



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 3

Stoccaggio dell'idrogeno

Livello II

Capo Squadra

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

La lezione è anche disponibile ai livelli I, III e IV.

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.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Sommario

Questa lezione affronta le differenti opzioni di stoccaggio dell'idrogeno: compresso, liquefatto e in materiali solidi, nonché i pericoli e i problemi di sicurezza ad essi associati.

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

Keywords

Stoccaggio dell'idrogeno, idrogeno compresso, contenitore di stoccaggio, idrogeno liquefatto, materiali per lo stoccaggio dell'idrogeno

Indice

Sommario	3
Keywords	3
1. Target audience.....	5
1.1 Descrizione del ruolo: Capo Squadra.....	5
1.2 Livello di competenza: Capo Squadra	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Capo Squadra	5
2. Introduzione ed obiettivi	5
3. Opzioni di stoccaggio dell'idrogeno.....	6
4. Stoccaggio dell'idrogeno gassoso	8
4.1 Tipi di contenitori per lo stoccaggio di cGH ₂	9
4.2 Stoccaggio dell'idrogeno a bordo di veicoli	11
4.3 Dispositivi di depressurizzazione.....	14
5. Conseguenze della rottura catastrofica di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione.....	15
5.1 Rischi e problemi di sicurezza associati al cGH ₂ : riepilogo.....	16
6. Tecnologia di sicurezza.....	16
6.1 Nuovo trend nel 2020	17
7. Utilizzo di e-Laboratory.....	19
Bibliografia	19

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

1. Target audience

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

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

1.1 Descrizione del ruolo: Capo Squadra

I Capi Squadra sono responsabili del dispiegamento tattico delle squadre dei vigili del fuoco che, sotto specifica direzione basata su SOP e informazioni acquisite sulla scena, avvieranno e guideranno le operazioni della squadra svolgendo definiti compiti volti a ottenere i risultati desiderati come ricerca e salvataggio, estinzione e contenimento degli incendi, estrazioni e recupero.

1.2 Livello di competenza: Capo Squadra

Capacità decisionale tattica basata su conoscenze, abilità ed esperienza con capacità di supportare il processo decisionale con valutazioni in circostanze in rapido cambiamento. Sostenuto dall'apprendimento operativo e dalla capacità di interpretare e, se necessario, modificare SOP, utilizzare le informazioni acquisite in precedenza e le informazioni ottenute sulla scena dell'incidente, il capo squadra dovrebbe creare e condurre operazioni tattiche dopo aver valutato l'emergenza, identificato le priorità e richiesto l'eventuale assistenza aggiuntiva richiesta.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Capo Squadra

EQF 4 Conoscenze fattuali e teoriche in ampi contesti all'interno di un campo di lavoro o di studio. Una gamma di abilità cognitive e pratiche necessarie per generare soluzioni a problemi specifici in un campo di lavoro o di studio. Esercitare l'autogestione all'interno delle linee guida di contesti di lavoro o di studio solitamente prevedibili, ma soggetti a cambiamento; supervisionare il lavoro di routine degli altri, assumendosi alcune responsabilità per la valutazione e il miglioramento delle attività lavorative o di studio.

2. Introduzione ed obiettivi

L'idrogeno viene tipicamente immagazzinato e trasportato in due forme: come gas idrogeno compresso o come liquido criogenico. Il modo più comune per stoccare l'idrogeno è in cilindri/serbatoi metallici o compositi di diverse dimensioni e capacità. A volte possono essere collegati in gruppo o raccolti in uno stock per il trasporto. A causa delle ridotte dimensioni delle sue molecole, l'idrogeno tende a fuoriuscire facilmente attraverso alcuni materiali, crepe o giunti scadenti dei serbatoi di stoccaggio, al contrario di altri gas comuni a pressioni

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

equivalenti. Sebbene l'idrogeno sia generalmente non corrosivo e non reagisca con i materiali utilizzati per i contenitori di stoccaggio, a determinate condizioni di temperatura e pressione può diffondersi nei reticoli metallici causando un fenomeno noto come "*infragilimento da idrogeno*". Inoltre, nel caso di incendi, i materiali compositi utilizzati per i serbatoi di stoccaggio possono degradarsi e può verificarsi una perdita di contenimento dell'idrogeno. Nel peggiore dei casi, ciò può portare a una rottura catastrofica del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno, generando un'onda d'urto seguita da una *fireball* e proiezione di frammenti/missili volanti. Per questo motivo, i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno devono essere progettati e mantenuti secondo elevati standard di sicurezza per garantire l'integrità del contenitore.

La presente lezione offre una panoramica delle opzioni di stoccaggio dell'idrogeno e affronta anche i principali problemi tecnici e di sicurezza ad essi associati. La lezione tratta anche l'interazione dell'idrogeno con diversi tipi di materiali e la permeazione dell'idrogeno, che sono estremamente rilevanti per le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno. È importante notare che il tema dello stoccaggio dell'idrogeno è vasto; quindi, questa lezione è principalmente focalizzata sui sistemi di stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione, liquefatto e solido, con una particolare attenzione alla tecnologia di stoccaggio ad alta pressione, in quanto più comune. I fenomeni quali rilasci dell'idrogeno, incendi ed esplosioni saranno discussi nelle lezioni successive.

3. Opzioni di stoccaggio dell'idrogeno

Lo stoccaggio dell'idrogeno è una tecnologia che rende possibile l'intera gamma di applicazioni di celle a combustibile ad idrogeno (FCH), dai veicoli alla produzione di energia fissa e mobile [1]. Non esiste una soluzione universale per lo stoccaggio dell'idrogeno. Al contrario, la soluzione deve essere accuratamente selezionata per soddisfare i requisiti di sistema specifici per l'applicazione. Ad esempio, il volume e il peso sono fattori critici per le auto FC, mentre il peso può essere un attributo desiderabile per i carrelli elevatori FC o le applicazioni marittime. Per le applicazioni spaziali la NASA utilizza da anni l'idrogeno liquido [2].

L'idrogeno è il gas più leggero con una densità di 0,09 g/L a 288 K e 1 bar. Come risulta dalla [Tabella 1](#) ha un contenuto energetico per massa molto elevato rispetto ad altri combustibili (circa tre volte più della benzina). Tuttavia, a causa della sua bassa densità, l'idrogeno ha un contenuto energetico per unità di volume molto basso (circa quattro volte inferiore alla benzina). Di conseguenza, lo stoccaggio dell'idrogeno, in particolare entro i limiti di dimensioni e peso di un veicolo, rappresenta una sfida considerevole [3]. Studi e ricerche sono tuttora in corso per sviluppare una tecnologia di stoccaggio dell'idrogeno sicura, affidabile, compatta, leggera ed economica.

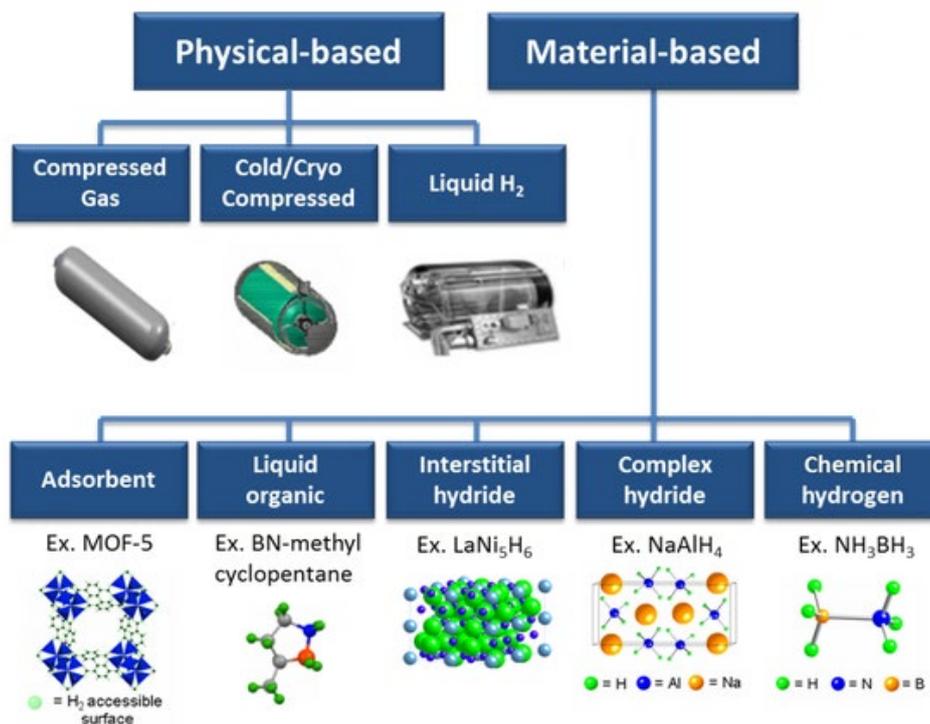
Le *capacità volumetriche* e *gravimetriche* (densità) sono due termini spesso utilizzati quando si descrivono gli approcci allo stoccaggio del gas. Nel caso dell'idrogeno, le attività di ricerca sono orientate all'aumento di entrambe le capacità, ovvero sono auspicabili capacità più elevate

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

sia volumetriche che gravimetriche¹. Come mostrato nella [Tabella 1](#), c'è più energia in 1 kg di idrogeno che in 1 kg di benzina. Tuttavia, è anche evidente che la stessa massa di idrogeno occupa un volume maggiore. L'idrogeno non è un liquido a temperatura ambiente e, quindi, per immagazzinare le quantità sufficienti per una certa autonomia su un veicolo (sopra i 500 km) è necessario comprimerlo a pressioni molto elevate (ad esempio a 700 bar per applicazioni automobilistiche), o raffreddarlo notevolmente per ottenere una forma liquida. Questi estremi di pressione e temperatura presentano dei problemi di sicurezza per i materiali utilizzati ed in caso di perdita di contenimento.

Tabella 1. Contenuto energetico per massa e volume dell'idrogeno e altri combustibili comuni [4].

	Idrogeno	Gas Naturale	Benzina
Contenuto energetico per unità di massa	2.8 volte più della benzina	~1.2 volte più della benzina	43 MJ/kg
Contenuto energetico per unità di volume	4 volte meno della benzina	1.5 volte meno della benzina	120 MJ/Gallone



Fonte: US Department of Energy (DoE): <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>

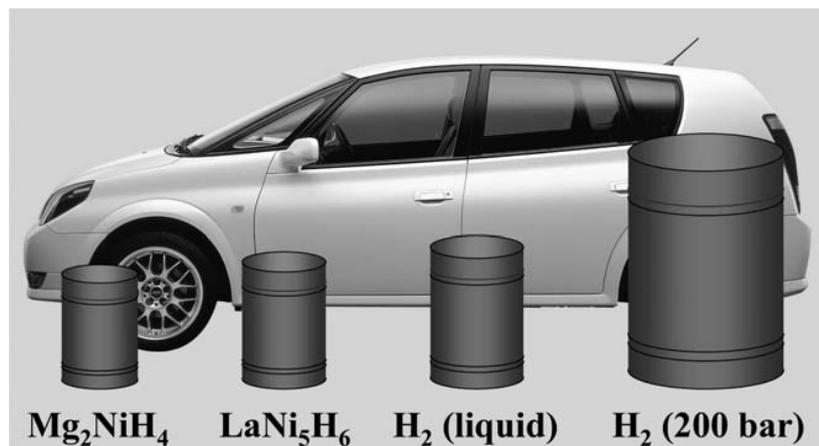
¹ La capacità gravimetrica determina il peso del serbatoio per stoccare una data quantità di H₂

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Figura 1. Panoramica delle tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno - Fisico: gas compresso, crio-compresso, liquido; Materiali: adsorbente, liquido organico, idruro interstiziale, idruro complesso, idrogeno chimico.

L'idrogeno può essere immagazzinato *fisicamente* come gas compresso (cGH₂) o come liquido criogenico (LH₂). I sistemi di stoccaggio dell'idrogeno gassoso richiedono tipicamente recipienti a gas compresso resistenti fino a 700 bar di pressione. Lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido richiede temperature estremamente basse perché il suo punto di ebollizione a 1 atm di pressione è di -253°C. L'LH₂ è comunemente impiegato per lo stoccaggio stazionario e il trasporto di idrogeno (fare riferimento alla lezione "Introduzione alle applicazioni FCH e sicurezza dell'idrogeno"). L'idrogeno può anche essere immagazzinato nei *materiali*: sulle superfici dei solidi (per adsorbimento) o all'interno dei solidi (per assorbimento) [1]. Una panoramica delle opzioni di stoccaggio dell'idrogeno è fornita in Figura 1.

La Figura 2 (fonte [5, 6]) illustra le densità volumetriche raggiunte o previste per le varie opzioni di stoccaggio nelle applicazioni a bordo dei veicoli. Il DOE degli Stati Uniti ha fissato degli obiettivi nel suo programma di ricerca [7] per ciascuno dei parametri in modo che la ricerca possa essere interrotta se sembra che uno degli obiettivi non possa essere raggiunto.



Fonte: Risø Energy Report 3, 2004.

Figura 2. Il volume occupato da 4 kg di idrogeno immagazzinato in modi diversi, rispetto alle dimensioni di un'auto.

4. Stoccaggio dell'idrogeno gassoso

Attualmente, il modo più comune di immagazzinare l'idrogeno è come gas compresso in cilindri metallici e compositi a diverse pressioni. Come è stato mostrato nelle lezioni precedenti, molte applicazioni FC utilizzano l'idrogeno a pressioni più elevate.

Sarà utile conoscere la seguente definizione:

La *pressione di esercizio nominale (Nominal Working Pressure, NWP)* è una pressione relativa che caratterizza il funzionamento tipico di un sistema. Per i serbatoi cGH₂ il NWP è una pressione stabilizzata di gas compresso in un contenitore completamente riempito ad una temperatura uniforme di 15 °C [8]. L'idrogeno a bordo dei veicoli FC viene generalmente

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

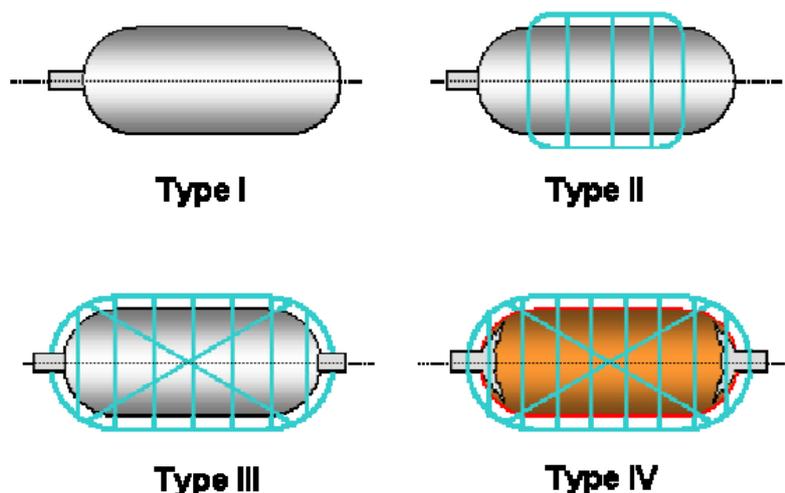
immagazzinato alla NWP di 35 MPa o 70 MPa, con pressioni di riempimento massime del 125% del NWP (rispettivamente 43,8 MPa o 87,5 MPa). Più comunemente l'idrogeno viene erogato a pressioni fino al 125% di NWP. Durante un normale processo di riempimento, la pressione all'interno del contenitore può aumentare fino al 25% al di sopra del NWP poiché la compressione adiabatica del gas provoca il riscaldamento all'interno dei serbatoi. Quando il serbatoio si raffredda dopo il riempimento, la pressione diminuisce. Per la definizione sopra menzionata, la pressione stabilizzata del sistema sarà uguale alla NWP quando il serbatoio è a 15 °C.

4.1 Tipi di contenitori per lo stoccaggio di cGH₂

A causa di una serie di proprietà uniche dell'idrogeno (vedere la lezione "Proprietà dell'idrogeno rilevanti per la sicurezza") l'idrogeno deve essere compatibile con i materiali di cui sono fatte le pareti dei serbatoi di stoccaggio. Sono stati sviluppati e utilizzati quattro tipi di contenitori per il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno:

- Tipo I: contenitore metallico senza saldatura in metallo
- Tipo II: contenitore metallico senza giunture fasciato da un telaio in fibra di resina composita
- Tipo III: rivestimento metallico completamente fasciato con composito in fibra di resina
- Tipo IV: rivestimento polimerico completamente fasciato con composito in fibra di resina.

Nel 2014 è stato prodotto il primo prototipo di serbatoio di tipo V. È un contenitore completamente composito senza rivestimento [9]. Le rappresentazioni schematiche dei tipi di contenitori utilizzati per il cGH₂ sono mostrate nella [Figura 3](#).



Fonte: Barthelemy, 2009 [10].

Figura 3. Tipi di serbatoi di idrogeno utilizzati per lo stoccaggio di idrogeno gassoso compresso.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

La pressione alla quale verrà immagazzinato l'idrogeno influisce principalmente sullo spessore delle pareti del contenitore di stoccaggio, sulla dimensione/peso dei contenitori, sulla scelta dei materiali e sui costi. Solitamente, per la progettazione e la realizzazione di serbatoi di stoccaggio d'idrogeno vengono utilizzati tre tipi di materiali: metalli (alluminio o acciaio), polimeri (polietilene ad alta densità o poliammide) e fibre di carbonio impregnate con resine termoindurenti o termoplastiche. I metalli non dovrebbero né consentire la permeazione dell'idrogeno né essere soggetti a infragilimento da idrogeno, soprattutto se devono subire cicli di pressione/temperatura durante la loro vita. I serbatoi di idrogeno sono progettati per una pressione di rottura minima, con lo spessore minimo delle pareti dettato dalla resistenza alla trazione del metallo [9] o esclusivamente dalla resistenza composita nel caso di serbatoi di tipo IV, dove il rivestimento non è portante. Sebbene il design dei serbatoi di idrogeno sia stato migliorato negli ultimi anni, in particolare attraverso l'utilizzo di materiali leggeri come polimeri e alluminio, rimangono ancora i problemi di grandi volumi e pesi elevati. Ad esempio, la massa di idrogeno immagazzinata in un cilindro di metallo è solo circa l'1% della sua massa totale [11].

I serbatoi di tipo I sono contenitori senza saldatura in acciaio o alluminio. Sono molto pesanti, con pareti spesse. I serbatoi di tipo I sono progettati per pressioni non superiori a 25 MPa. I serbatoi di tipo I sono utilizzati nei veicoli a gas naturale compresso (GNC) e possono essere considerati un'opzione di stoccaggio relativamente economica per alcune applicazioni stazionarie. I serbatoi di tipo II sono dei contenitori metallici senza saldatura avvolti circolarmente in resina fibrosa. Sono anche molto pesanti e possono sopportare pressioni fino a 45-80 MPa. Questi serbatoi possono essere utilizzati come buffers ad alta pressione nelle stazioni di rifornimento di idrogeno. Il loro costo è competitivo a causa di un numero relativamente basso di fibre utilizzate (Figura 3). Sia i serbatoi di tipo I che di tipo II non sono adatti per applicazioni automobilistiche a causa dei pesi elevati e delle grandi dimensioni.

I serbatoi di tipo III e IV sono generalmente più leggeri e hanno pareti più sottili rispetto ai contenitori di tipo I e II. I serbatoi di tipo III con NWP di 35 MPa hanno rivestimenti in alluminio senza saldatura o saldati, completamente avvolti con composito di resina fibrosa. I materiali utilizzati sono meno colpiti dall'infragilimento da idrogeno. I serbatoi di tipo IV con NWP di 70 MPa sono costituiti da rivestimenti non metallici (cioè di plastica) seguiti da uno strato esterno portante composito in fibra/resina. Sono inoltre disponibili delle estremità metalliche per l'installazione di valvole di intercettazione e dispositivi di sfiato della pressione ad attivazione termica (TPRD). La fibra che avvolge il rivestimento polimerico fornisce il livello di resistenza richiesto per contenere l'idrogeno pressurizzato, mentre il rivestimento funge principalmente da barriera alla permeazione [11]. I rapporti minimi di pressione di rottura per rivestimenti compositi con fibre diverse, cioè la pressione minima effettiva di rottura del contenitore divisa per la sua pressione normale di esercizio (NWP), non deve essere inferiore ai valori riportati nella Tabella 2.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Tabella 2. Rapporti minimi di pressione di rottura per differenti tipi di contenitori di idrogeno (*container type*): interamente in metallo (*all metal*); con rivestimento (*over-wrap*) di vetro (*glass*), aramide (*aramid*), Carbonio (*carbon*), ibrido (*hybrid*).

Construction		Container type			
		Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
All metal		2,25			
Over-wrap	Glass		2,4	3,4	3,5
	Aramid		2,25	2,9	3,0
	Carbon		2,25	2,25	2,25
	Hybrid			(1)	

(1) Nota: Per i design di contenitori che utilizzano un rinforzo ibrido, cioè due o più tipi di differenti fibre strutturali, si dovrebbe considerare il carico sostenuto dalle differenti fibre in base ai differenti moduli elastici delle fibre. Il rapporto di tensione per ciascun tipo di fibra strutturale dovrebbe confermare i valori specificati. La verifica dei rapporti di tensione potrebbe essere effettuata utilizzando diverse misurazioni di tensione. Il rapporto minimo di pressione di rottura dovrebbe essere scelto in maniera tale che la tensione calcolata nelle fibre strutturali al rapporto minimo di pressione di rottura per la pressione di esercizio nominale diviso la tensione calcolata nelle fibre strutturali alla NWP rispetti i requisiti di rapporto di tensione per le fibre utilizzate.

Gli esempi di serbatoi di stoccaggio che possono essere trovati nelle applicazioni fisse includono: un gruppo o uno stock di cilindri, gruppo di tubi fissi o cisterne tubolari utilizzati per fornire idrogeno alle stazioni di rifornimento (Figura 4).



Fonte: AirLiquide Image Bank

Figura 4. Esempi di contenitori per lo stoccaggio dell'idrogeno in applicazioni stazionarie: (a) gruppo fisso di cilindri, (b) stock di cilindri.

4.2 Stoccaggio dell'idrogeno a bordo di veicoli

Come accennato in precedenza, i contenitori più adatti per lo stoccaggio di idrogeno a bordo di veicoli sono il Tipo III e il Tipo IV. Queste tecnologie sono ampiamente utilizzate anche per lo stoccaggio di altri gas (es. gas naturale o aria), ma la differenza principale è la necessità di pressioni molto più elevate per lo stoccaggio d'idrogeno a bordo: da 35 a 70 MPa per l'idrogeno

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

rispetto ai 20 MPa per il gas naturale. I sistemi di stoccaggio dell'idrogeno installati a bordo devono svolgere le seguenti funzioni:

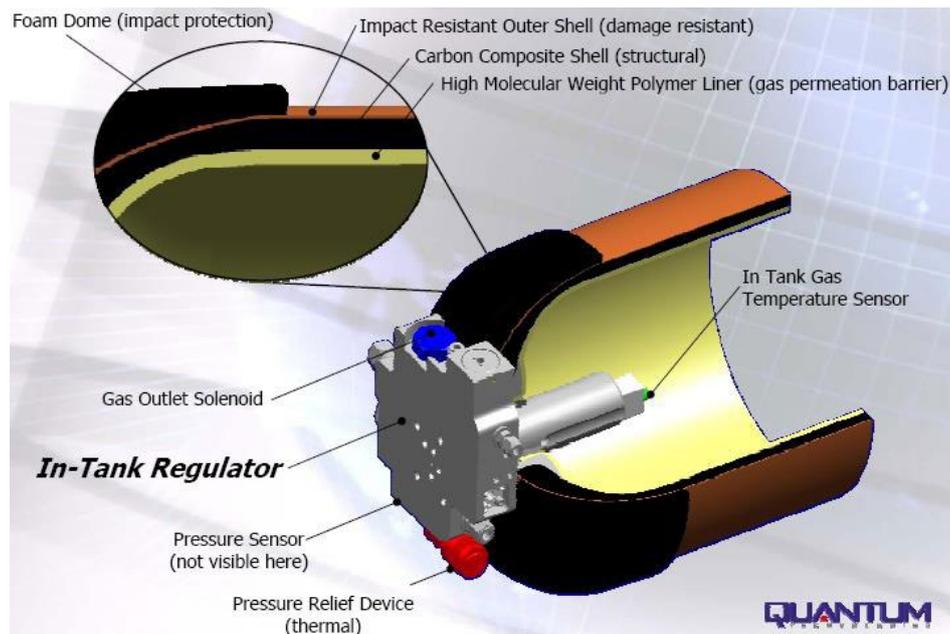
- ricevere l'idrogeno durante il rifornimento;
- contenere l'idrogeno fin quando necessario;
- rilasciare l'idrogeno al sistema FC per alimentare il veicolo.

Gli odierni veicoli per passeggeri a celle a combustibile (FCV) immagazzinano tipicamente fino a 6 kg di idrogeno a bordo necessari per fornire un'autonomia di guida di 400-500 km [4]. Gli autobus alimentati a idrogeno presentano diversi serbatoi sul tetto, analogamente agli autobus a metano, ed il gruppo di celle a combustibile si trova solitamente nel vano motore posteriore. A bordo di un autobus FC possono essere immagazzinati fino a 50 kg di idrogeno. Non solo le case automobilistiche come Toyota o Honda producono serbatoi di idrogeno, ma anche aziende come Lincoln Composites, Plastic Omnium, Dynatek Industries, Quantum Technologies e altre.

Una sezione trasversale dei serbatoi di Tipo IV prodotti da Quantum Technologies è mostrata nella [Figura 5](#). Il serbatoio ha:

- una cupola in schiuma (*foam dome*) resistente agli urti, leggera, capace di assorbire energia e conveniente;
- una calotta esterna resistente agli urti (*impact resistant outer shell*), a prova di proiettile e che conferisce al serbatoio resistenza al taglio/abrasione;
- un guscio in plastica rinforzata con fibra di carbonio (CFRP), che è leggero, resistente alla corrosione, alla fatica, allo scorrimento e al rilassamento (*carbon composite shell*);
- un liner polimerico (*high molecular weight polymeric liner*), leggero, resistente alla corrosione e che funge da barriera alla permeazione.

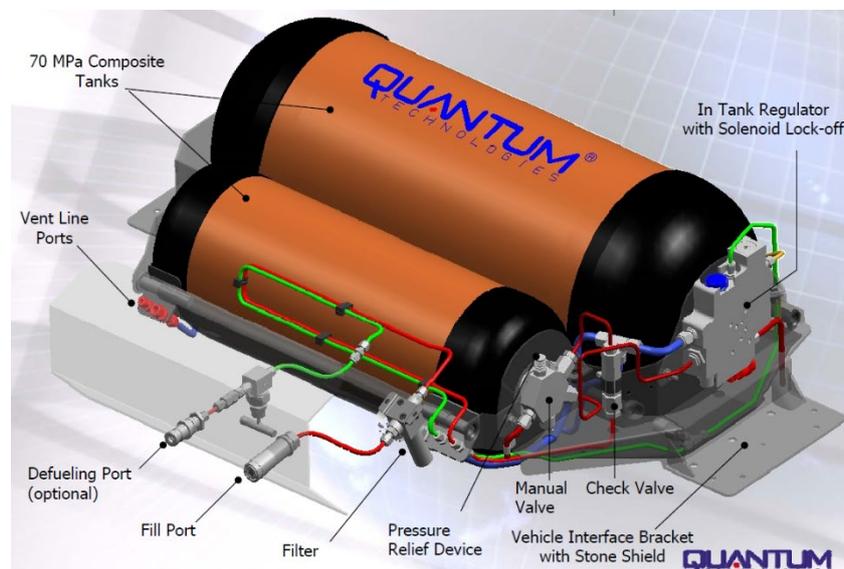
Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno



Source: Warner, 2005 [12]

Figura 5. Sezione di un serbatoio ad idrogeno Quantum con i sistemi integrati per il carburante: sensore di pressione (*pressure sensor*), dispositivo di sfiato della pressione ad attivazione termica (*pressure relief device*).

Una vista generale dei serbatoi compositi Quantum Technologies 70 MPa con le principali caratteristiche di sicurezza e comunicazione è mostrata nella Figura 6. Questi serbatoi sono estremamente robusti e molto più resistenti dei serbatoi di benzina che possono essere fatti di plastica.



Fonte: Warner, 2005 [12]

Figura 6. Serbatoio di stoccaggio di idrogeno compresso di Tipo IV di Quantum Technologies. Terminologia in senso orario: regolatore nel serbatoio con disattivazione solenoide, interfaccia a fascia con il veicolo, valvola di non ritorno, valvola manuale, dispositivo per lo sfiato della pressione, filtro, apertura per il rifornimento, apertura per lo scarico, apertura per le linee di sfiato, serbatoi compositi a 70 MPa.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

4.3 Dispositivi di depressurizzazione

La principale componente per la sicurezza dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno (sia per applicazioni automobilistiche che stazionarie) sono i *dispositivi di limitazione della pressione / di depressurizzazione (pressure relief device, PRD)*, con la seguente definizione: un PRD è un dispositivo di sicurezza che protegge da una rottura del serbatoio di stoccaggio rilasciando una parte o l'intero contenuto del serbatoio in caso di alte temperature, alte pressioni o una combinazione di entrambi [13]. In caso di incendio, il *dispositivo di depressurizzazione ad attivazione termica (Thermally Activated Pressure Relief Device, TPRD)* fornisce un rilascio controllato dell'idrogeno gassoso GH_2 da un contenitore di stoccaggio ad alta pressione prima che le sue pareti siano indebolite dalle alte temperature, portando ad una rottura catastrofica. Le TPRD scaricano rapidamente l'intero contenuto del contenitore. Non si richiudono né consentono la ri-pressurizzazione del contenitore per i sistemi ad idrogeno.

I serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno e i loro TPRD che sono stati oggetto di un incendio dovrebbero essere rimossi dal servizio e distrutti [8]. I PRD sono progettati secondo codici e standard. I PRD dovrebbero essere fabbricati, installati, utilizzati, mantenuti, ispezionati e riparati secondo le leggi e le regole delle giurisdizioni locali [14].

I PRD sono progettati per aprirsi quando la pressione o la temperatura raggiungono un certo limite. I TPRD si aprono se la temperatura è superiore a 108-110 °C. I serbatoi di idrogeno dovrebbero essere protetti con i TPRD non richiudibili (si noti che i veicoli a metano sono solitamente dotati di PRD a richiusura). Ci sono molti tipi di PRD disponibili sul mercato. I più comuni includono un tappo di metallo fusibile, un bulbo di vetro o una baionetta (Figura 7). Un tappo di metallo fusibile all'interno del PRD si scioglie quando le temperature sono superiori a 110 °C, aprendosi e sfiatando l'intero contenuto del serbatoio. Un bulbo di vetro in un PRD (Figura 7a) è cavo e contiene liquido. Al riscaldamento il bulbo si rompe; permette al supporto di spostarsi a sinistra. Questo apre la guarnizione dell'o-ring e scarica il gas attraverso le aperture radiali. Una PRD a baionetta (Figura 7b) al raggiungimento della sua temperatura di attivazione (ca. 124 °C) si scioglie e consente al cuscinetto a sfera di muovere e rilasciare la molla, che perfora il disco di sicurezza con una baionetta. Il contenuto dei serbatoi di stoccaggio viene rilasciato attraverso la baionetta cava.

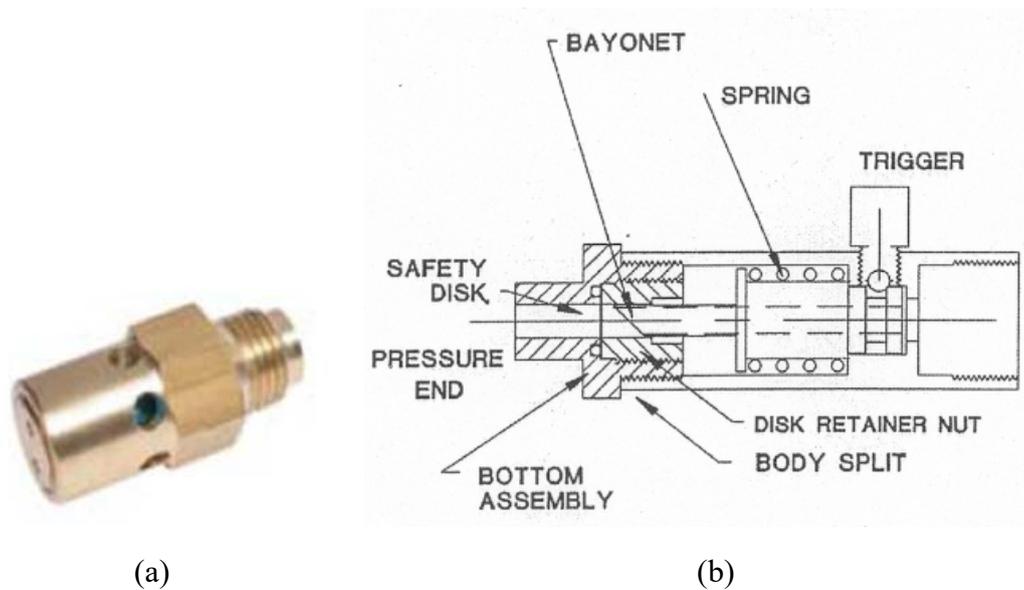


Figura 7. Tipi di PRD a bulbo di vetro (a) e a baionetta (b).

Senza un PRD, il surriscaldamento del serbatoio di accumulo può provocare la sua rottura catastrofica, rilasciando il gas infiammabile e la grande quantità di energia meccanica immagazzinata a causa della compressione. “Anche senza l'energia chimica dell'infiammabilità del gas, il rilascio meccanico di pressione può causare la rottura dei vincoli del serbatoio, perforare qualsiasi contenimento fornito dalla carrozzeria del veicolo e volare per grandi distanze. Con il PRD in atto, il rilascio controllato può provocare una fiamma intensa per un breve periodo (fino a quando la pressione nel serbatoio non viene scaricata), ma è probabile che il rischio complessivo sia ridotto” [15].

Sfortunatamente, anche quando i PRD sono installati, potrebbero fallire in diverse modalità: o per un'attivazione prematura o per il mancato sfiato adeguato o per la mancata attivazione del tutto, che è lo scenario più pericoloso. Le ragioni dei guasti del PRD sono diverse. I PRD possono essere bloccati da sporcizia, pietre o ghiaccio e quindi non agiscono quando necessario. Possono corrodersi o danneggiarsi in maniera tale da rilasciare il gas quando non dovrebbero. I video registrati dal Southwest Research Institute durante i test in cui i PRD non sono riusciti aprirsi sia per serbatoi di stoccaggio del metano che dell'idrogeno possono essere trovati qui: <http://depts.washington.edu/vehfire/begin.html>.

5. Conseguenze della rottura catastrofica di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione

Cosa succede se la TRPD non si attiva in caso di incendio? Gli studi effettuati presso il Southwest Research Institute, USA [16, 17] hanno dimostrato che si verificherà la rottura catastrofica del serbatoio.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

5.1 Rischi e problemi di sicurezza associati al cGH2: riepilogo

I potenziali pericoli associati ad un serbatoio di idrogeno compresso a bordo di un veicolo includono:

- Difficoltà nell'identificazione del rilascio di idrogeno poiché il gas è inodore, incolore e insapore. Le sostanze odoranti non possono essere aggiunte all'idrogeno.
- L'idrogeno può causare l'*infragilimento* dei metalli. Ciò può comportare la diminuzione della resistenza del materiale e, di conseguenza, la rottura del contenitore, con conseguente perdita di idrogeno.
- Accumulo di idrogeno, per un lungo periodo di tempo, in locali quali garage o officine meccaniche, vani passeggeri dei veicoli. L'*asfissia* potrebbe verificarsi a causa della sostituzione dell'aria con l'idrogeno.
- Formazione di miscele infiammabili idrogeno-ossigeno o idrogeno-aria. L'immissione di miscele infiammabili in un sistema di ventilazione dell'edificio può portare a una deflagrazione o addirittura a una detonazione.
- I getti di idrogeno ad alta pressione possono tagliare la pelle [18].
- Un'onda d'urto e il suo impulso possono portare a: danni al timpano delle persone, rottura del serbatoio, frammenti volanti, vetri rotti, ecc.
- Il "*Pressure peaking phenomenon*" può portare al crollo del garage in un solo secondo (l'argomento sarà trattato nelle lezioni successive).
- L'idrogeno può innescarsi facilmente poiché il suo MIE è 0,017 mJ (10 volte inferiore rispetto ad altri combustibili). Una scintilla statica può accendere l'idrogeno rilasciato.
- Quando l'idrogeno puro sta bruciando, le sue fiamme sono invisibili alla luce del giorno.
- L'idrogeno brucia rapidamente e non produce fumo.
- Un incendio esterno, calore o radiazione termica possono causare la rottura meccanica di un serbatoio a causa della decomposizione termica dei materiali polimerici e compositi. Il valore attuale della resistenza al fuoco (disponibile al pubblico) è di circa 12 minuti prima che possa verificarsi la rottura catastrofica.
- In caso di malfunzionamento della TPRD, è possibile lo scenario peggiore della rottura catastrofica del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno, che produce una *fireball*, esplosione con onda d'urto e proiezione di frammenti in fiamme.

6. Tecnologia di sicurezza

I contenitori compositi per lo stoccaggio a bordo di veicoli di idrogeno ad alta pressione sono stati prodotti ed utilizzati per applicazioni stradali, ferroviarie, marittime e aeronautiche in molti paesi del mondo. Il punto più debole dei contenitori compositi è la loro reazione al fuoco.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Ad esempio, in un incendio localizzato la TPRD potrebbe non essere avviata, come dimostrato da incidenti con veicoli a gas naturale compresso negli Stati Uniti. Inoltre, la TPRD potrebbe essere bloccata dall'esposizione alle fiamme in un incidente, ecc. Questi potenziali difetti ingegneristici nella sicurezza dell'idrogeno possono diventare estremamente critici per la protezione di persone o cose, a causa delle conseguenze devastanti della rottura del serbatoio, ad esempio onde d'urto, fireball e proiettili. La valutazione quantitativa del rischio dell'uso di veicoli alimentati a idrogeno (HPV) sulle strade di Londra, condotta presso l'HySAFER Center dell'Università dell'Ulster, ha dimostrato che il rischio dell'utilizzo di auto a idrogeno è accettabile se il tempo alla rottura del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno in un incendio, vale a dire il grado di resistenza (FRR), è di circa 50 min [19]. Questo FRR richiesto non è paragonabile a quello attualmente osservato negli esperimenti: $FRR = 4-6$ min.

6.1 Nuovo trend nel 2020

Negli ultimi 10 anni, i grandi serbatoi a pressione ricoperti con compositi sono stati una soluzione praticabile per l'integrazione del sistema di stoccaggio dell'idrogeno nell'architettura del veicolo sviluppata principalmente per i motori a combustione. Con la rapida diffusione dei veicoli a batteria elettrica (BEV) in tutto il mondo, le case automobilistiche hanno la necessità di adattare la stessa architettura del veicolo ai design di sistemi di stoccaggio con serbatoi conformabili. L'integrazione di entrambi i sistemi energetici nella stessa carrozzeria consentirebbe economie di scala, semplificando e riducendo i processi di ingegneria e produzione, consentendo una produzione flessibile capace di tamponare le fluttuazioni della domanda senza compromettere le aspettative dei clienti in termini di spazio, prestazioni, sicurezza o costi. Di conseguenza, i nuovi design delle case automobilistiche ambiscono ad utilizzare la stessa architettura per i veicoli BEV e FCEV (Figura 8) tramite serbatoi a forma di "scatola" – “*box-shape tanks*”, che aumenterebbero anche l'autonomia dei veicoli sfruttando gli spazi vuoti che rimarrebbero se si usassero serbatoi cilindrici.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

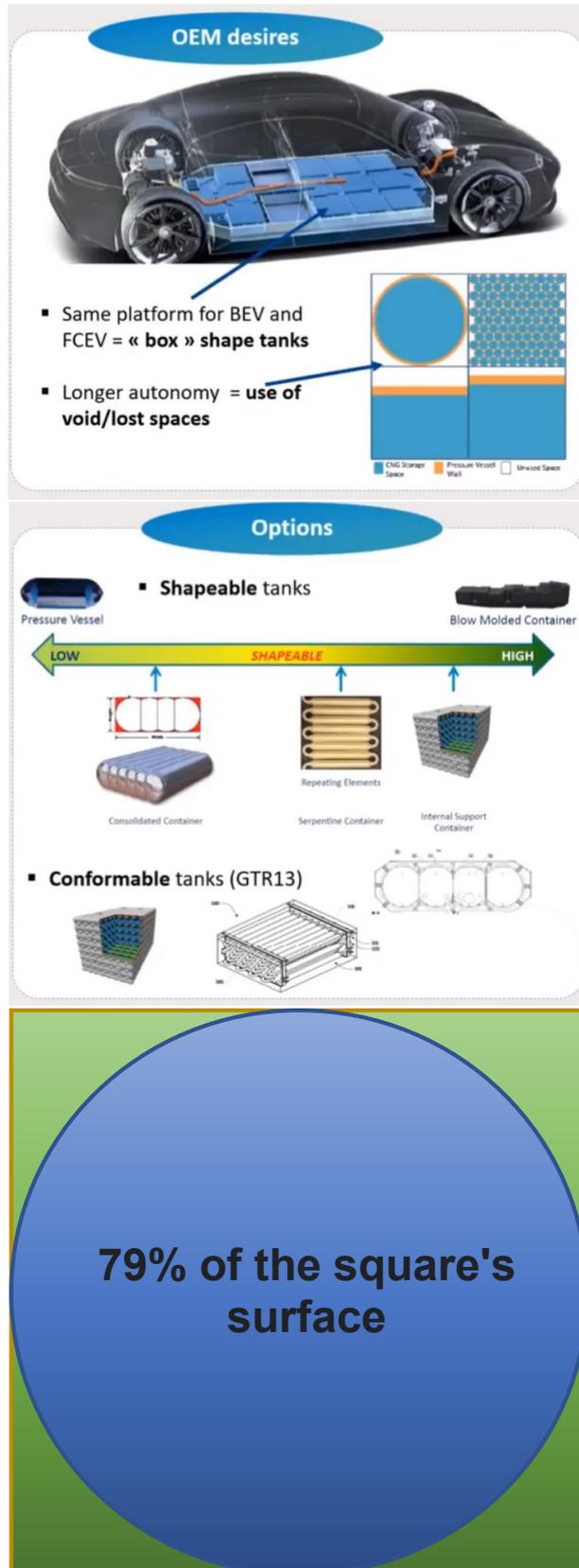


Figura 8. Nuovo trend per l'integrazione e i design dei recipienti di gas compresso. Opzioni - Contenitori in ordine crescente per livello di modellabilità: vessel pressurizzato, container consolidato, container a serpentina con elementi ripetuti, container con supporto interno, contenitore stampato per soffiaggio - Tank adattabili (GTR13).

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

La Figura 9 mostra una panoramica dei diversi serbatoi a pressione che possono essere utilizzati per sistemi alternativi di stoccaggio dell'idrogeno da integrare negli spazi delle batterie. I serbatoi a pressione di Tipo I, -II, -III, -IV e -V possono essere integrati come serbatoi a pressione autonomi (come attualmente utilizzati nei comuni veicoli a celle a combustibile) oppure possono essere disposti in modo simile a un portapenne nella parte inferiore del veicolo, nello spazio quadrato progettato per la batteria dei veicoli elettrici. I serbatoi possono essere collegati in serie o in parallelo e sono i componenti principali del sistema di stoccaggio dell'idrogeno. Questi serbatoi a pressione hanno ancora la loro tipica forma cilindrica con parti a cupola alle estremità di ciascun cilindro, ma grazie alla capacità di adattare la loro forma complessiva a uno spazio di progettazione a forma libera, potrebbero essere classificati come "serbatoi a pressione conformabili". In questa categoria di "serbatoi conformabili" si trovano anche i cosiddetti "snake tank" e "paddle pressure tanks".

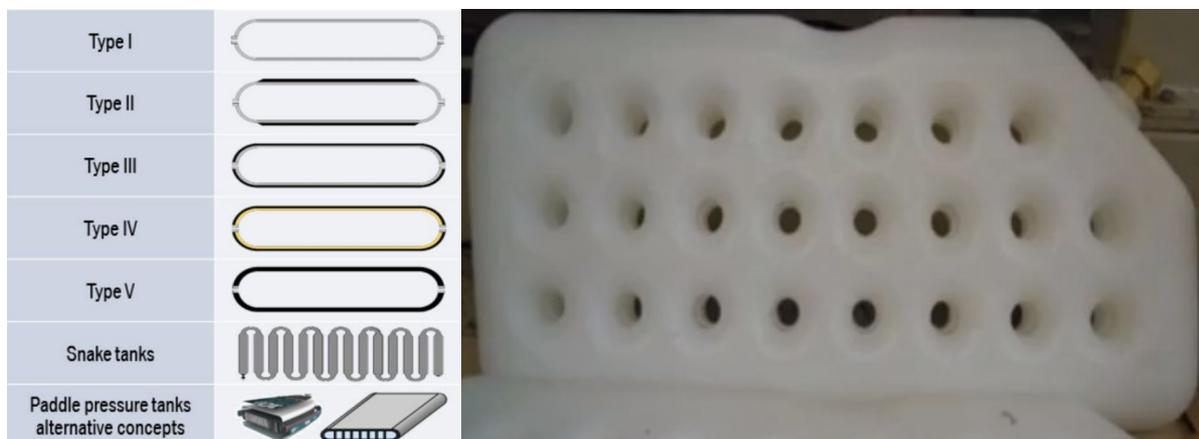


Figura 9. Serbatoi classici e alternativi & rivestimenti alternativi prodotti da RAIGI.

7. Utilizzo di e-Laboratory

La piattaforma e-Laboratory per la sicurezza dell'idrogeno è stata introdotta nella Lezione 1. Numerosi strumenti sono particolarmente utili per le applicazioni di stoccaggio. Questi includono il modello di calcolo del rilascio non-stazionario da un serbatoio di stoccaggio, il tempo alla rottura del serbatoio e i modelli per le *fireball*.

Bibliografia

1. DoE. Hydrogen storage (2015). Available from: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [accessed on 06.11.20].
2. NASA. Summary: space applications of hydrogen and fuel cells. Available from: http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html [accessed on 06.11.20].

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

3. Introduction to Hydrogen for Code Officials, U.S. Department of Energy, Washington DC. Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/training/code_official_training/ [accessed on 06.11.20].
4. US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.11.20].
5. Risø Energy Report 3: Hydrogen and its competitors (2004). Edited by Larsen, H, Feidenhans, R and Petersen, LS. Risø National Laboratory. ISBN 87-550-3349-0.
6. Zuettel, A (2013). Hydrogen: production, storage, applications and safety. H2FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 September 2013, Crete, Greece.
7. DoE targets for on-board hydrogen storage systems for light-duty vehicles (2009). Published on DOE/EERE website. Available from: http://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/targets_onboard_hydro_storage.pdf [accessed on 06.11.20].
8. GTR, Proposal for a Global Technical Regulation (GTR) on hydrogen fuelled vehicles, 2013. ECE/TRANS/WP.29/GRSP/2013/41. United Nations. Economic Commission for Europe. Inland Transport Committee. World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations, 160th Session, Geneva, 25-28 June 2013.
9. Mafeld, A. (2015). CPVs: Regional trends in the global market. JEC Asia: Composite Pressure Vessels Forum. Singapore, October 22, 2015.
10. Barthelemy, H (2009). Hydrogen storage technologies: compatibility of materials with hydrogen. Teaching materials of the 4th ISCARW, Corsica, June, 2009.
11. Klebanoff, L (Ed) (2012). Hydrogen storage technology: Materials and applications. Boca Raton: CRC Press. Taylor&Francis.
12. Warner, MJ (2005) Low cost, high efficiency, high pressure hydrogen storage tanks, Quantum Technologies, Irvine, CA. Available from: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf [accessed on 06.11.20].
13. Sunderland, P (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
14. Malek, MA (2006). Pressure relief devices ASME and API code simplified. New York: McGraw Hill.
15. Motor Vehicle Fire Investigation, computer-based training accessed. Available from: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [accessed on 06.11.20].

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

16. Zalosh, R (2007). Blast waves and fireballs generated by hydrogen fuel tank rupture during fire exposure. Proceedings on the 5th Seminar on Fire and Explosion Hazard, Edinburgh, UK, 23-27 April 2007, pp. 2154-2161.
17. Weyandt, N (2006). Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV, Motor Vehicle Fire Research Institute. Report. December, 2006. Available from: www.mvfri.org [accessed 06.11.20].
18. Hammer, W (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, chapter 19.
19. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, 'Risk assessment methodology for onboard hydrogen storage', Int. J. Hydrog. Energy, vol. 43, no. 12, pp. 6462–6475.