a pressione costante del para-idrogeno liquido è $c_p=9,688$ kJ/kg/K . Questo è più del doppio di quello dell'acqua liquida e 5 volte maggiore di quello dell'ossigeno liquido al suo NBP. La costante del gas idrogeno è 4,1243 kJ/kg/K (cioè la costante universale dei gas divisa per il peso molecolare). Il rapporto dei calori specifici (γ) dell'idrogeno a NTP è 1,39 e alle condizioni STP (temperatura e pressione standard) γ è 1,405 [3].

La conducibilità termica dell'idrogeno è significativamente superiore a quella di altri gas: per il GH_2 è 0,187 W/m/K (NTP), 0,01694 W/m/K (NBP); per l' LH_2 : 0,09892 W/m/K (NBP). La velocità del suono nell'idrogeno gassoso è di 1.294 m/s a NTP e 355 m/s a NBP [3]. La velocità del suono nell'idrogeno liquido è 1.093 m/s (punto di ebollizione). La velocità del suono nella miscela stechiometrica idrogeno-aria è di 404 m/s [4].

Il processo Joule-Thompson (J-T) o il processo di strozzatura (*throttling process*) si riferisce a un cambiamento di temperatura di un gas reale quando viene forzato attraverso una valvola o un tappo poroso mentre viene mantenuto ben isolato in modo che non vi sia scambio di calore con l'ambiente circostante. La maggior parte dei gas, quando espansa da alta a bassa pressione attraverso un tappo poroso, una piccola apertura o un ugello, di solito viene raffreddata a causa della cosiddetta espansione isoentalpica [1]. Tuttavia, la temperatura dell'idrogeno aumenta quando viene espanso a una temperatura e pressione oltre le condizioni di temperatura e pressione che definiscono la curva di inversione J-T per l'idrogeno [1]. La temperatura massima di inversione per l'idrogeno è 202 K (-71 °C) a una pressione assoluta di zero [16]. Di conseguenza, a qualsiasi temperatura e pressione superiori a questi valori, la temperatura dell'idrogeno aumenterà durante l'espansione. L'aumento di temperatura come risultato dell'espansione J-T non è normalmente sufficiente per essere la fonte di accensione di una miscela combustibile idrogeno/ossidante. Un esempio dell'entità dell'aumento di temperatura è che la temperatura dell'idrogeno inizialmente a 300 K aumenta a 346 K quando viene espansa da una pressione assoluta di 100 MPa a una pressione assoluta di 0,1 MPa. Un aumento della temperatura di 46 K non porta l'idrogeno alla sua temperatura di accensione a meno che non sia già vicino a quest'ultimo valore dopo la miscelazione con il gas circostante [8].

4.4 Combustione dell'idrogeno: caratteristiche principali

A temperatura normale l'idrogeno è una sostanza poco reattiva, a meno che non sia stata attivata in qualche modo, ad es. da un opportuno catalizzatore. La reazione dell'idrogeno con l'ossigeno per formare acqua a temperatura ambiente è straordinariamente lenta. Tuttavia, se la reazione è accelerata da un catalizzatore o da una scintilla, procede ad un ritmo elevato e con una violenza "esplosiva":



L'idrogeno molecolare si dissocia in atomi liberi ad alte temperature. L'idrogeno atomico è un potente agente riduttivo, anche a temperatura ambiente, ad es. quando si diffonde da una zona ad alta temperatura di un fronte di fiamma nella sua zona a bassa temperatura di preriscaldamento. Il calore rilasciato quando gli atomi di idrogeno si ricombinano alla molecola di idrogeno viene utilizzato ad esempio per ottenere temperature elevate nella saldatura a idrogeno atomico [3].

L'idrogeno brucia in un'atmosfera pulita con una fiamma invisibile. Ha una *temperatura adiabatica di fiamma* premiscelata leggermente superiore per una miscela stechiometrica in aria di 2.403 K rispetto ad altri combustibili [4]. Questa temperatura può essere motivo di gravi lesioni sulla scena di un incidente, specialmente in un ambiente di laboratorio pulito in cui la fiamma dell'idrogeno è praticamente invisibile. Tuttavia, la combustione dell'idrogeno e le correnti calde causeranno cambiamenti nell'ambiente circostante che possono essere utilizzati per rilevare la fiamma. Sebbene la fiamma di idrogeno non luminosa renda difficile il rilevamento visivo, c'è un forte effetto del calore e della turbolenza sull'atmosfera circostante e l'innalzamento del pennacchio di prodotti di combustione caldi. Questi cambiamenti sono chiamati la firma della fiamma [3].

4.5 Concentrazione stechiometrica dell'idrogeno

La miscela stechiometrica è una miscela in cui sia il carburante che l'ossidante sono completamente consumati (cioè la combustione completa) per formare il prodotto della combustione. Ad esempio, i due gas biatomici, idrogeno (H₂) e ossigeno (O₂) possono combinarsi per formare acqua come unico prodotto di una reazione esotermica tra di loro, come descritto dall'equazione (1):



Pertanto, la *miscela stechiometrica idrogeno-ossigeno* è composta da 66,66 vol. % di idrogeno e 33,33 vol. % di ossigeno. La *concentrazione stechiometrica dell'idrogeno nell'aria* (supponendo che l'aria sia composta dal 21% di ossigeno e dal 79% di azoto) è 29,59 vol. % con il contenuto d'aria pari a 70,41 vol. % come da equazione (2):

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza



Le *miscele povere* sono le miscele idrogeno-aria, in cui la concentrazione di idrogeno è inferiore al valore stechiometrico. Nelle *miscele ricche* la concentrazione di idrogeno è superiore a quella stechiometrica [3].

4.6 Calore di combustione e l'indice limite di ossigeno

Il potere calorifico inferiore (cioè il calore di combustione) dell'idrogeno è 241,7 kJ/mol e il potere calorifico superiore è 286,1 kJ/mol [4]. La differenza di circa il 16% è spiegata dal calore di condensazione del vapore acqueo e questo valore è maggiore rispetto ad altri gas. Questa energia verrà rilasciata durante la combustione o in una reazione di celle a combustibile tra idrogeno e comburente (aria o ossigeno). La **Tabella 1** confronta i valori del potere calorifico superiore e inferiore per diversi combustibili³.

Tabella 1. Valori del potere calorifico superiore e inferiore per l'idrogeno e altri combustibili.

	Idrogeno	Metano	Propano	Benzina
Potere calorifico superiore (25°C, 1 atm), kJ/kg	$1,4186 \times 10^5$	$5,553 \times 10^4$	$5,036 \times 10^4$	$4,75 \times 10^4$
Potere calorifico inferiore (25°C, 1 atm), kJ/kg	$1,1993 \times 10^5$	$5,002 \times 10^4$	$4,56 \times 10^4$	$4,45 \times 10^4$
Differenza tra il potere calorifico superiore e inferiore (25°C, 1 atm), kJ/kg	$2,193 \times 10^4$	$5,51 \times 10^3$	$4,76 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$

L'indice limite di ossigeno è la concentrazione minima di ossigeno che supporterà la propagazione della fiamma in una miscela di carburante, aria e azoto. La miscela di idrogeno, aria e azoto in condizioni NTP non propagherà la fiamma se contiene meno del 5 vol. % di ossigeno [5].

4.7 Limiti di infiammabilità inferiore e superiore (LFL and UFL)

L'*intervallo di infiammabilità* è l'intervallo di concentrazioni tra i limiti di infiammabilità inferiore e superiore. Il *limite di infiammabilità inferiore* (LFL) è la concentrazione più bassa e il *limite di infiammabilità superiore* (UFL) è la concentrazione più alta di una sostanza combustibile in un ossidante gassoso che propagherà una fiamma.

L'idrogeno si accende se il suo contenuto nell'aria è inferiore all'UFL e al di sopra dell'LFL e se è presente una fonte di accensione. L'intervallo di infiammabilità dell'idrogeno è significativamente più ampio rispetto ad altri idrocarburi sulla base dei dati in [3], ovvero da 4 a 75 vol. % in aria a NTP (**Figura 4**).

³ Per convertire il potere calorifico da kJ/mol a kJ/g dividi per il peso molecolare dell'idrogeno - 2 g/mol.

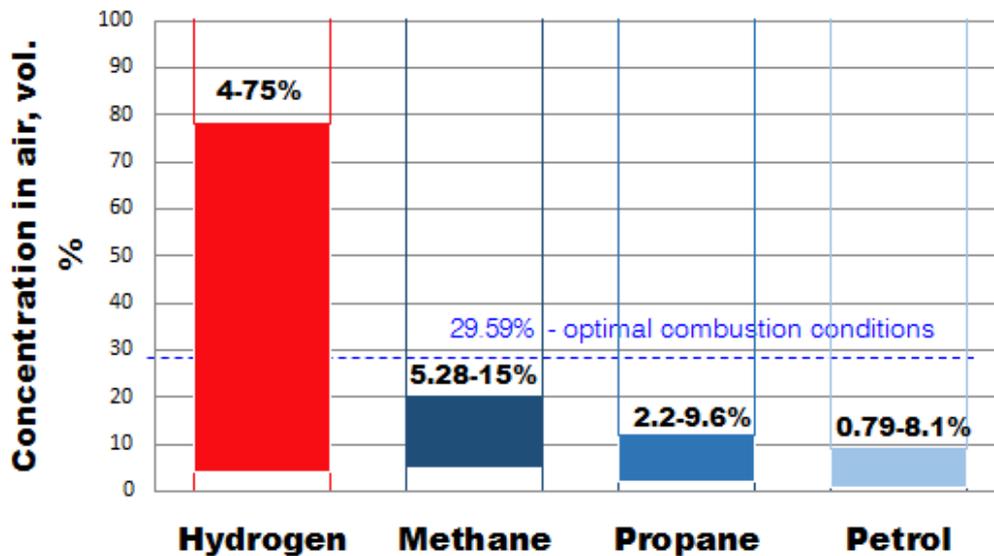


Figura 4. Limiti di infiammabilità per l'idrogeno e altri combustibili comuni - *methane*: metano; *propane*: propano; *petrol*: benzina. 29.59% - condizioni per una combustione ottimale.

4.8 Impatto di diversi fattori su LFL e UFL

L'intervallo di infiammabilità si espande linearmente all'aumentare della *temperatura* (Figura 5). L'LFL diminuisce di circa 2,5 vol. % (da 4 a 1,5 vol. %) con l'aumento della temperatura da 20°C a 400°C, mentre l'UFL aumenta in modo più significativo - di circa 12,5 vol. % a parità di variazione di temperatura della miscela.

Inoltre, i limiti di infiammabilità dell'idrogeno dipendono dalla *direzione di propagazione della fiamma*. Gli intervalli dei limiti di infiammabilità per le diverse direzioni di propagazione della fiamma a cui si fa riferimento in [17] sono presentati nella [Tabella 2](#). Ad esempio, in una miscela inizialmente quiescente un valore conservativo di LFL cambia da 3,9 vol. % per la propagazione verso l'alto, a 6 vol. % per fiamme a propagazione orizzontale, e fino a 8,5 vol. % per fiamme che si propagano verso il basso [3].

Tabella 2. Limiti di infiammabilità delle miscele idrogeno-aria per la propagazione (sferica) verso l'alto (*upward*), orizzontale (*horizontal*) e verso il basso (*downward*) in concentrazione di idrogeno in volume.

Upward propagation		Horizontal propagation		Downward propagation	
LFL	UFL	LFL	UFL	LFL	UFL
3.9-5.1%	67.9-75%	6.0-7.15%	65.7-71.4%	8.5-9.45%	68-74.5%

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

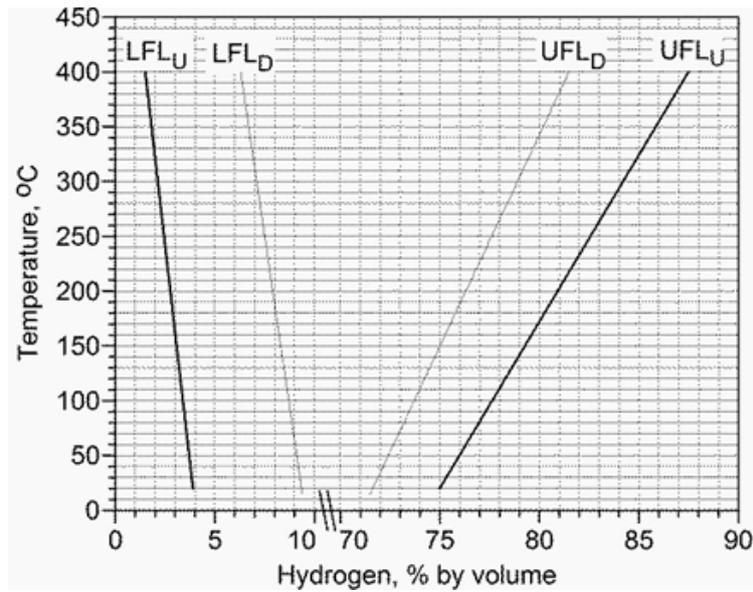


Figura 5. L'effetto della temperatura su LFL e UFL: linee spesse U - propagazione della fiamma verso l'alto (*upward flame propagation*); linee sottili D - propagazione della fiamma verso il basso (*downward flame propagation*) [3].

L'intervallo di infiammabilità dipende anche dalla *pressione* (Figura 6). LFL aumenta a 5,6 vol. % se la pressione sale da 0,1 a 5,0 MPa; e poi rimane costante fino alla pressione di 15 MPa. L'UFL cambia in modo non monotono. Diminuisce da 76,6 a 71 vol. % all'aumentare della pressione da 0,1 a 2,0 MPa; di seguito l'UFL aumenta da 71 a 73,8 vol. % con l'aumento di pressione da 2,0 a 5,0 MPa; e poi diminuisce ancora leggermente dal 73,8 al 72,8% con una pressione che sale da 5,0 a 15,0 MPa [18].

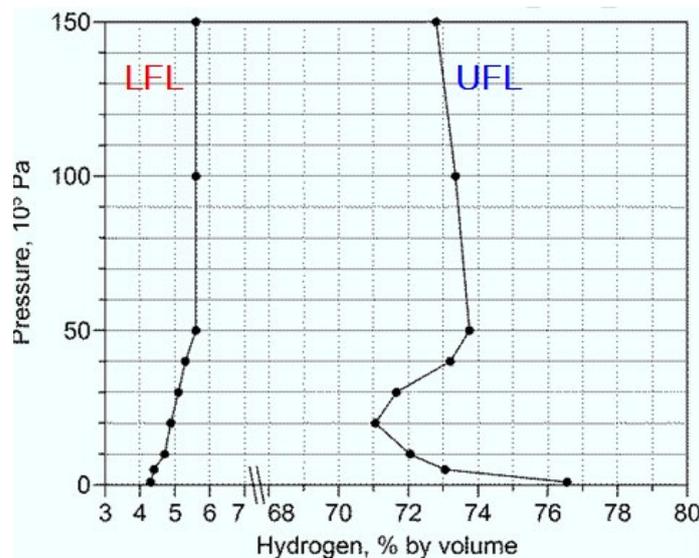


Figura 6. LFL e UFL della miscela idrogeno-aria in funzione della pressione [18].

Una miscela di idrogeno-ossidante può propagare una fiamma solo entro i limiti di infiammabilità, che sono essenzialmente i limiti della propagazione della fiamma premiscelata dalla posizione della fonte di innesco senza l'effetto di spegnimento del recipiente di prova

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

(tubo, recipiente, ecc.). I limiti di infiammabilità dipendono dall'*apparecchiatura e dalla norma applicata* per determinarli. La **Tabella 3** mostra la dispersione dei valori limite di infiammabilità (in vol. %) determinati da diversi apparati standard e procedure applicate [18]. DIN 51649 è una norma tedesca che utilizzava un tubo di vetro verticale (diametro interno 60 mm, altezza 300 mm) a pressione atmosferica con sorgente di innesco costituita da una scintilla ad alta tensione della durata di 0,5 s. Nella norma EN 1839 (T) è stato impiegato un tubo di vetro verticale (80 mm di diametro e 300 mm di altezza) con una scintilla ad alta tensione (0,2 s di durata) come fonte di innesco. La norma EN 1839 (B) utilizzava un recipiente d'acciaio sferico chiuso (*bomb*), 14 dm³ di volume, e la fonte di innesco è un filo di fusione. ASTM E 681 (USA) ha utilizzato un recipiente di vetro con un volume di 5 dm³, con una pressione che varia da 0,133 bar a quella atmosferica, e come sorgente di innesco una scintilla ad alto voltaggio della durata di 0,4 s [18].

Tabella 3. La dipendenza di LFL e UFL per miscele di idrogeno-aria a NTP dallo standard utilizzato.

Limit	DIN 51649	EN 1839 (T)	EN 1839 (B)	ASTM E 681
LFL	3.8%	3.6%	4.2%	3.75%
UFL	75.8%	76.6%	77.0%	75.1%

Coward e Jones hanno fornito la seguente descrizione delle fasi iniziali della propagazione della fiamma dopo l'innesco della miscela idrogeno-aria (4 vol.%). «È stato osservato un vortice di fiamme appena sopra lo spinterometro; si sollevò, si espanse per circa 40 cm, poi si spaccò e scomparve». La propagazione della fiamma verso l'alto a concentrazioni vicine all'LFL di 4 vol. % avviene sotto forma di una raccolta di piccole sfere di fuoco, che viaggiano costantemente verso la parte superiore del recipiente [17]. Per concentrazioni di idrogeno nell'intervallo 4,4-5,6 vol. % allo stesso modo un anello a vortice si è alzato di circa 40 cm, per poi spezzarsi in segmenti ciascuno suddiviso in sfere di fuoco che viaggiano verso l'alto [17]. C'è una miscela incombusta tra ciascuna di queste fiammelle. Una frazione crescente dell'idrogeno presente è stata bruciata all'aumentare della sua quantità. La miscela con 5,6 vol. % di idrogeno ha mostrato circa il 50% di combustione. Questa osservazione spiega perché la combustione di una miscela idrogeno-aria quiescente vicino a LFL di 4 vol. % in un recipiente chiuso può generare una sovrappressione trascurabile in senso pratico. Vale la pena notare che una miscela idrogeno-aria quiescente nell'intervallo di concentrazione 4-6% potrebbe bruciare praticamente senza sovrappressione per una serie di scenari, ad es. se innescata nella parte superiore del recipiente, poiché in tali condizioni non può propagare la fiamma in nessuna direzione e quindi non viene rilasciato calore accompagnato da un accumulo di pressione. Si prega di notare che questo è rilevante solo per le miscele inizialmente quiescenti.

Per i sistemi come gli elettrolizzatori o le celle a combustibile, gli incidenti possono portare alla formazione di una miscela idrogeno-ossigeno infiammabile ed è quindi importante che i vigili del fuoco conoscano il suo intervallo di infiammabilità. L'intervallo di infiammabilità per

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

le miscele idrogeno-ossigeno a NTP va da 4 a 95 vol. %. I limiti di infiammabilità delle miscele idrogeno-ossigeno dipendono anche dalla pressione come indicato in [Tabella 4](#). I limiti sono stati determinati dalla norma europea EN 1839(B) nell'intervallo di pressioni 1-20 bar. È stato utilizzato un recipiente più piccolo da 2,8 dm³ invece del recipiente standard da 6 dm³ a pressioni superiori a 20 bar. Come mostrato in [Tabella 4](#), l'intervallo di infiammabilità delle miscele idrogeno-ossigeno si restringe per le pressioni nell'intervallo 1-20 bar; a pressioni superiori a 20 bar aumentano sia LFL che UFL.

Tabella 4. Effetto della pressione (a 20 e 80 °C) sull'intervallo di infiammabilità delle miscele idrogeno-ossigeno.

Pressione, bar	LFL a 20°C, vol. %	UFL a 20°C, vol. %	LFL a 80°C, vol. %	UFL a 80°C, vol. %
1	4,0	95,2	3,8	95,4
5	4,6	94,6	4,4	95,0
10	5,0	94,2	4,8	94,6
20	5,4	94,2	5,2	94,6
50	5,5	94,6	5,3	95,0
100	5,7	94,9	5,7	95,3
150	5,7	95,1	5,3	95,5
200	5,9	95,1	5,7	95,5

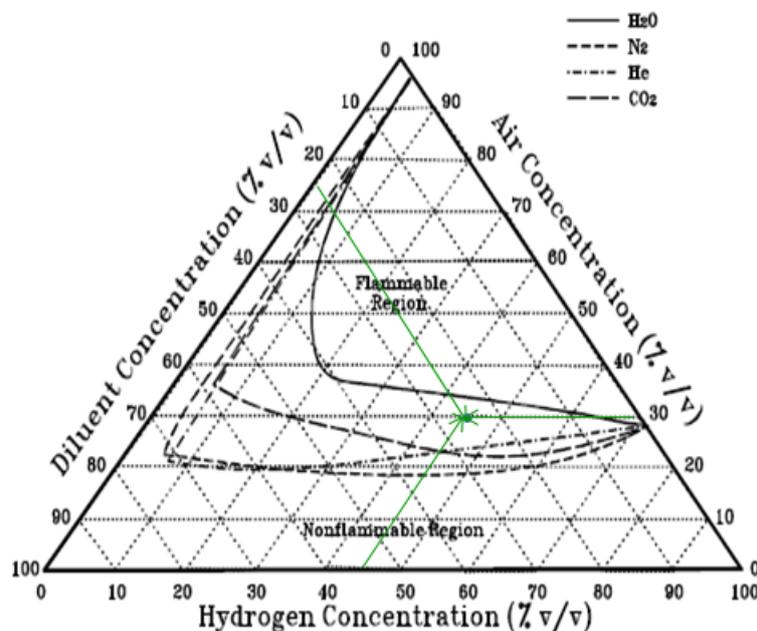


Figura 7. Limiti di infiammabilità per miscele di idrogeno-aria-diluyente [5].

Anche i *diluenti* e gli *inibitori* influiscono sull'intervallo di infiammabilità. I limiti di infiammabilità per i sistemi idrogeno-aria-diluyente sono presentati come un diagramma ternario nella [Figura 7](#). Questo diagramma è molto utile per determinare l'agente diluyente più adatto. Ad esempio, la miscela composta da 45 vol. % di idrogeno, 30 vol. % di aria e 25 vol. % di diluente è indicata dal punto verde su questo diagramma. Per la composizione scelta,

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

diluenti come elio, anidride carbonica e azoto rientreranno ancora nell'intervallo di infiammabilità, mentre l'uso dell'acqua come diluente porterà alla formazione di una miscela non infiammabile. L'acqua è la più efficace nel ridurre l'intervallo di infiammabilità e l'azoto il meno efficace [8].

La **Tabella 5**, adattata da [8], mostra l'effetto qualitativo dei diluenti Elio He, anidride carbonica CO₂, azoto N₂ e Argon Ar per tubi di varie dimensioni. L'Argon è il meno efficace nel ridurre il range di infiammabilità dell'idrogeno nell'aria.

Tabella 5. Effetto dei diluenti sull'intervallo di infiammabilità delle miscele idrogeno-aria.

Diametro del tubo, cm	Rating dei diluenti nel ridurre l'intervallo di infiammabilità
Ampi tubi	CO ₂ > N ₂ > He > Ar
2.2	CO ₂ > He > N ₂ > Ar
1.6	He > CO ₂ > N ₂ > Ar

La **Tabella 6** confronta l'effetto degli inibitori azoto N₂ e idrocarburi alogenati (bromometano CH₃Br e bromotrifluorometano BrCF₃) necessari per l'estinzione delle fiamme a diffusione di idrogeno nell'aria. Gli inibitori contenenti alogeni sono più efficaci quando aggiunti al flusso d'aria (*added to air*); l'azoto è più efficace quando aggiunto al flusso di carburante (*added to fuel*) [8].

Tabella 6. Effetto degli inibitori azoto e idrocarburi alogenati sulla concentrazione per l'estinzione della fiamma di idrogeno.

Inhibitor	Concentration at flame extinction vol%
Added to air:	
Nitrogen	94.1
CH ₃ Br	11.7
CBrF ₃	17.7
Added to fuel:	
Nitrogen	52.4
CH ₃ Br	58.1
BrCF ₃	56.6

La turbolenza può anche influenzare significativamente la sovrappressione generata dalla propagazione della fiamma attraverso le miscele povere in un recipiente chiuso. Infatti, la propagazione della fiamma attraverso la miscela inizialmente quiescente con concentrazione di idrogeno nell'aria inferiore a 8 vol. % non crea sovrappressione. Ciò può essere spiegato dalla combustione incompleta poiché la fiamma non può propagarsi verso il basso. Tuttavia, quando la miscela è turbolenta, anche la miscela a LFL, cioè a 4 vol. % di idrogeno, può generare una pressione fino a 2,5 bar in un recipiente chiuso.

4.9 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 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 8](#), 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].

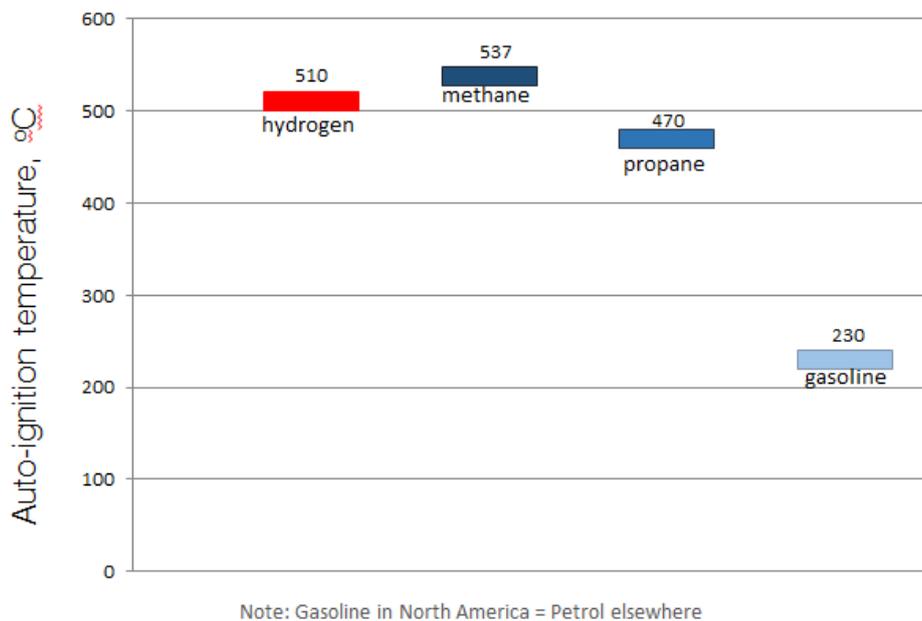


Figura 8. Temperatura di auto-ignizione dell'idrogeno ed altri combustibili, dati pubblicati in [3].

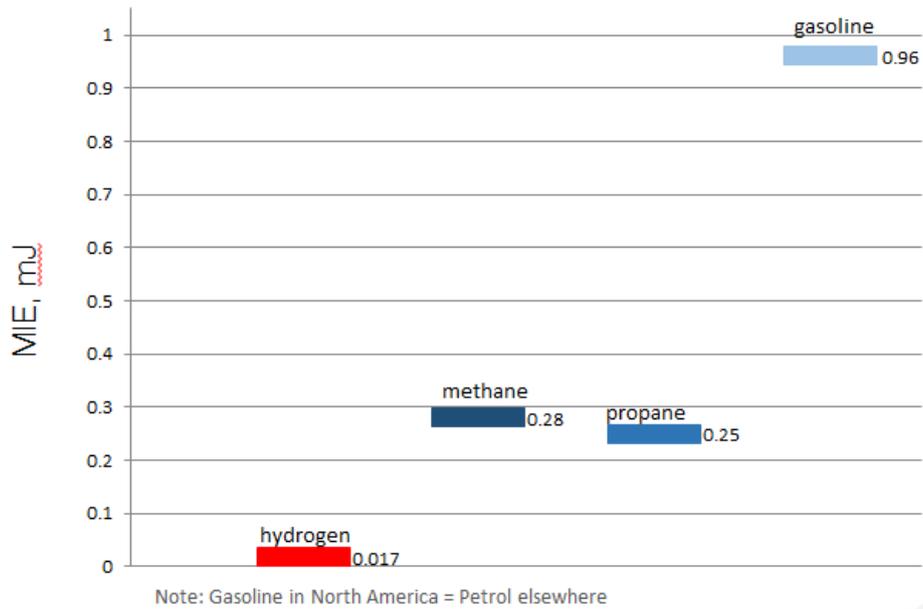


Figura 9. Valori MIE basati sui dati pubblicati in [3], per l'idrogeno e altri combustibili.

L'energia minima di accensione (*Minimum Ignition Energy* - 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 nella Figura 9.

Il MIE della miscela idrogeno-aria varia con la sua composizione e diventa infinito ai limiti di infiammabilità come indicato nella Figura 10. I valori MIE della miscela idrogeno-aria secca sono mostrati come una linea continua e i valori MIE alle distanze tra gli elettrodi di 0,5, 1, 2, 3 e 4 mm sono sulle linee tratteggiate corrispondenti.

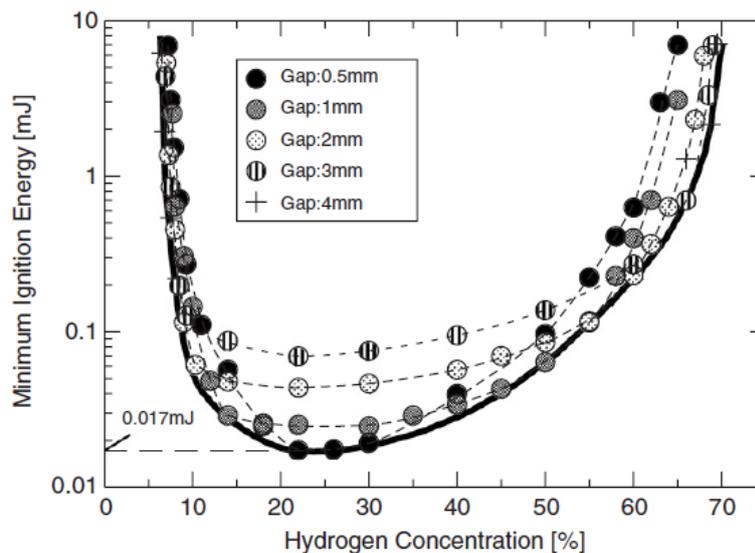


Figura 10. MIE in funzione della concentrazione di idrogeno in aria.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

È necessaria meno energia per innescare una miscela più vicina alla sua composizione stechiometrica. Nell'intervallo infiammabile delle miscele idrogeno-aria, l'energia di accensione varia di quasi tre ordini di grandezza [3]. Il MIE per la miscela idrogeno-aria più infiammabile è 0,017 mJ [14]. L'energia di accensione dipende, oltre che dalla composizione della miscela, da altri fattori come la pressione e la temperatura iniziali. Poiché la maggior parte delle sorgenti di ignizione generano più di 10 mJ, praticamente tutti i comuni combustibili si accenderebbero in miscela con l'aria se la loro concentrazione supera il limite inferiore di infiammabilità (LFL). Le sorgenti di accensione in grado di formare shock, ad esempio scariche elettriche ad alta energia ed esplosivi ad alto potenziale, possono avviare direttamente la detonazione, un tipo di combustione che coinvolge un fronte esotermico supersonico che accelera attraverso un mezzo che alla fine aziona un fronte d'urto che si propaga direttamente davanti ad esso [3].

L'energia immagazzinata come elettricità statica su un oggetto varia a seconda delle dimensioni dell'oggetto e della sua capacità, della tensione a cui è caricato e della costante dielettrica del mezzo circostante [31]. Per modellare l'effetto della scarica statica, un essere umano è rappresentato come un condensatore di 100 picofarad, caricato a una tensione da 4.000 a 35.000 volt. L'energia totale è dell'ordine dei millijoule. Gli oggetti più grandi immagazzineranno più energia. Questa energia viene tipicamente scaricata in meno di un microsecondo ed è sufficiente per accendere non solo miscele vicine alla composizione stechiometrica, ma anche miscele vicine ai limiti di infiammabilità [3]. I materiali isolanti come legno, carta e alcuni tessuti formano in genere uno strato conduttivo che può prevenire l'accumulo di elettricità statica assorbendo l'acqua dall'aria in ambienti in cui l'umidità relativa è superiore al 50% [6].

Il *punto di infiammabilità (flashpoint)* 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 7](#).

Tabella 7. 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].

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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].

4.10 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 sovrapporre 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.

La radiazione termica dipende dal contenuto di vapore acqueo nell'atmosfera. L'umidità atmosferica assorbe l'energia termica irradiata da un incendio e può ridurre i valori. Questo effetto è significativo per gli incendi di idrogeno. L'*intensità dell'irraggiamento di una fiamma di idrogeno* (I) a una distanza specifica (r) dipende fortemente dalla quantità di vapore d'acqua (w) presente nell'atmosfera ed è espressa come:

$$I = I_0 \cdot e^{-0.0046wr} \quad (3)$$

dove I_0 è l'intensità iniziale (energia/tempo (area)), w è il contenuto di vapore acqueo (% in peso), r è la distanza (metri) [8].

La variazione con la distanza da una fiamma di idrogeno per un'intensità di radiazione termica di 2 cal/cm² per una durata di esposizione di 10 s è mostrata in [Figura 11](#) [21]. L'intensità di 2 cal/cm² è all'incirca il flusso radiante necessario per produrre ustioni sulla pelle e innescare determinati materiali combustibili in tempi di esposizione brevi. 2 cal/cm² = 8,4 J/cm² (0,051 Btu/in²) [8].

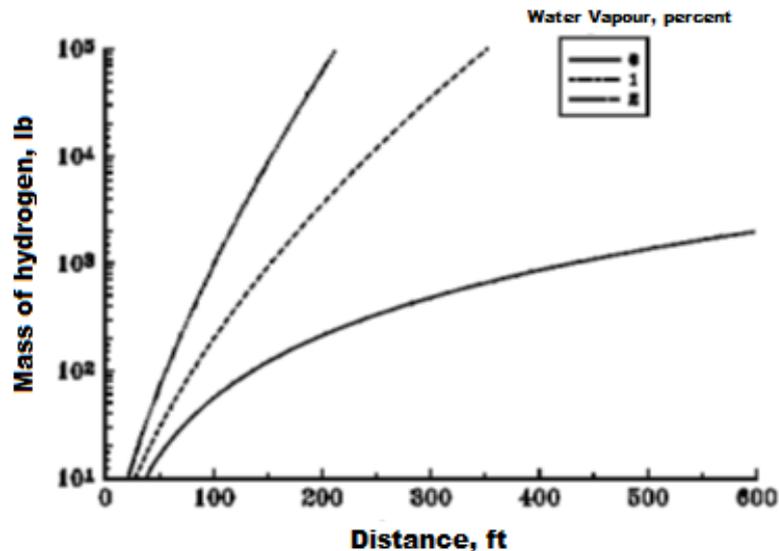


Figura 11. Effetto del contenuto di umidità sulla distanza da fiamme con diverse masse di idrogeno [21].

Le fiamme dell'idrogeno sono quasi invisibili alla luce del giorno ed irradiano principalmente nella regione dell'infrarosso e dell'ultravioletto. Le principali regioni della fiamma sono indicate nella Figura 12. Qualsiasi visibilità di una fiamma a idrogeno è causata da impurità come umidità o particelle nell'aria. Tuttavia, gli incendi di idrogeno sono facilmente visibili al buio e le grandi fiamme di idrogeno sono rilevabili alla luce del giorno grazie alle "increspature di calore" e alla radiazione termica percepita sulla pelle [22]. L'energia termica irradiata dalla fiamma all'ambiente circostante varia dal 17 al 25% [8].

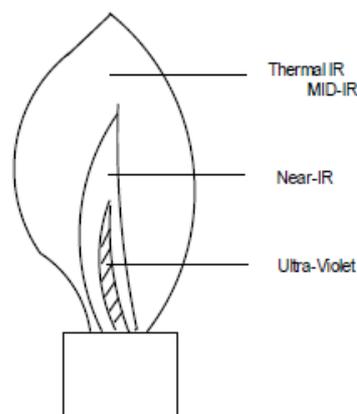


Figura 12. Le regioni della fiamma [8].

(Nota: una porzione maggiore della fiamma emette nell'infrarosso termico, *thermal IR*, che nell'ultravioletto, *ultra-violet*. Ciò significa che un incendio sembra più grande se osservato con una termocamera rispetto a un dispositivo di immagini per radiazione vicina all'infrarosso, *near-IR*)

La *velocità di combustione laminare* (S_u) è la velocità di propagazione della fiamma relativa alla velocità del gas incombusto che la precede, nelle date condizioni di composizione e

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

temperatura di una miscela idrogeno-aria stechiometrica. Può essere calcolata come la velocità di propagazione sperimentale S_v di una fiamma sferica, ad es. osservata tramite fotografia Schlieren⁴, divisa per il coefficiente di espansione dei prodotti della combustione E_i :

$$S_u = S_v / E_i \quad (4)$$

Il *coefficiente di espansione* (E_i) è il rapporto tra la densità della miscela incombusta e la densità dei prodotti della combustione alla stessa pressione. E_i è uguale a 7,2 per la miscela stechiometrica idrogeno-aria [3]. La velocità di combustione laminare di una miscela stechiometrica idrogeno-aria è 1,91 m/s. Questo valore è un ordine di grandezza superiore rispetto ai valori della maggior parte degli idrocarburi (le velocità sono comprese tra 0,30 e 0,45 m/s). La velocità di combustione di una miscela stechiometrica idrogeno-ossigeno è superiore a 10 m/s a NTP. È più di 5 volte superiore alla velocità di combustione della miscela stechiometrica idrogeno-aria [3].

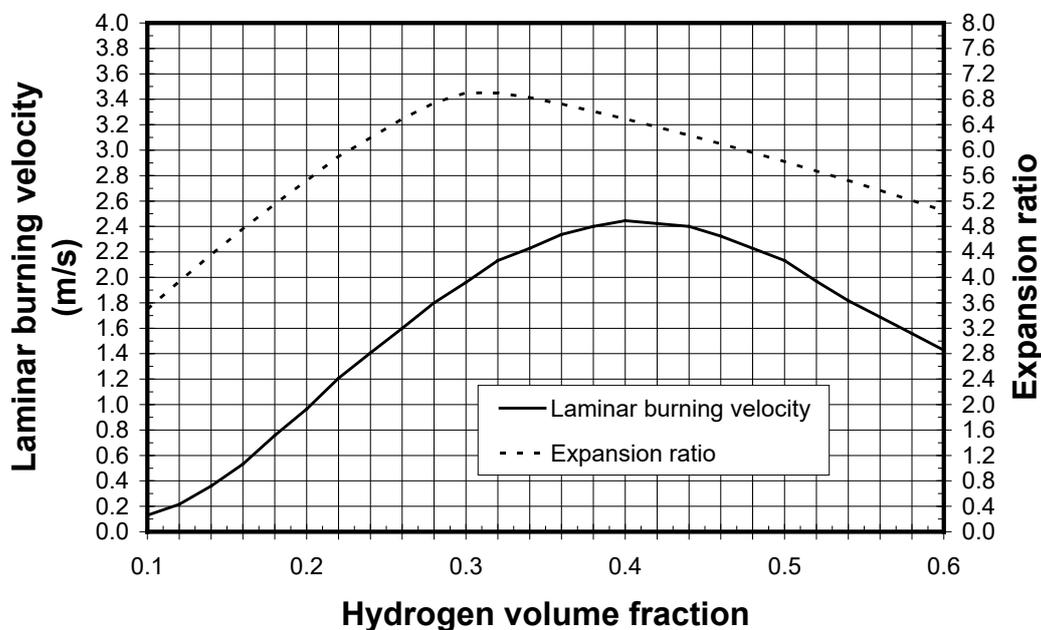


Figura 13. Velocità di combustione laminare (*laminar burning velocity*) e coefficiente di espansione (*expansion ratio*) dei prodotti della combustione E_i in funzione della frazione in volume di idrogeno nell'aria (*hydrogen volume fraction*) [3]

La dipendenza della velocità di combustione laminare e del coefficiente di espansione dalla concentrazione di idrogeno nell'aria per l'intero intervallo di infiammabilità è mostrata nella **Figura 13**. Il rapporto di espansione massimo E_i è stato ottenuto per la miscela stechiometrica (29,5 vol. %). La velocità massima di combustione S_u per la miscela idrogeno-aria si raggiunge non alla miscela stechiometrica, ma in una miscela ricca con concentrazione di idrogeno 40,1 vol. %, ed è pari a 2,44 m/s [3]. La maggiore velocità di combustione laminare è dovuta

⁴ La fotografia Schlieren è un metodo per registrare il flusso di fluidi con diversa densità (vedi ad es. Wikipedia)

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

all'elevata diffusività molecolare dell'idrogeno nell'aria. La massima velocità possibile di propagazione della fiamma, cioè la velocità del fronte di deflagrazione rispetto ad un osservatore fisso, è data dalla velocità del suono nei prodotti della combustione, che è di 975 m/s per una miscela stechiometrica idrogeno-aria [4]. Questi valori elevati indicano un alto potenziale esplosivo dell'idrogeno e la difficoltà di confinare o arrestare fiamme ed esplosioni di idrogeno [8].

4.11 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 14). Il diagramma mostra il limite superiore e inferiore di detonabilità per quattro combustibili [6].

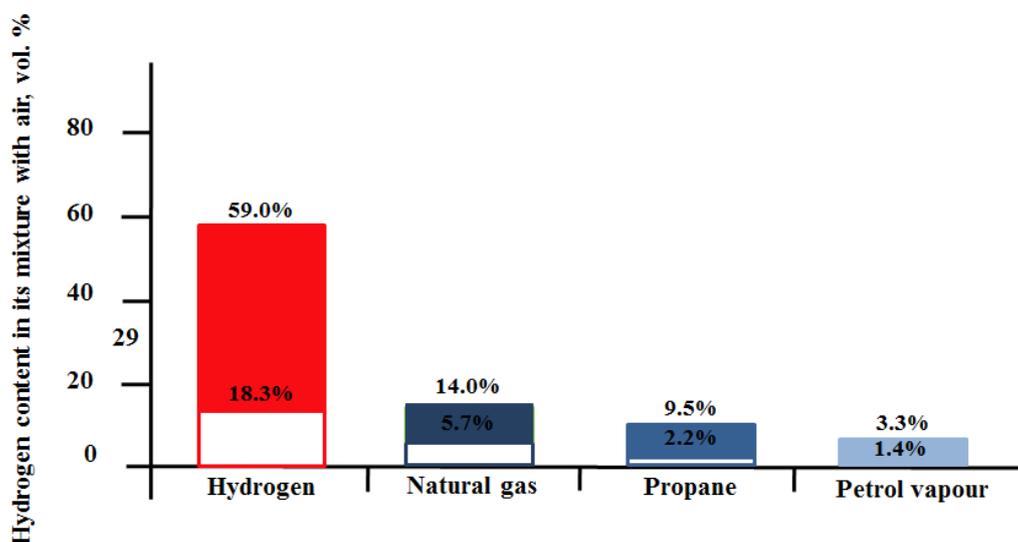


Figura 14. Range di detonabilità per l'idrogeno e altri combustibili comuni per contenuto % nella miscela con aria. Dati pubblicati in [6] - *natural gas*: gas naturale; *propane*: propano; *petrol vapour*: vapori di benzina.

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].

I limiti di detonabilità non sono caratteristiche fondamentali della miscela in quanto dipendono fortemente dalle dimensioni dell'impianto sperimentale dove vengono misurati. I parametri di detonazione saranno discussi più in dettaglio in una lezione dedicata. L'LFL è un parametro critico per i vigili del fuoco. I monitor di gas infiammabili si attiveranno quando la concentrazione di idrogeno raggiunge il 25% dell'LFL (cioè 1 vol. %), e questo è ciò di cui tutti

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

i vigili del fuoco dovrebbero preoccuparsi [7]. I vigili del fuoco dovrebbero sapere che l'idrogeno nell'aria è infiammabile da 4 a 75 vol. %, e che se si accumula in uno spazio confinato, potrebbe verificarsi un'esplosione [7]. Il primo intervento si basa sulla possibilità che si verifichino esplosioni all'interno dell'intero intervallo di infiammabilità e pertanto i vigili del fuoco agiranno in modo prudente e risponderanno in modo sicuro.

4.12 Estinzione delle fiamme di idrogeno

Le fiamme d'idrogeno sono difficili da estinguere. Ad esempio, la combustione premiscelata idrogeno-aria può essere aggravata da forti getti d'acqua a causa della turbolenza indotta e della capacità della miscela di bruciare intorno alle goccioline di acqua. L'estinzione di qualsiasi fiamma si verifica quando le perdite di calore dalla fiamma sono paragonabili al calore generato dalla combustione, e quindi le reazioni chimiche non possono essere sostenute. I dati pubblicati sono piuttosto dispersi e la terminologia utilizzata può complicare ulteriormente il problema.

La *distanza di spegnimento (quenching distance)* è la distanza massima tra due piastre parallele che spegnerà una fiamma che passa tra di loro [3]. L'idrogeno ha la distanza di spegnimento più bassa rispetto ad altri gas infiammabili. A volte la distanza di spegnimento è indicata come il diametro minimo del tubo attraverso il quale può passare una fiamma premiscelata [3]. Il *gap di spegnimento (quenching gap)* è il gap tra due elettrodi piatti a piastre parallele, in corrispondenza del quale viene soppressa l'accensione di miscele combustibili aria-carburante. Il gap di spegnimento è un requisito relativo alla dimensione del gap di passaggio per impedire la propagazione di una fiamma libera attraverso una miscela aria-carburante infiammabile che riempie il passaggio [3]. La distanza di spegnimento diminuisce con l'aumento della pressione e della temperatura. Dipende anche dalla composizione della miscela. Questo è il motivo per cui i dati pubblicati sono sparsi. I gas a combustione più veloce hanno generalmente spazi di spegnimento più piccoli. Infatti, la miscela idrogeno-aria con una velocità di combustione più elevata ha un gap di spegnimento minore, e quindi il rompifiamma dovrebbe avere aperture più piccole [3]. Il gap di spegnimento è una funzione dell'energia di accensione. Un' inferiore energia di accensione di 0,001 mJ, corrisponde a un gap di 0,01 cm, mentre un'energia di accensione elevata, 10 mJ, richiede un gap maggiore pari a 1 cm [24].

L'idrogeno ha il massimo gap di sicurezza sperimentale (*maximum experimental safe gap - MESG*) più stretto di 0,08 mm [4], che impedisce la propagazione della fiamma premiscelata da un guscio composto da due parti emisferiche, attraverso lo spazio tra le flange di questi emisferi. A causa della differenza nella configurazione sperimentale (alte pressioni di deflagrazione tra gli emisferi nei test MESG), il MESG è sempre minore al gap di spegnimento. La distanza di spegnimento più bassa riportata per l'idrogeno è 0,076 mm [25].

A volte la distanza di spegnimento è indicata come il diametro minimo del tubo attraverso il quale può passare una fiamma premiscelata. La distanza di spegnimento per idrogeno, metano e propano è rispettivamente di 0,51 mm, 2,3 mm e 1,78 mm [26]. Il report tecnico ISO/TR 15916 afferma che il gap di spegnimento in aria (NTP) per l'idrogeno è 0,64 mm [6]. C'è un

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

altro limite per "spegnere" le fiamme di idrogeno. Si tratta di un limite di *blow-off* corrispondente alla portata raggiunta, oltre il quale la fiamma soffia via dall'ugello [3].

4.13 Micro-fiamme

Le micro-fiamme hanno una portata massica dell'ordine di 10^{-9} kg/s (1 μ g/s). Sono associate a piccole portate di flussi laminari subsonici provenienti da fessure [3]. Lo scenario è una piccola perdita in un sistema a idrogeno, che potrebbe incendiarsi e bruciare senza essere rilevata per un lungo periodo di tempo. Ciò può potenzialmente: degradare i materiali circostanti, danneggiare il sistema di contenimento, fornire una fonte di ignizione o innescare qualsiasi rilascio di idrogeno che potrebbe verificarsi nelle vicinanze [27]. Il report tecnico SAE J2579 (2009) afferma che una perdita di idrogeno localizzata da un tipico raccordo a compressione non può sostenere una fiamma quando la portata massica è inferiore a 28 μ g/s [28]. La perdita più bassa possibile per sostenere una fiamma dalla configurazione di un bruciatore in miniatura è 5 μ g/s [31].

Le immagini delle micro-fiamme a diffusione dell'idrogeno vicino ai loro limiti di spegnimento sono mostrate nella [Figura 15](#) (immagine a sinistra - in aria e immagine a destra - in ossigeno) [29]. Il flusso di idrogeno è stato diretto verso il basso. Per dare un'idea della dimensione reale della fiamma, la parola "WE" da un centesimo americano è mostrata nella stessa scala delle fiamme. Il bruciatore era un tubo ipodermico di acciaio inossidabile con un diametro interno di 0,15 mm e un diametro esterno di 0,30 mm. Le fiamme e l'eventuale bagliore della punta del bruciatore non erano visibili nemmeno in un laboratorio oscurato e quindi sono stati rilevati con una termocoppia. Un tempo di posa per una fotocamera utilizzata per realizzare le immagini era di 30 s. La galleggiabilità è risultata insignificante per le micro-fiamme a idrogeno [30].

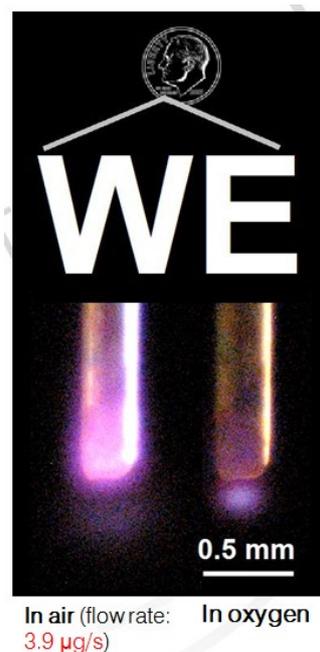


Figura 15. Immagini di micro-fiamme a diffusione di idrogeno vicino ai limiti di spegnimento.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

Vicino ai loro limiti di spegnimento, queste fiamme avevano portate di idrogeno di 3,9 $\mu\text{g/s}$ nell'aria e 2,1 $\mu\text{g/s}$ nell'ossigeno [29]. Assumendo una combustione completa e sulla base del potere calorifico inferiore dell'idrogeno di 119,9 kJ/g, le associate velocità di rilascio del calore erano 0,46 W (in aria) e 0,25 W (in ossigeno). Queste sono le fiamme costanti autosufficienti più deboli mai osservate. Le fughe di idrogeno supportano la combustione a portate molto inferiori rispetto alle perdite di altri combustibili gassosi [3].

4.14 Spegnimento e limiti di *blow-off*

Generalmente esiste un intervallo limitato di portate, per cui è possibile stabilire una fiamma su un bruciatore [31]. Al di sotto di questo intervallo, si dice che il flusso sia inferiore a un *limite di spegnimento*. L'estinzione si verifica quando la perdita di calore è troppo elevata per sostenere la combustione. Per limite di *blow-off* si intende invece il momento in cui la portata ha raggiunto il livello oltre il quale la fiamma dal bruciatore si spegne. I limiti di spegnimento e di *blow-off* limitano le portate delle perdite che possono supportare la combustione [3].

I limiti di spegnimento e di *blow-off* di diversi gas inclusi propano, metano e idrogeno su bruciatori a tubo sono stati misurati da Kalghatgi [32], Matta et al. [33], Butler et al. [27], Cheng et al. [34] (i risultati della misurazione sono riportati nella Figura 16). Una fiamma non può esistere quando la sua lunghezza prevista è inferiore alla distanza di stand-off misurata (cioè la distanza tra la superficie solida e la posizione della temperatura di picco della fiamma ad un valore fisso) [33]. La distanza di stand-off può essere approssimata come metà della distanza di spegnimento di una fiamma premiscelata stechiometrica. Gli esperimenti sopra menzionati hanno verificato questo metodo per trovare la portata di spegnimento instaurando una fiamma su un tubo ipodermico di acciaio inossidabile e diminuendo la portata di carburante fino all'estinzione. Questi studi hanno dimostrato che i limiti di *blow-off* dell'idrogeno sono superiori a quelli per metano e propano. Per una data dimensione della perdita, esiste un intervallo di portate massiche in cui l'idrogeno è in grado di supportare una fiamma stabile ma il metano e il propano verrebbero soffiati via [3]. Come si evince dalla Figura 16 i limiti di *blow-off* aumentano all'aumentare del diametro interno di un tubo e le portate di spegnimento sono praticamente indipendenti dal diametro. I limiti di combustione sono molto più ampi per l'idrogeno rispetto a metano e propano. I limiti di spegnimento e *blow-off* per metano e propano sono molto simili.

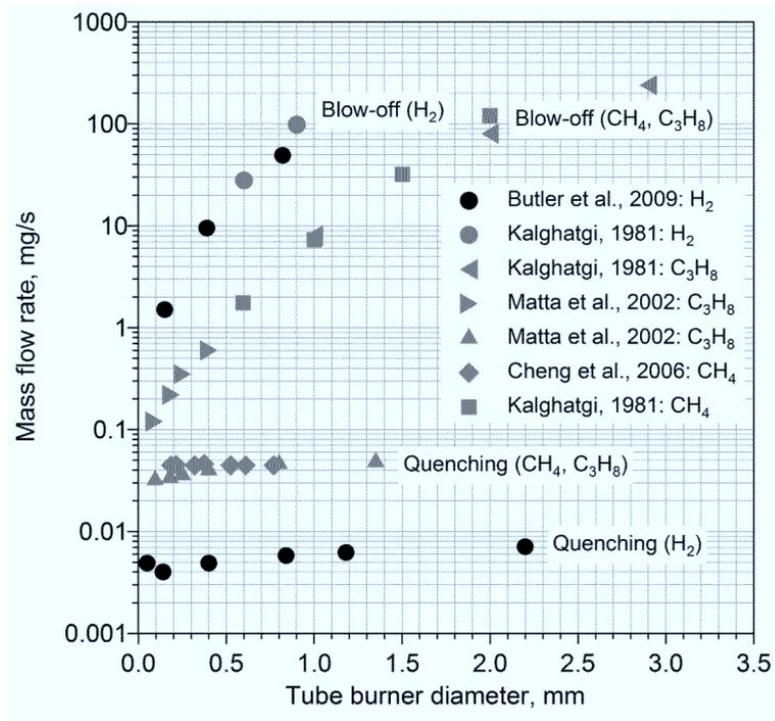


Figura 16. I limiti di spegnimento (*quenching*) e blow-off in funzione del diametro di bruciatori tubolari (*tube burner diameter*) per idrogeno, metano e propano.

Butler et al. hanno considerato tre diversi tipi di bruciatori circolari [27]: bruciatori a foro (*pinhole*), a foro a parete curva (*curved-wall pinhole*) e tubo (*tube*), come illustrato nella Figura 17.

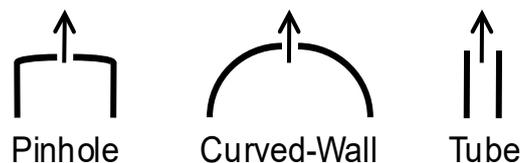


Figura 17. Schema dei bruciatori circolari utilizzati per la misurazione dei limiti di spegnimento (la freccia indica la direzione del flusso di idrogeno).

I diametri dei fori *pinhole* variavano da 0,008 a 3,18 mm. I bruciatori *pinhole* erano ugelli in acciaio inossidabile prodotti per la generazione di spray a flusso solido; la parte superiore di ogni bruciatore (tranne i due più piccoli) è una superficie leggermente curva con un foro passante per il suo asse; i due bruciatori più piccoli avevano fori su superficie piana, non curva. I bruciatori a foro a parete curva sono stati costruiti con tubi in acciaio inossidabile con due diametri esterni, ovvero 1,59 mm (fori 0,41-1,02 mm) e 6,35 mm (fori 0,41-3,12 mm), nei quali è stato praticato un foro radiale. I bruciatori a tubo erano realizzati con tubi ipodermici di acciaio inossidabile con diametri interni compresi tra 0,051 e 2,21 mm. Questi bruciatori assomigliano a micro-iniettori che potrebbero essere utilizzati in futuri generatori di energia micro-elettromeccanici su piccola scala [35].

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

Le piccole portate richiedevano speciali procedure di misurazione del flusso [31]. Per le prove con bruciatori circolari è stato installato un misuratore a bolle di sapone in vetro a monte dei bruciatori. Le portate di spegnimento sono state misurate stabilendo prima una piccola fiamma, diminuendo la portata fino allo spegnimento della fiamma e quindi introducendo una bolla di sapone nel contatore per la misurazione della portata. Prove eseguite a diverse temperature del bruciatore, dalla temperatura ambiente e fino a circa 200 °C, hanno riscontrato che la portata di spegnimento è ampiamente indipendente dalla temperatura del bruciatore a condizione che si evitasse la condensazione [27]. I test sono stati condotti anche con umidità ambiente variabile e i limiti di spegnimento sono risultati generalmente indipendenti dall'umidità relativa dell'aria nell'intervallo 46-90% [27, 31].

La portata di idrogeno al limite di blow-off è stata misurata con un misuratore di bolle di sapone [27]. Si è stabilita una fiamma stabile e quindi è stata aumentata la portata fino a quando la fiamma si è prima spostata e poi si è spenta. Per le prove di blow-off le fiamme sono state rilevate visivamente. Per i test di blow-off per i bruciatori più grandi era necessaria una protezione dell'udito [3].

La Figura 18 mostra i limiti di spegnimento dell'idrogeno per tre tipi di bruciatori [27]. La semplice teoria prevede che la portata di spegnimento sia indipendente dal diametro del bruciatore a 0,008 mg/s. La Figura 18 mostra che l'analisi eseguita da Butler et al. [27] prevede approssimativamente la portata media di spegnimento per l'idrogeno, specialmente con diametri del bruciatore superiori a 1,5 mm. Chiaramente, per i bruciatori più piccoli, ci sono altri meccanismi che influenzano i limiti di spegnimento che non sono presi in considerazione nel modello semplice [27].

La perdita di calore contribuisce alle differenze nei limiti di spegnimento per i diversi bruciatori a foro circolare. Per bruciatori di piccolo diametro come i bruciatori a foro, le portate di spegnimento sono le più elevate, mentre i bruciatori tubolari hanno i valori più bassi. I bruciatori a parete curva da 6,35 mm si comportano in modo simile ai bruciatori a foro, mentre i bruciatori a parete curva da 1,59 mm si comportano più come i bruciatori a tubo, e quindi i bruciatori a parete curva da 6,35 mm hanno portate medie di spegnimento più elevate rispetto ai bruciatori a parete curva da 1,59 mm [3].

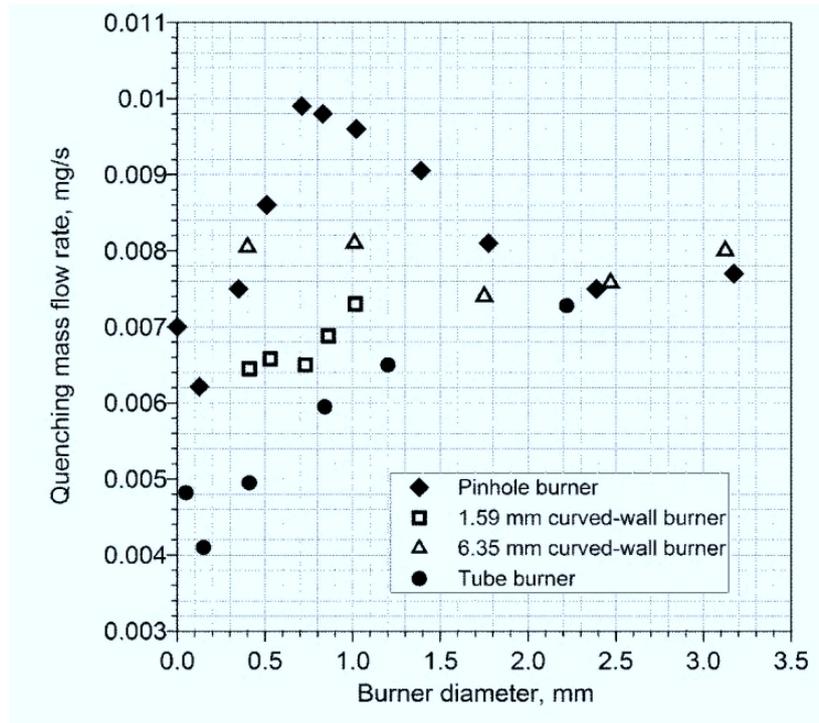


Figura 18. Limiti di spegnimento (*quenching mass flow rate*) in funzione del diametro interno del bruciatore (*burner diameter*) di tipo circolare

Butler et al. [27] hanno studiato l'effetto dell'orientamento del bruciatore (verticale, orizzontale, invertito) sui limiti di spegnimento. I risultati hanno rivelato che la portata di spegnimento per bruciatori a foro e tubolare è quasi indipendente dall'orientamento. La più debole era una fiamma invertita con una portata di idrogeno di $3,9 \mu\text{g/s}$. Questa è la fiamma più debole mai osservata, senza alcun meccanismo diverso dalle perdite di calore radiativo, comunque basso per le fiamme di idrogeno [27]. Durante questi esperimenti, il bruciatore è risultato essere più caldo durante i test non verticali. Se il bruciatore non influisce sulla temperatura e il limite di spegnimento è indipendente dall'orientamento, anche il campo di flusso deve essere costante con orientamento variabile [3].

Lo spegnimento dipende anche dalla pressione (Figura 19). Ciascuna linea nella Figura 19 inizia alla pressione a monte minima per il flusso saturato e termina alla pressione massima prevista nei veicoli FC. Questo grafico mostra che per una data pressione di stoccaggio, l'idrogeno è suscettibile a fiamme da perdite per diametri di fori inferiori a quelli per metano o propano. Inoltre, a una pressione di stoccaggio di 69 MPa si prevede che un diametro del foro di appena $0,4 \mu\text{m}$ possa supportare una fiamma.

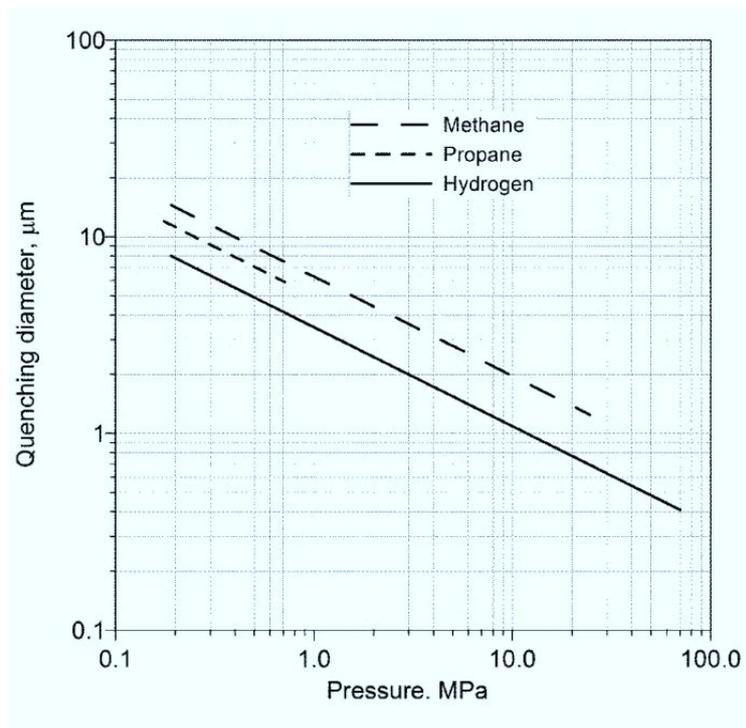


Figura 19. Diametro di spegnimento (*quenching diameter*) in funzione della pressione assoluta a monte (*pressure*) nell'ipotesi di flusso isentropico saturato [27].

4.15 Perdite da giunzioni

Le giunzioni a compressione sono spesso utilizzati per i gas immagazzinati ad alta pressione [31]. Questi raccordi sono un metodo affidabile che consente di smontarli e fissarli con facilità. Un vantaggio dell'utilizzo dei raccordi a compressione rispetto ai raccordi filettati per tubi è la mancanza di nastro in teflon necessario per prevenire eventuali perdite. Ogni volta che un raccordo filettato per tubi viene smontato, deve essere pulito e riavvolto prima di poter essere riutilizzato.

La Figura 20 (grafico a sinistra) mostra le portate di accensione misurate per idrogeno, metano e propano per un raccordo che perde in direzione verticale [27]. La portata minima necessaria per l'accensione prolungata viene rappresentata in funzione della pressione. Per ogni combustibile, le misure a pressioni maggiorate sono associate ad un aumento della coppia sul raccordo. Il limite superiore di pressione per il propano è inferiore a quello degli altri gas perché la tensione di vapore del propano a 21 °C è 0,76 MPa. Butler et al. [27] ha convertito le portate massiche di accensione misurate della Figura 20 (a sinistra) in portate volumetriche utilizzando la temperatura e la pressione attuali misurate del laboratorio. Le portate volumetriche risultanti sono riportate in Figura 20 (grafico a destra) rispetto alla pressione a monte. Considerando delle incertezze sperimentali, la massa minima del carburante e le portate volumetriche sono indipendenti dalla pressione. Il propano richiede la portata volumetrica più bassa per l'accensione mentre il metano richiede la più alta. Le portate volumetriche per idrogeno, metano e propano sono rispettivamente 0,337, 0,581 e 0,187 mL/s. Sebbene l'idrogeno abbia la portata

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

di massa più bassa necessaria per sostenere le microfiamme dai raccordi, il propano ha la portata volumetrica più bassa per sostenere le microfiamme dai raccordi [3].

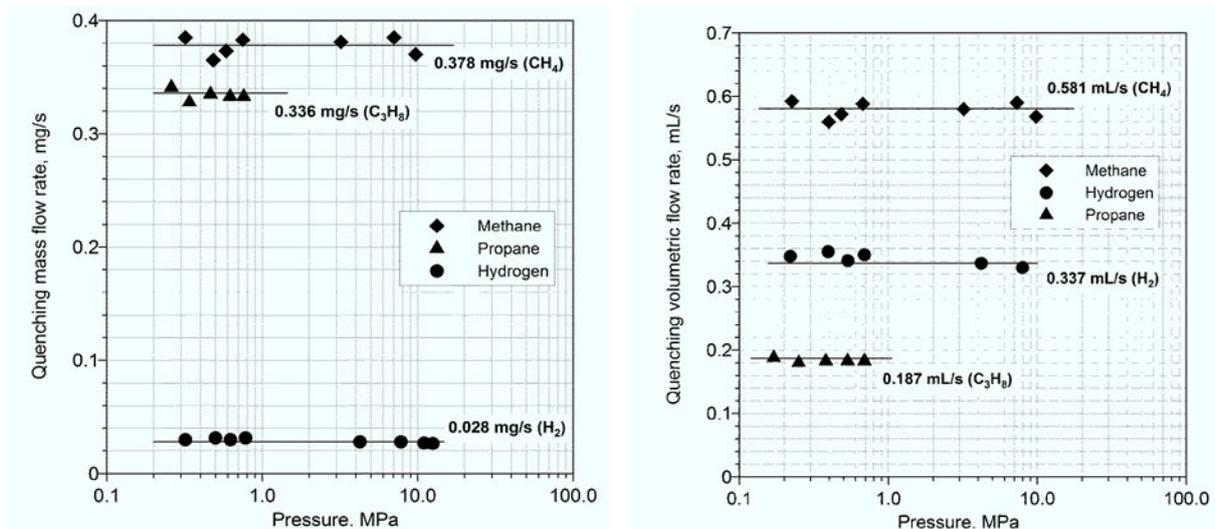


Figura 20. Limiti di portata in massa di spegnimento (*quenching mass flow rate*) (sinistra [27]) portata volumetrica di spegnimento (*quenching volumetric flow rate*) (destra [31]) in funzione della pressione a monte (*pressure*) in direzione verticale dalle giunzioni.

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 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

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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 8. 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 9](#).

Tabella 9. 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

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

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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 10](#) (in percentuale in volume).

Tabella 10. 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	-

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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 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.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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.
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.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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. Zuettel, 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.
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.

Lezione 2: Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza

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.