



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 3

Stoccaggio dell'idrogeno

Livello IV

Specialista

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

La lezione è anche disponibile ai livelli I - III.

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. Particolare attenzione viene prestata al metodo più comune di stoccaggio dell'idrogeno in serbatoi di stoccaggio ad alta pressione. Sono stati considerati i diversi tipi di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno ed i loro componenti principali. Sono stati discussi in dettaglio gli argomenti rilevanti per i vigili del fuoco come le conseguenze di una rottura catastrofica del serbatoio e il grado di resistenza al fuoco dei serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno. Questa lezione tratta anche il tema della "tecnologia leak no burst" all'avanguardia.

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, prevenzione di esplosione, leak-no-burst

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. 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	12
4.3 Dispositivi di depressurizzazione.....	15
4.4 Testing dei serbatoi cGH ₂	18
5. Stoccaggio di idrogeno liquefatto	24
6. Stoccaggio dell'idrogeno in materiali solidi	26
7. Conseguenze della rottura catastrofica di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione (onda d'urto, fireballs, proiettili).....	27
7.1 Rating di resistenza al fuoco dei serbatoi di idrogeno	29
7.2 Strategie di sicurezza per lo stoccaggio intrinsecamente sicuro di idrogeno ad alta pressione	30
7.3 Rischi e problemi di sicurezza associati al cGH ₂ : riepilogo.....	31
8. Tecnologia di sicurezza Leak-no-burst.....	32
9. Nuove tecnologie di stoccaggio	34
9.1 Costo di stoccaggio	35
9.2 Volume di stoccaggio, <i>footprint</i> e modularità.....	35
9.3 Nuovo trend nel 2020.....	36
10. Utilizzo di e-Laboratory.....	38
10.1 Dinamica di blowdown di un serbatoio di stoccaggio.....	38
10.1.1 Modello adiabatico.....	39
10.1.2 Modello isotermico	39
10.2 Correlazioni di scala della Fireball.....	41
Bibliografia	42

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

1. Target audience

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

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 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 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

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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 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

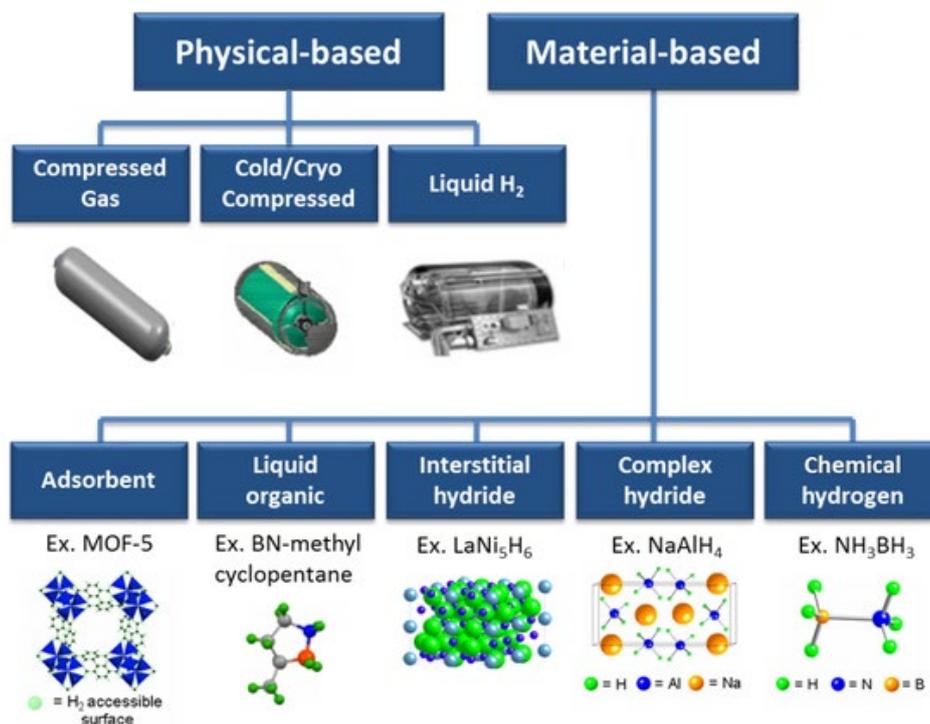
¹ La capacità gravimetrica determina il peso del serbatoio per stoccare una data quantità di H₂

Lezione 3: Stoccaggio dell'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>

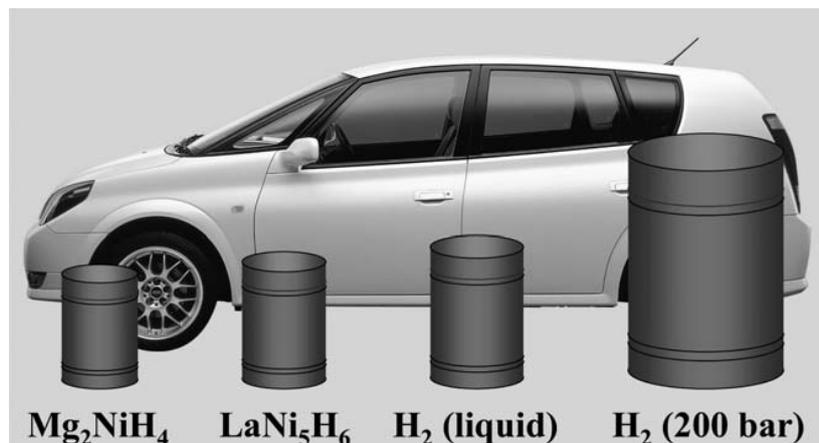
Figura 1. Panoramica delle tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno - Fisico: gas compresso, crio-compresso, liquido; Materiali: adsorbente, liquido organico, idruro interstiziale, idruro complesso, idrogeno chimico.

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

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

1 atm di pressione è di -253°C . L' LH_2 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. Inoltre, il processo di compressione dell'idrogeno ne aumenta la densità volumetrica. L'idrogeno per uso industriale o di laboratorio viene generalmente compresso a pressioni di 15-20 MPa (150-200 bar). Nei veicoli FC, l'idrogeno pressurizzato a 35-70 MPa viene immagazzinato in serbatoi di stoccaggio a bordo. Nelle stazioni di rifornimento l'idrogeno gassoso viene pressurizzato (fino a 100 MPa) in più fasi e immagazzinato in banchi di contenitori. Ad esempio, è possibile utilizzare tre diversi livelli di pressione in una stazione di rifornimento con stoccaggio gassoso: stoccaggio a bassa pressione (in serbatoi a "sigaro", $P=4,5$ MPa); stoccaggio a media pressione (in un gruppo di bombole/cilindri, $P=20-50$ MPa) e stoccaggio ad alta pressione (in serbatoi/cilindri compositi, $P=70-100$ MPa). Le principali preoccupazioni relative al cGH₂ sono:

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

- la grande quantità di energia necessaria per la compressione;
- lo stress sui materiali dei contenitori causato da cicli ripetuti da basse ad alte pressioni;
- i problemi di sicurezza intrinseci per l'uso di pressioni così elevate nei serbatoi;
- i pesi elevati e i costi aggiuntivi per la progettazione di tali serbatoi.

Dovrebbero essere presi in considerazione anche altri problemi come la permeazione dell'idrogeno e l'infragilimento. Pertanto, i contenitori utilizzati per lo stoccaggio di cGH₂ devono essere realizzati con materiali robusti e devono resistere a pressioni elevate senza perdita di contenimento. La progettazione e la produzione, il trasporto e l'uso di serbatoi adatti allo stoccaggio di idrogeno pressurizzato sono regolamentati da agenzie governative. I serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno progettati (così come i materiali di cui sono fatti) dovrebbero essere conformi ai requisiti delle RCS sviluppati da ISO, CGA, ASME e altre organizzazioni.

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 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.

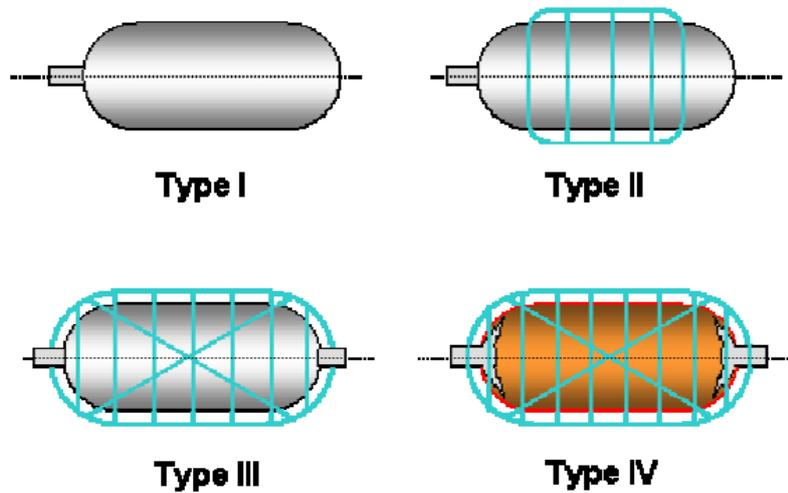
4.1 Tipi di contenitori per lo stoccaggio di cGH₂

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.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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.

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 fragilimento 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

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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.

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.

Nel corso della revisione del GTR n. 13 Fase 2 [32] è stata presa la decisione di ridurre la pressione minima di rottura dal 225% al 200% della pressione di esercizio nominale (NWP). Vale la pena ricordare che l'autore si è opposto a questa riduzione del comitato [33]. Una pressione di rottura minima di 2 volte il NWP corrisponde solo al 160% della pressione massima di servizio prevista durante il servizio.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Sebbene questi cilindri siano più leggeri di quelli contenenti rivestimenti interamente in metallo, sono più costosi. Lo svantaggio dei serbatoi di tipo IV è la possibilità di permeazione dell'idrogeno attraverso il rivestimento polimerico. Attualmente, questi tipi di serbatoi sono preferibilmente utilizzati per applicazioni automobilistiche (carrelli elevatori, automobili, autobus, ecc.).

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 utilizzate 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

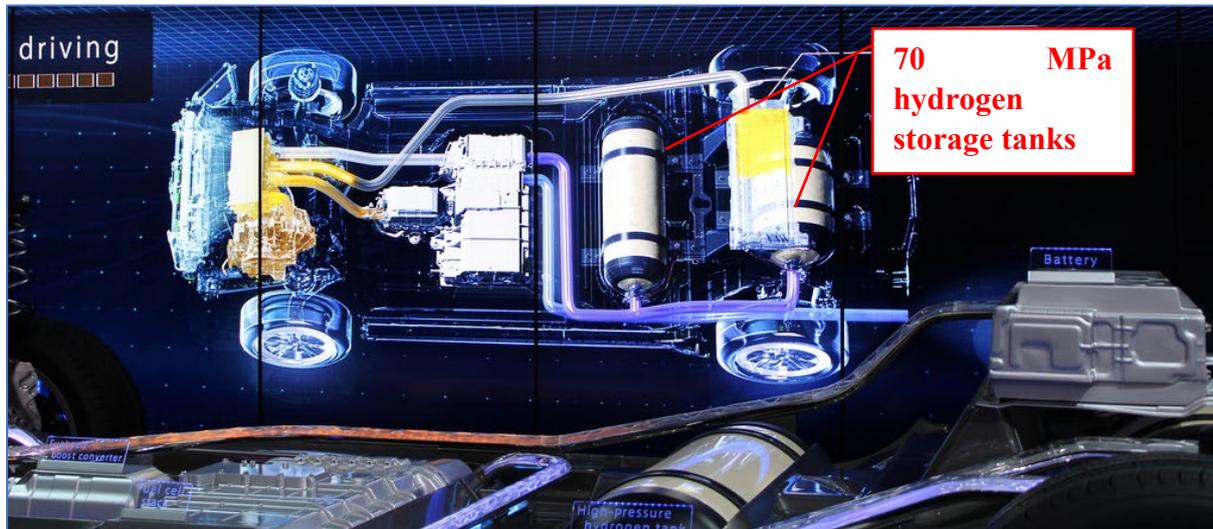
Come accennato in precedenza, i contenitori più adatti per lo stoccaggio di idrogeno a bordo di veicoli sono il Tipo III e il Tipo IV. Queste tecnologie sono ampiamente utilizzate anche per lo stoccaggio di altri gas (es. gas naturale o aria), ma la differenza principale è la necessità di pressioni molto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

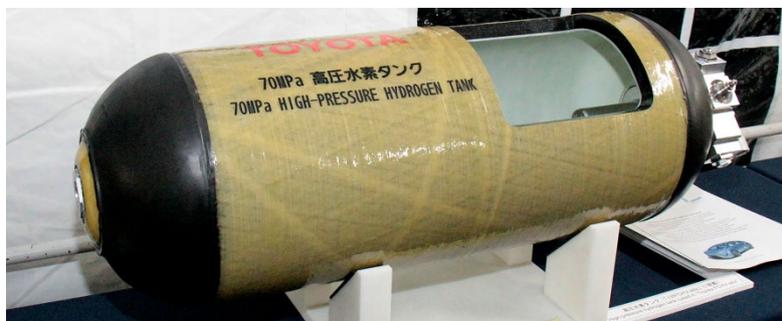
Attualmente, i veicoli FC utilizzano serbatoi che immagazzinano cGH_2 . Lo stoccaggio a bordo di LH_2 non è attualmente ampiamente utilizzato commercialmente nei veicoli [4]. L'implementazione di LH_2 per applicazioni automobilistiche è in fase di sviluppo come tecnologia all'avanguardia. Il sistema a idrogeno a bordo di solito contiene: uno o più serbatoi di stoccaggio cGH_2 , un recipiente per il rifornimento e le linee del carburante idrogeno. I serbatoi si trovano solitamente nella parte posteriore del veicolo. Ogni serbatoio è dotato del proprio TPRD. In caso di incendio, i TPRD rilasceranno idrogeno individualmente o possono

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

essere indirizzati a un'unica posizione di sfiato. La direzione di rilascio dell'idrogeno dal TPRD è verticalmente verso il basso o leggermente inclinata quando un'auto è in posizione normale, con quattro ruote a terra [4, 8]. Le linee del carburante a idrogeno contengono idrogeno a pressioni molto più basse (da ambiente a circa 0,7 MPa) rispetto ai serbatoi. Le linee sono realizzate in acciaio inossidabile compatibile con idrogeno. Un esempio di un veicolo FC, Toyota Mirai, e dei suoi serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno (70 MPa) sono mostrati nella Figura 5. Maggiori dettagli su questa vettura possono essere trovati su: <http://www.toyota.com/mirai/fcv.html>.



(a)



(b)

Fonte: Google Images, loyalty free.

Figura 5. (a) Componenti principali del veicolo Toyota Mirai FC, e (b) serbatoio di stoccaggio di idrogeno.

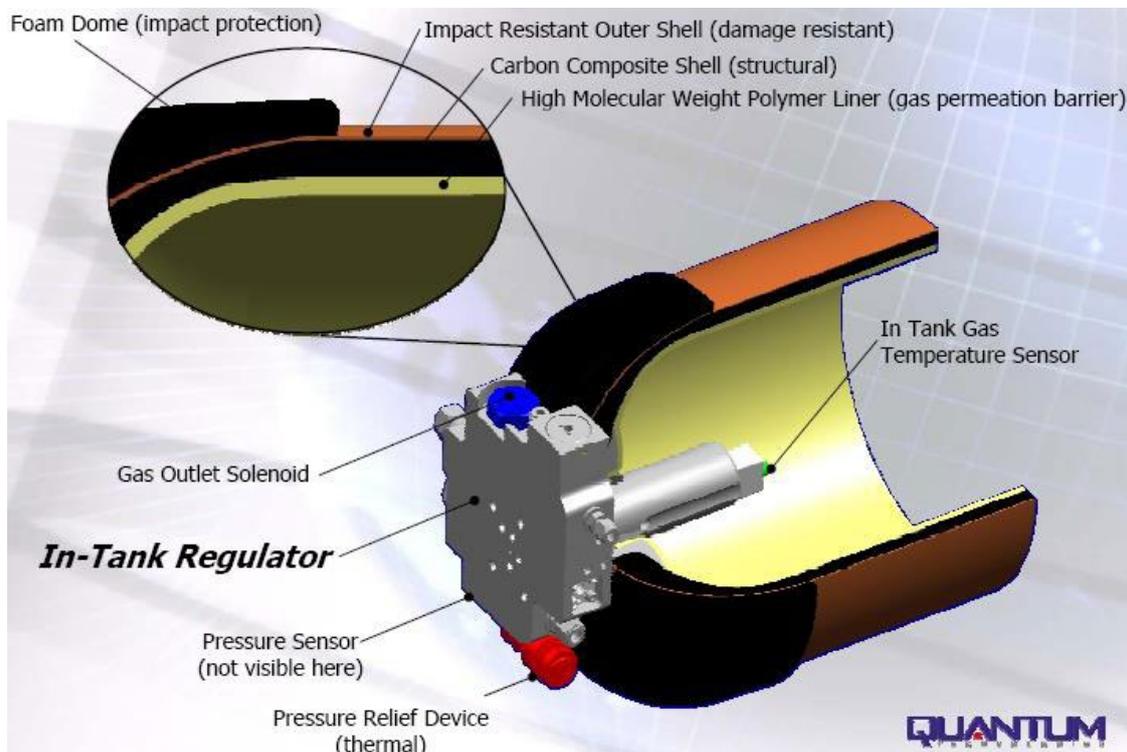
Gli odierni veicoli per passeggeri a celle a combustibile (FCV) immagazzinano tipicamente fino a 6 kg di idrogeno a bordo necessari per fornire un'autonomia di guida di 400-500 km [4]. Gli autobus alimentati a idrogeno presentano diversi serbatoi sul tetto, analogamente agli autobus a metano, ed il gruppo 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

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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 6](#). 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.

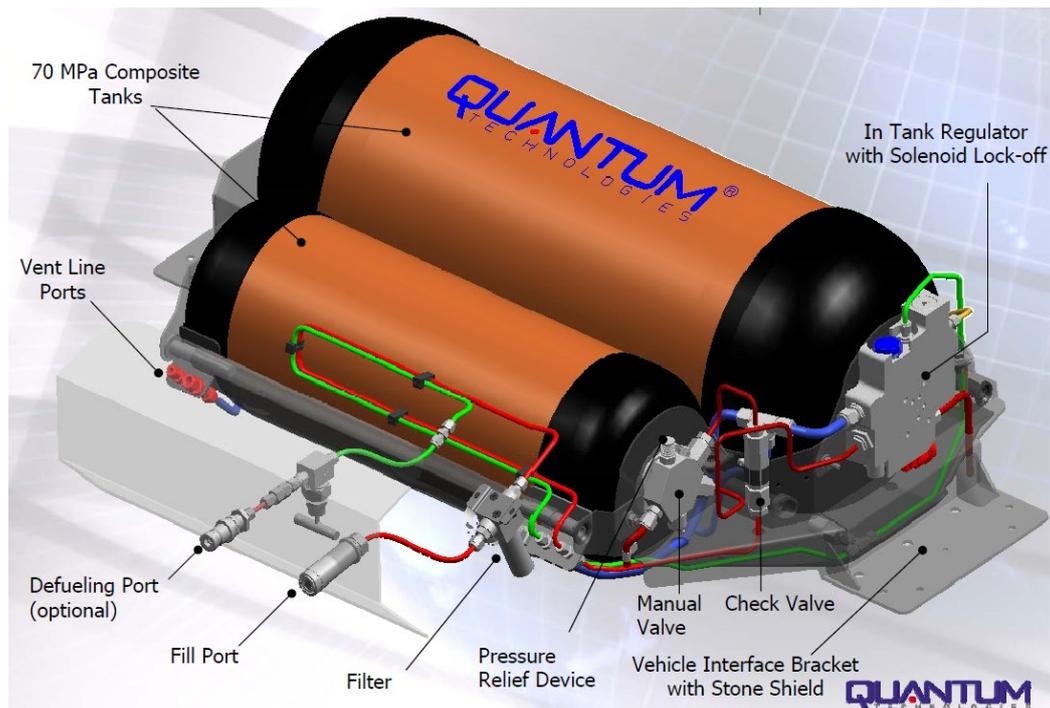


Source: Warner, 2005 [12]

Figura 6. 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 7](#). Questi serbatoi sono estremamente robusti e molto più resistenti dei serbatoi di benzina che possono essere fatti di plastica.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno



Fonte: Warner, 2005 [12]

Figura 7. 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.

Il problema principale per i serbatoi di tipo IV è la permeazione dell'idrogeno attraverso il rivestimento polimerico. Secondo il regolamento UE il rateo di permeazione dell'idrogeno (a 20 °C) per un'auto FC non deve superare i 6 Nml/ora/L per evitare la formazione di una composizione infiammabile nello scenario realistico peggiore di un garage privato con rateo di ventilazione pari 0,03 ricambi d'aria all'ora (ACH) [13]. Il fenomeno della permeazione sarà discusso ulteriormente in questa lezione. La permeazione dell'idrogeno attraverso il rivestimento polimerico può portare al suo accumulo nello spazio tra il rivestimento e il CFRP formando una "bolla". Ciò può causare un collasso parziale o totale del *liner* (rivestimento), quando la pressione dell'idrogeno accumulato diventa superiore alla pressione interna del liner (ad esempio durante la depressurizzazione del serbatoio). Pertanto, lo sviluppo di polimeri specializzati è necessario per affrontare questo problema.

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 [14]. In caso di incendio, il *dispositivo di depressurizzazione ad*

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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 [15]. Secondo il regolamento (UE) n. 406/2010 della Commissione europea, lo stoccaggio dell'idrogeno a bordo deve essere dotato di PRD/TPRD [13].

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 8). 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 8a) 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 8b) 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.

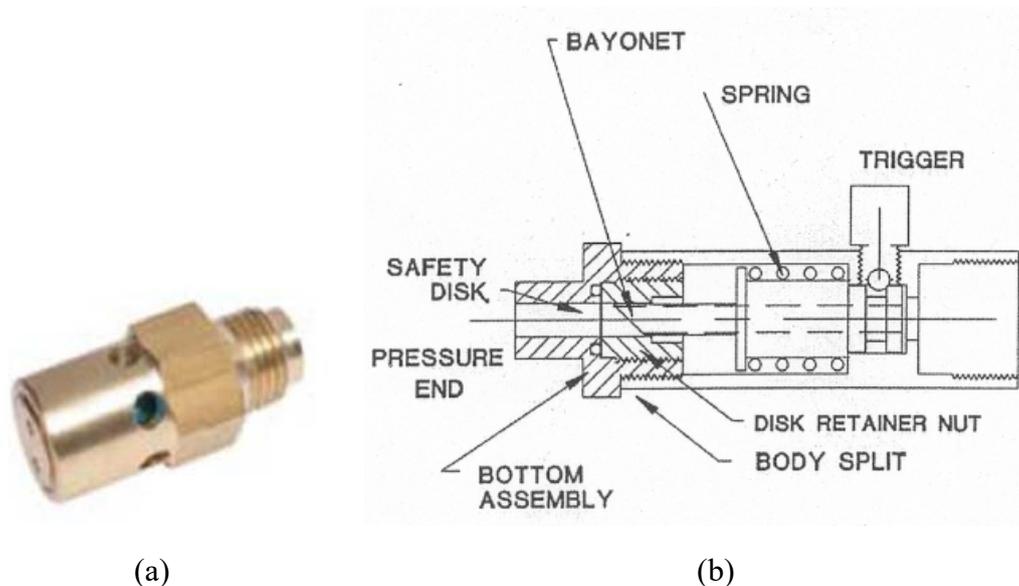


Figura 8. Tipi di PRD a bulbo di vetro (a) e a baionetta (b).

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

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” [16].

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>.

Secondo i regolamenti tecnici globali (GTR) sui veicoli alimentati a idrogeno (2013), un PRD dovrebbe essere un "dispositivo non richiudibile e attivato termicamente". Dovrebbe essere installato direttamente nell'apertura di un serbatoio, o almeno in uno di un insieme di serbatoi, o in un'apertura di una valvola montata nel serbatoio, in modo tale da scaricare l'idrogeno da un'apertura che sfoghi all'esterno del veicolo. Non deve essere possibile isolare il PRD dal serbatoio protetto dal PRD, a causa del normale funzionamento o del guasto di un altro componente [8].

Anche come da disposizioni del GTR [8] lo scarico di gas idrogeno dal PRD non deve essere diretto:

- verso terminali elettrici esposti, interruttori elettrici esposti o altre fonti di accensione;
- dentro o verso il vano passeggeri o bagagli del veicolo;
- dentro o verso qualsiasi passaruota del veicolo;
- verso qualsiasi componente di classe 0;
- in avanti rispetto al veicolo, oppure orizzontalmente dal retro o dai lati del veicolo [8].

La direzione di un rilascio di idrogeno TPRD è indicata nella [Figura 9](#) [4].

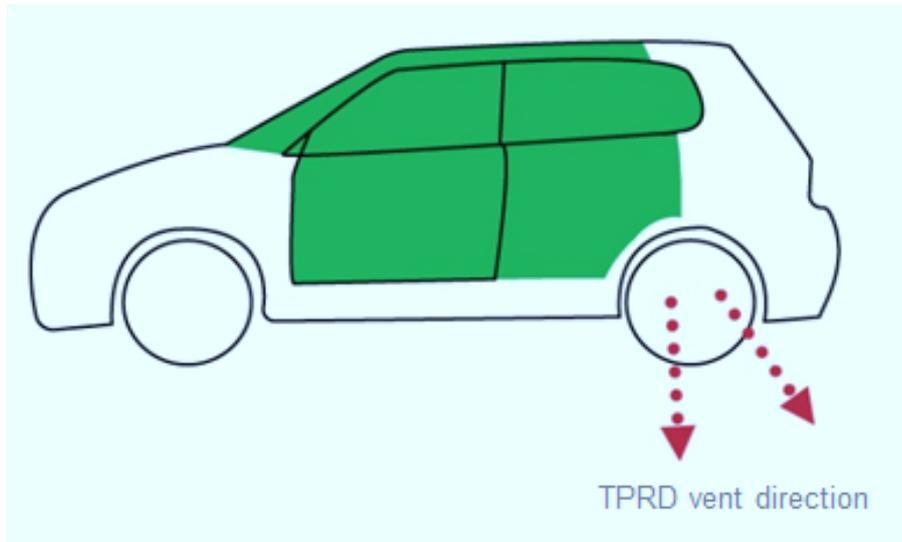


Figura 9. Possibili direzioni del rilascio di idrogeno nel caso di attivazione del TPRD in un veicolo FC.

4.4 Testing dei serbatoi cGH₂

Tutti i tipi di serbatoi per lo stoccaggio di cGH₂ devono essere progettati, fabbricati, testati e mantenuti in conformità con i codici e gli standard pertinenti. Il collaudo dei materiali e lo stoccaggio vengono effettuati a livello nazionale ed internazionale (GTR). Gli esempi di alcuni tipi di test di stoccaggio dell'idrogeno includono [4, 8]:

- *Prova di incendio.* Il serbatoio deve sfiatare attraverso il TPRD non richiudibile e non deve rompersi se esposto a un incendio della durata di 20 minuti. Le condizioni di questa prova saranno discusse in dettaglio nel corso di questa lezione.
- *Prova di scoppio idrostatico.* La pressione alla quale il serbatoio scoppia, in genere più di 2,25 volte la pressione di esercizio.
- *Prova ciclica a pressione ambiente.* I serbatoi di idrogeno non devono guastarsi prima di aver raggiunto 11.250 cicli di riempimento (che rappresentano una durata di 15 anni di utilizzo nei veicoli commerciali pesanti).
- *Test di penetrazione.* Il serbatoio non deve rompersi quando un proiettile perforante o un dispositivo di impatto con un diametro di 7,62 mm o superiore penetra completamente nella sua parete.
- *Prova di perdita prima della rottura.* Il serbatoio dovrebbe guastarsi per perdita o superare il numero di cicli di riempimento (11.250).

L'obiettivo di tutti i test è che i serbatoi sfiatino e non si rompano [4].

Consideriamo la *prova di incendio (bonfire test)* in dettaglio poiché ha un'elevata rilevanza per i vigili del fuoco. Gli RCS selezionati rilevanti per la prova di incendio sono indicati nella [Tabella 3](#).

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Tabella 3. RCS applicabili alla prova di incendio per serbatoi di stoccaggio di idrogeno ad alta pressione [36].

RCS	Titolo	Nazione	Anno
SAE J2578	General fuel cell vehicle safety <i>Sicurezza generale dei veicoli a celle a combustibile</i>	U.S.	2002 2009 riedita
SAE J2579	Fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles <i>Sistemi di alimentazione a celle a combustibile e altri veicoli a idrogeno</i>	U.S.	2008 2009 riedita
JARI S001	Technical standard for containers of compressed hydrogen vehicle fuel devices <i>Standard tecnico per i dispositivi di alimentazione per container di idrogeno compresso nei veicoli</i>	Giappone	2004
ISO 15869	Gaseous hydrogen and hydrogen blends - Land vehicle fuel tanks (Technical Specification) <i>Idrogeno gassoso e miscele di idrogeno - Serbatoi di carburante per veicoli terrestri (Specifiche tecniche)</i>	Internazionale	2009
EU regulation 406/2010	Implementing EC Regulation 79/2009 on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles <i>Attuazione del regolamento CE 79/2009 sull'omologazione dei veicoli a motore alimentati a idrogeno</i>	EU	2010
GTR 2013	Global Technical Regulation (GTR) on hydrogen and fuel cell vehicles. (ECE/TRANS/WP. 29/GRSP/2013/41). <i>Regolamento tecnico globale (GTR) sui veicoli a idrogeno e celle a combustibile. (ECE/TRANS/WP. 29/GRSP/2013/41).</i>	Internazionale	2013

L'ultima versione del GTR [8] richiede che il serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno sia dotato di un TPRD, una valvola di non ritorno, una valvola di intercettazione e qualsiasi altra caratteristica aggiuntiva, comprese le linee di sfiato e le coperture delle linee di sfiato e qualsiasi schermatura applicata direttamente al serbatoio (come rivestimenti termici e coperture/barriere su TPRD(s)). Un sistema di stoccaggio d'idrogeno viene pressurizzato al NWP ed esposto al fuoco, per 10 minuti in un incendio localizzato (cioè quando solo una parte del serbatoio è esposta alle fiamme) e poi progredisce verso una fase di incendio completamente avvolgente (*engulfing fire*). Un serbatoio ad alta pressione deve sfiatare attraverso un TPRD in modo controllato (a pressioni inferiori a 1 MPa) senza rotture. Nel caso

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

in cui si presenti la necessità di svuotare il contenuto del serbatoio dell'idrogeno, il PRD rilascerà gas dal veicolo verso il suolo e molto probabilmente producendo una violenta fiamma di idrogeno per un breve periodo di tempo. I sistemi di serbatoi in genere rilasciano idrogeno (*blowdown*) entro pochi minuti [4, 8].

Le procedure per la prova di incendio (sia nella regione localizzata, *localised fire*, che in quella di *engulfing fire*) sono illustrate nella Figura 10. Maggiori dettagli sulle condizioni di prova e sui protocolli sono forniti nelle Tabelle 3-6.

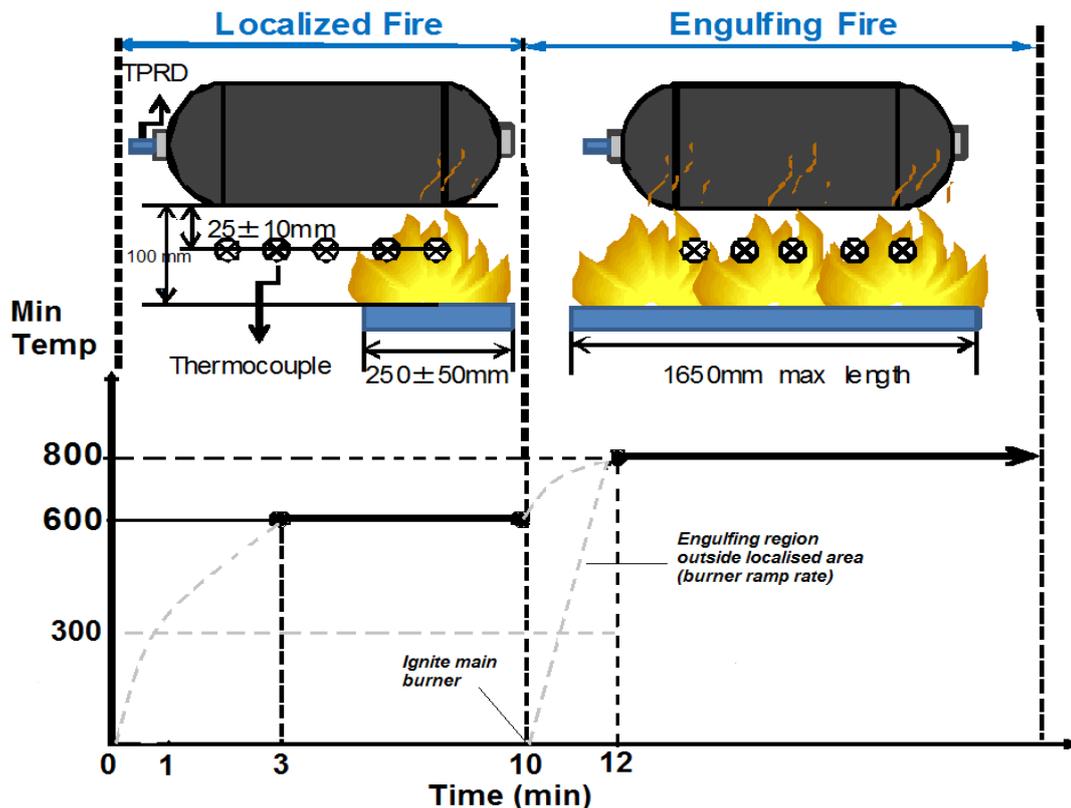


Figura 10. La progressione della prova di incendio nel tempo [41].

La Tabella 5 descrive in dettaglio come posizionare il serbatoio dell'idrogeno per la fase di *engulfing fire* della prova di incendio a seconda delle sue dimensioni e del numero di TPRD.

Il serbatoio può anche essere soggetto ad un *engulfing fire* (senza stadio localizzato) quando non vi sono fissati componenti di schermatura. L'elenco delle azioni e delle temperature impostate per le regioni localizzate/engulfing della prova di incendio è indicato nella Tabella 6. Il riepilogo delle condizioni per la prova di incendio con *engulfing fire* è riportato nella Tabella 7. La disposizione del fuoco deve essere registrata in modo sufficientemente dettagliato per assicurarsi che il rateo di apporto del calore all'oggetto di prova sia riproducibile. Le temperature delle termocoppie (TC) e la pressione del contenitore devono essere registrate a intervalli di ogni 10 sec/30 sec o meno durante il test. Qualsiasi mancato mantenimento delle temperature minime o massime specificate invalida i risultati del test. Qualsiasi guasto o

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

incoerenza della sorgente delle fiamme dovrebbe invalidare i risultati del test. I risultati del test includono:

- il tempo trascorso dall'accensione dell'incendio all'inizio dello sfogo attraverso il/i TPRD;
- la pressione massima ed il tempo di evacuazione fino al raggiungimento di una pressione inferiore a 1MPa/0.7MPa.
- Sfortunatamente, il GTR non include le prove di incendio di serbatoi senza TPRD, che possono fornire risultati preziosi sulla valutazione della *resistenza al fuoco* dei serbatoi.

Tabella 4. Riepilogo delle condizioni per il test iniziato con incendio localizzato, GTR [8].

Metodo di prova	Metodo 1, prova di installazione generica (senza dispositivi di protezione, solo schermatura termica) Metodo 2 per l'installazione specifica del veicolo (include dispositivi di protezione e altri componenti del veicolo)
Pressione nel serbatoio	100% della pressione di esercizio nominale (NWP)
Fluido nel serbatoio	L'idrogeno compresso/l'aria compressa possono essere utilizzati se concordato in determinate regioni/paesi
Distanza tra il serbatoio e la sorgente del fuoco	100 mm
Sorgente del fuoco	Brucciatori GPL configurati per produrre una temperatura minima uniforme
Lunghezza della sorgente del fuoco	1.65 m
Numero e posizione delle termocoppie (TC)	Minimo 5 TC che coprono la lunghezza del serbatoio fino a un massimo di 1,65 m. Almeno 2 TC si trovano nell'area localizzata e almeno 3 TC equidistanti non più di 0,5 m l'una dall'altra nell'area rimanente
Posizione delle TC	25±10 mm dalla superficie esterna del serbatoio lungo il suo asse longitudinale
TC supplementari	Al punto di rilevamento TPRD o in qualsiasi altra posizione
Schermature per il vento	Per garantire un riscaldamento uniforme
Lunghezza e ampiezza dell'incendio localizzato	250±50 mm e la larghezza abbraccia l'intero diametro del serbatoio
Area di esposizione all'incendio localizzato	Area più lontana da TPRD(s) – installazione generica (Metodo 1)

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

	L'area più vulnerabile dovrebbe essere identificata per l'installazione specifica del veicolo (Metodo 2). Quest'area, la più lontana dai TPRD, posizionata direttamente sopra la sorgente del fuoco
T_{min} della TC nell'area localizzata	600 °C - da 3 a 10 minuti di esposizione al fuoco.
Inizio dell'engulfing fire	Il bruciatore principale viene acceso a 10 minuti dall'inizio della prova e la sorgente di fuoco viene estesa a 1,65 m. Dopo 12 minuti di esposizione la temperatura deve essere aumentata ad almeno 800 °C
T_{min} delle TC nell'area dell'engulfing fire	800 °C – da 12 minuti fino al rilascio di idrogeno tramite TPRD(s)
Durata della prova	Il test continua finché il sistema non si sfiata attraverso un TPRD e la pressione scende a meno di 1 MPa. Lo sfiato deve essere continuo (senza interruzioni) e un sistema di stoccaggio non deve rompersi. Non deve verificarsi un rilascio aggiuntivo attraverso una perdita (escluso il rilascio tramite un TPRD) che si traduca in una fiamma con lunghezza maggiore di 0,5 m oltre il perimetro della fiamma applicata.

Tabella 5. Posizione del serbatoio sopra il fuoco [8].

Lunghezza del serbatoio	Numero di TPRD	Posizione del serbatoio
≤1.65 m	1	Orizzontale; centrale sopra la fonte di fuoco
>1.65 m	1 PRD ad un'estremità del serbatoio	Orizzontale; sopra la fonte di fuoco che inizia all'estremità opposta di un serbatoio
>1.65 m	>1 PRD lungo la lunghezza del serbatoio	Orizzontale; centrale sopra la fonte di fuoco, il cui centro si trova a metà distanza tra i PRD che sono separati dalla maggiore distanza orizzontale

Tabella 6. Protocolli per la prova di incendio come riportati nel GTR [8].

	Regione dell'incendio localizzato	Periodo di tempo, min	Regione dell'engulfing fire (al di fuori della regione dell'incendio localizzato)
Azione	Azionamento dei bruciatori	0-1	Nessun funzionamento del bruciatore
T_{min}	Non specificato <900°C	-	Non specificato
T_{max}		-	Non specificato
Azione	Aumentare la temperatura e stabilizzare il fuoco per l'inizio dell'esposizione all'incendio localizzato	1-3	Nessun funzionamento del bruciatore
T_{min}	>300°C	-	Non specificato
		-	Non specificato

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

T_{max}	<900°C		
Azione	L'esposizione all'incendio localizzato continua	3-10	Nessun funzionamento del bruciatore
T_{min}	1-minuto media mobile >600°C		Non specificato
T_{max}	1-minuto media mobile <900°C		Non specificato
Azione	Aumentare la temperatura	10-11	Bruciatore principale azionato a 10 min
T_{min}	1-minuto media mobile >600°C		Non specificato
T_{max}	1-minuto media mobile <1100°C		Non specificato
Azione	Aumentare la temperatura e stabilizzare il fuoco per l'inizio dell'esposizione all'engulfing fire	11-12	Aumentare la temperatura e stabilizzare il fuoco per l'inizio dell'esposizione all'engulfing fire
T_{min}	1-minuto media mobile >600°C		> 300°C
T_{max}	1-minuto media mobile <1100°C		<1100°C
Azione	L'esposizione all'engulfing fire continua	12 – Fine del test	L'esposizione all'engulfing fire continua
T_{min}	1-minuto media mobile >800°C		1-minuto media mobile >800°C
T_{max}	1-minuto media mobile <1100°C		1-minuto media mobile <1100°C

Tabella 7. Riepilogo delle condizioni della prova di engulfing fire [8]

Fluido nel serbatoio	Idrogeno compresso a 100% del NWP
Lunghezza della sorgente del fuoco	1.65 m
Numero di TCs	Minimo 3 TC sospesi nella fiamma ca. 25 mm sotto il fondo del serbatoio
Distanza dalla sorgente del fuoco	100 mm
Schermatura di metallo	Per prevenire l'impatto diretto della fiamma su valvole, raccordi o PRD del serbatoio. La schermatura metallica non deve essere a diretto contatto con i raccordi
Disposizione delle TC	Le termocoppie possono essere fissate a cubi di acciaio fino a 25 mm su un lato
T_{min} delle TC	Entro 5 minuti dall'accensione del fuoco, la temperatura media della fiamma non dovrebbe essere inferiore a 590 °C (determinata dalla media di due TC che registrano le temperature più elevate in un intervallo di 60 secondi)
Misurazioni	Le temperature delle TC e la pressione del contenitore devono essere registrate ogni 30 secondi durante la prova

Durata della prova	Fino al completo sfiato del serbatoio (la pressione scende al di sotto di 0,7 MPa)
---------------------------	--

5. Stoccaggio di idrogeno liquefatto

I serbatoi di stoccaggio per LH₂ possono contenere più idrogeno rispetto a quelli per GH₂: la capacità volumetrica di LH₂ è 0,070 kg/L contro 0,030 kg/L per serbatoi GH₂ a 70 MPa. Tuttavia, per la liquefazione è necessaria una notevole quantità di energia (circa il 30% dell'energia contenuta nell'idrogeno). L'idrogeno può essere liquefatto per un trasporto o uno stoccaggio semplificati. Tutti i principali fornitori di gas industriale hanno autocisterne criogeniche. L'LH₂ è utilizzato nelle stazioni di rifornimento di idrogeno e nelle applicazioni nello spazio aereo.

Come forse già saprai dalla lezione precedente, la normale temperatura di ebollizione dell'idrogeno è estremamente bassa: 20,3 K (-253 °C). Il rapporto di espansione del volume tra LH₂ e GH₂ è 848. L'LH₂ è conservato a basse temperature (criogeniche) e a pressioni di circa 0,6 MPa. È necessario un livello adeguato e sufficiente di isolamento dei serbatoi per evitare il rilascio di gas evaporato. I costi dei materiali idonei per i serbatoi di stoccaggio LH₂ così come i volumi ed i pesi dei serbatoi sono significativamente superiori a quelli per il GH₂.

Il serbatoio di stoccaggio LH₂ è un recipiente Dewar, a doppia parete, isolato sottovuoto, realizzato con leghe di acciaio leggero. Non c'è permeazione, poiché il serbatoio a doppia parete mantiene il vuoto tra le pareti. Lo stoccaggio LH₂ ha una grande sfida. L'apporto di calore intrinseco dall'ambiente può portare al riscaldamento e all'ebollizione dell'LH₂ all'interno del serbatoio. Quando la pressione nel recipiente di stoccaggio rimane costante, i vapori prodotti dall'ebollizione di LH₂ sono chiamati *boil-off*. Questi vapori possono essere rilasciati attraverso lo sfiato. Il *boil-off* (evaporazione di LH₂) può essere causato dai seguenti fattori:

- *Conversione dell'orto- para-idrogeno*: la conversione da orto- a para-idrogeno è una reazione esotermica. Se l'idrogeno normale non convertito viene posto in un recipiente di stoccaggio, il calore di conversione verrà rilasciato all'interno del contenitore, il che porta all'evaporazione del liquido.
- *Dispersioni termiche residue*: le dispersioni termiche sono proporzionali al rapporto tra superficie e volume del serbatoio di accumulo. La forma del serbatoio criogenico dovrebbe essere sferica poiché ha il minor rapporto superficie/volume. Una grande causa di perdite di calore nello stoccaggio criogenico è attraverso i montanti di supporto nel recipiente.
- *Sloshing*: movimento di LH₂ in un serbatoio dovuto all'accelerazione o alla decelerazione, che si verifica durante il suo trasporto da parte di autocisterne. Parte dell'energia d'impatto del liquido contro il recipiente viene convertita in energia termica.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

- *Flashing*: si verifica quando LH₂ ad alta pressione viene trasferito da camion e vagoni ferroviari a un recipiente a bassa pressione.

I componenti principali di un serbatoio LH₂ a bordo sono mostrati nella [Figura 11](#). Questi includono:

- Contenitore di stoccaggio LH₂ (*hydrogen storage container*),
- Dispositivi di arresto (*shut-off devices*),
- Un sistema di evaporazione (*boil-off system*),
- Dispositivi di sfiato della pressione (*Pressure Relief Devices*, PRD),
- Le tubazioni di interconnessione (se presenti) e i raccordi tra i componenti sopra citati.

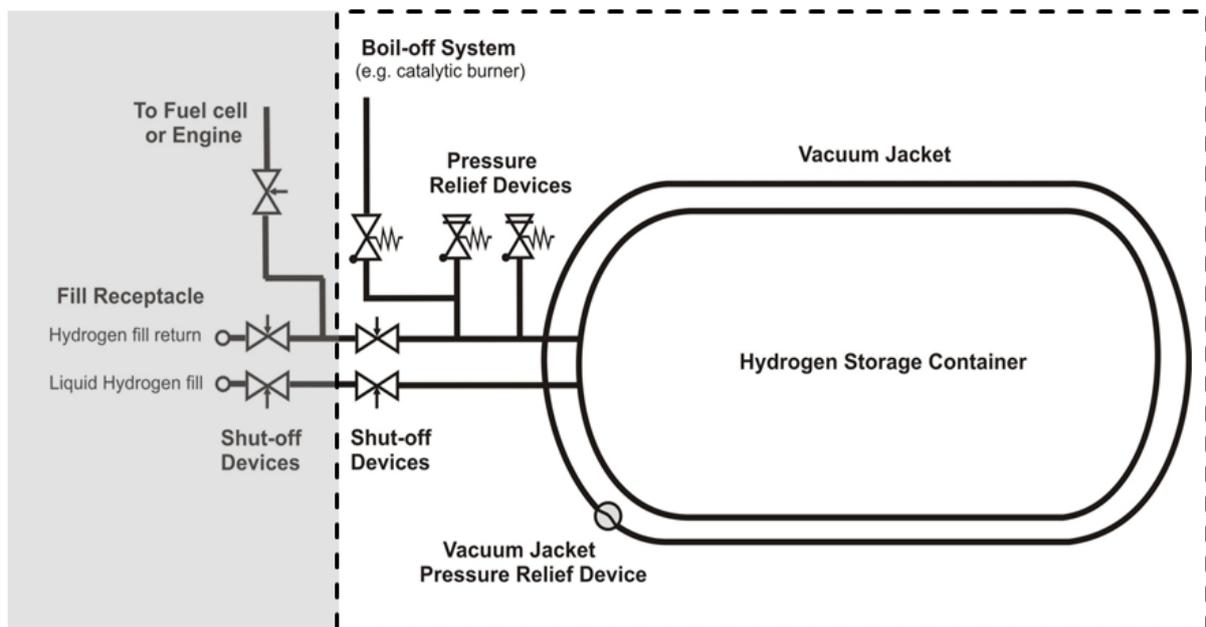


Figura 11. Rappresentazione schematica del sistema di stoccaggio LH₂ in Ref. [17].

Alcuni problemi di sicurezza associati allo stoccaggio di LH₂ sono discussi di seguito:

1. Una perdita di contenimento di LH₂. Un danneggiamento delle pareti esterne del serbatoio può portare all'interruzione del vuoto, provocando il riscaldamento e conseguente aumento della pressione all'interno del serbatoio. Questo dovrebbe essere evitato ove possibile.
2. Formazione di atmosfere arricchite di ossigeno. L'aria condensata può formare atmosfere arricchite di ossigeno in prossimità del deposito di LH₂. I depositi solidi formati da aria condensata e LH₂ potrebbero essere arricchiti con ossigeno. Ciò comporta un rischio di esplosione se la parete esterna del serbatoio è danneggiata. Il meccanismo è considerato come una possibile ragione per una potente esplosione secondaria avvenuta durante degli esperimenti di rilascio di LH₂ su larga scala presso HSL [18].

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

3. *Boil-off*. Desta preoccupazione quando i veicoli rimangono parcheggiati per molto tempo poiché l'accumulo di pressione è possibile fino all'apertura delle valvole di boil-off.
4. Formazione di ghiaccio. Le basse temperature possono provocare l'accumulo di ghiaccio sugli elementi di stoccaggio (es. valvole, Dewar) portando a pressioni esterne eccessive e ad una possibile rottura del recipiente.

In caso di perdita o fuoriuscita di LH₂, si formerà una nube di idrogeno. Questa nube può scorrere orizzontalmente per una certa distanza o addirittura verso il basso, a seconda del terreno e delle condizioni meteorologiche. È possibile l'accensione della nube di vapore LH₂. Ad esempio, recenti esperimenti condotti presso HSL (UK) hanno rilevato che le accensioni si sono verificate in 10 delle 14 prove [19].

Lo stoccaggio crio-compresso combina lo stoccaggio di idrogeno a temperature criogeniche in un recipiente che può essere pressurizzato (ad esempio fino a 35 MPa), al contrario degli attuali recipienti LH₂ che utilizzano pressioni quasi ambientali. È possibile immagazzinare idrogeno liquido o idrogeno criogenico compresso. Questa tecnologia, che è ancora in fase di ricerca e sviluppo, è stata sviluppata dal Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) e dal BMW Group. Presenta i seguenti vantaggi:

- maggiore densità di idrogeno rispetto alle opzioni di stoccaggio LH₂ e GH₂;
- potenziale miglioramento di peso, volume e costi complessivi dei serbatoi;
- energia teorica significativamente inferiore dell'idrogeno criogenico associata alla rottura del serbatoio;
- minori perdite evaporative rispetto ai serbatoi di idrogeno liquido e sono molto più leggere degli idruri metallici.

6. Stoccaggio dell'idrogeno in materiali solidi

Nella lezione introduttiva è stato evidenziato che l'idrogeno può essere immagazzinato anche chimicamente o fisicamente in determinati materiali (Tabella 8). Esistono diversi meccanismi noti per immagazzinare l'idrogeno nei materiali: assorbimento, adsorbimento o reazione chimica. Questa tecnologia, attualmente in fase di ricerca e sviluppo, non richiede alte pressioni o basse temperature. Contrariamente alle opzioni di stoccaggio di cGH₂ e LH₂, la perdita accidentale del confinamento può verificarsi solo se i materiali vengono riscaldati portando a un rilascio di idrogeno [20].

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

Tabella 8. Serie di materiali utilizzati per lo stoccaggio di idrogeno in solidi.

Materiali a carbonio ed elevata area di superficie	Ibridi chimici (idrolisi)	Ibridi ricaricabili	Ibridi chimici (decomposizione termica)
<ul style="list-style-type: none"> • Carbone attivo • Nanotubi e nanofibre di grafite • Buckminsterfullerene • Zeoliti • Strutture di metalli organici (MOF) • Idrato di clatrato 	<ul style="list-style-type: none"> • Idruro di sodio incapsulato (NaH) • Idruri di Litio, Calcio e Magnesio • Idruri complessi LiAlH_4; NaAlH_4 	<ul style="list-style-type: none"> • Leghe e composti intermetallici • Composti complessi • Nanocristalli 	<ul style="list-style-type: none"> • Idruro d'alluminio • Borozano di ammoniaca

Come puoi vedere ci sono molte opzioni: idruri ricaricabili, idruri chimici, carbonio e altri materiali ad alta superficie (HSA). L'opzione più sviluppata sono gli idruri metallici (potenziale per $> 8\%$ in peso di H_2 e $> 90 \text{ kg/m}^3$ di capacità di stoccaggio dell'idrogeno a 10-60 bar). I pericoli e i problemi di sicurezza associati agli stoccaggi solidi sono indicati di seguito:

- Materiali piroforici: possono reagire spontaneamente nell'aria (reazione vigorosa, riscaldamento, accensione).
- Stabilità: molti idruri si ossidano o reagiscono violentemente con l'acqua.
- Tossicità: ad es. gli idruri metallici sono tossici per l'uomo.
- Gestione del calore: il raffreddamento è necessario poiché i materiali rilasciano calore in seguito all'assorbimento di idrogeno.
- Rischio di esplosione di nubi di polvere: anche per composti non piroforici.

Ci sono anche alcune questioni tecniche e di altro tipo come: peso, temperature di desorbimento inferiori, tempo e pressione di ricarica, costi elevati, vita ciclica, compatibilità e ottimizzazione del contenitore.

7. Conseguenze della rottura catastrofica di serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno ad alta pressione (onda d'urto, fireballs, proiettili)

Cosa succede se la TRPD non si attiva in caso di incendio? Gli studi effettuati presso il Southwest Research Institute, USA [21, 22] hanno dimostrato che si verificherà la rottura catastrofica del serbatoio. Sono stati testati due tipi di serbatoi (tipo III e tipo IV), non dotati di TRPD, pressurizzati a circa 35 MPa e contenenti solo 1,64 kg di idrogeno. Il fuoco è stato

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

creato da un bruciatore a propano. Il serbatoio di tipo IV (con rivestimento in polietilene ad alta densità, strato strutturale in fibra di carbonio e strato esterno in fibra di vetro), con una capacità di 72,4 l e con dimensioni di $L \times D = 84 \times 41$ cm è stato testato singolarmente. Il rateo di rilascio di calore (HRR) per il fuoco era di 370 kW. La pressione all'interno del serbatoio P era di 34,3 MPa. Il serbatoio di tipo III (con capacità di 88 L e $L \times W = 4,5 \times 1,8$ m) è stato posizionato sotto un tipico SUV (Sports Utility Vehicle), a 28 cm da terra. HRR = 265 kW, P = 31,8 MPa. La temperatura e la pressione interne del cilindro sono aumentate solo marginalmente (a causa della bassa conducibilità termica del CFRP), da 27 a 39 °C e da 34,5 a 35,7 MPa, durante il periodo finale compreso tra 6 min e 6 min 27 s di esposizione al fuoco, culminata in una catastrofica rottura del serbatoio di tipo IV. La ragione di ciò non è l'aumento della pressione, ma il degrado dell'involucro esterno del serbatoio. La combustione degli strati compositi del serbatoio iniziò in 45 s per il Tipo IV e 20 s per il Tipo III, constatata dalla presenza di fuliggine nera. Il tempo di rottura, dopo l'inizio del fuoco (cioè la resistenza al fuoco) è stato misurato come 6 min 27 s per il serbatoio di tipo IV e 12 min 18 s per il tipo III. È stato osservato che la fiamma è entrata nell'interno del SUV solo dopo 4 minuti. Pertanto, se i passeggeri si trovano all'interno del veicolo, la loro fuga o il loro soccorso dovrebbero avvenire entro questo breve periodo di tempo per essere realizzati con successo [21].

Per il serbatoio di Tipo IV (autonomo), le pressioni di picco dall'onda d'urto (*blast wave*) misurate variavano da 300 kPa a 1,9 m, a 41 kPa a 6,5 m. La pressione massima è stata misurata in direzione perpendicolare all'asse longitudinale del serbatoio. Vale la pena ricordare che pressioni superiori a 83 kPa portano a gravi lesioni o morte [23]. Per i serbatoi di Tipo III (sotto il SUV) le pressioni di picco erano inferiori: 140 kPa a 1,2 m e 12 kPa a 15 m. Tuttavia, questo livello è sufficiente per scaraventare le persone (da 10 a 20 kPa) [23]. Si noti inoltre che l'energia immagazzinata in un serbatoio è proporzionale a PV (dove P – pressione; V-volume). I serbatoi più grandi ed a pressioni più elevate hanno un potenziale rischio maggiore attraverso l'onda d'urto in caso di rottura del serbatoio [21].

La dimensione delle *fireball* prodotte era di 7,7 m di diametro a 45 m dopo la rottura del serbatoio di Tipo IV e di 24 m di diametro per il serbatoio di Tipo III. Le *fireball* si sono sollevate da terra in 1 s. La durata della *fireball* è stata di circa 4,5 s in entrambi i casi (registrata da video IR) e due volte inferiore se registrata da telecamere ad alta velocità nel campo del visibile. I valori di picco del flusso termico misurati nel caso del test del serbatoio di tipo III a una distanza di 15,2 m erano pari a 210-300 kW/m² (si noti che un flusso di calore di circa 35 kW/m² porta all'1% di mortalità in 10 secondi) [21].

Nel caso del serbatoio di Tipo IV (test autonomo) il più grande frammento/proiettile risultante dalla rottura del serbatoio era la metà superiore del cilindro di 14 kg, trovata a 82 m di distanza dalla posizione originale del serbatoio. Per quanto riguarda il test del serbatoio di tipo III (test SUV) è stato trovato un grosso frammento di serbatoio a 41 m di distanza dal SUV. I proiettili/frammenti del SUV sono stati trovati a distanze fino a 107 m. È possibile che frammenti non scoperti possano aver viaggiato ancora più lontano [21]. Inoltre, un'auto stessa

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

potrebbe essere considerata come un "missile" (fino a 22 m di dislocamento) secondo gli esperimenti riportati da Weyandt [22]. In nessun caso i vigili del fuoco dovrebbero tentare di rimuovere un serbatoio di idrogeno in fiamme da un veicolo. All'Ulster è stata sviluppata una nuova metodologia che consente di determinare le distanze di pericolo per due casi generali: danni all'uomo e danni agli edifici in caso di rottura catastrofica del serbatoio di idrogeno ad alta pressione [23, 24]. Questo nuovo approccio sarà discusso nella lezione dedicata alle deflagrazioni dell'idrogeno, alle detonazioni e alle onde d'urto.

7.1 Rating di resistenza al fuoco dei serbatoi di idrogeno

È urgente dimostrare una maggiore *resistenza al fuoco* dei serbatoi di Tipo III e IV utilizzati dalle case automobilistiche o di serbatoi tali da non esplodere in un incendio, anche con TPRD guasti. Ad esempio, l'attuale livello di resistenza al fuoco per i serbatoi di stoccaggio d'idrogeno di Tipo IV rimane basso: varia da 3,5 a 6,5 minuti. Anche se il TPRD è installato, a causa del diametro dell'orifizio relativamente grande (4-6 mm) di un TPRD, la lunghezza di una fiamma prodotta è troppo elevata (da 10 a 15 m) e una distanza di sicurezza per i membri del pubblico potrebbe essere circa 50 m [25]. Ciò rende estremamente difficile o talvolta impossibile un'auto-evacuazione o qualsiasi operazione di soccorso sulla scena di un incidente.

Il lavoro svolto da Ruban et al. si è concentrato sugli effetti del fuoco sui serbatoi di stoccaggio d'idrogeno di Tipo IV compositi, solitamente montati su veicoli FC [26]. Lo scopo di questo studio era di analizzare il comportamento di un cilindro composito non protetto in risposta a un attacco di fuoco al fine di progettare una protezione adeguata e ridurre la lunghezza di qualsiasi potenziale fiamma di idrogeno [26]. Una serie di prove è stata eseguita su un cilindro da 36 L ad una pressione di 70 MPa. È stato misurato il periodo di tempo dall'esposizione al fuoco allo scoppio di questo cilindro (cioè il *burst delay*). Sono stati studiati gli effetti del tipo di incendio (localizzato o globale) e la pressione nel serbatoio durante l'esposizione. Si è concluso che senza alcuna protezione termica, nel caso del cilindro analizzato, il diametro dell'orifizio potrebbe essere diminuito di un fattore 10 rispetto alle pratiche attuali, consentendo di ridurre la lunghezza della fiamma e di conseguenza la distanza di sicurezza dello stesso fattore 10 [26]. Il lavoro ha valutato la relazione tra i design del TPRD, ovvero il diametro ridotto rispetto alla resistenza termica del serbatoio.

Gambone e Wong [27], e poi Webster [28] hanno studiato diverse tecniche di protezione termica per serbatoi compositi. Le soluzioni testate includevano uno spray di materiali isolanti ceramici sulla sua superficie esterna, un avvolgimento con una copertura di ceramica, un incapsulamento protettivo, varie pitture intumescenti, ecc. Il lavoro [27, 28] non mirava ad analizzare la resistenza al fuoco totale dei serbatoi, sebbene Webster abbia raggiunto una durata del fuoco di 30 minuti senza la rottura del serbatoio protetto termicamente [28]. L'isolamento termico può non solo conferire resistenza al fuoco, ma anche fornire un ulteriore livello di protezione dagli urti. Questo, a sua volta, potrebbe consentire ai progettisti di serbatoi di ridurre

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

la quantità di materiali compositi di rinforzo necessari, il che potrebbe ridurre il costo e il peso dei sistemi di stoccaggio [27].

7.2 Strategie di sicurezza per lo stoccaggio intrinsecamente sicuro di idrogeno ad alta pressione

Il miglioramento del *grado di resistenza al fuoco (fire resistance rating)* dei serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno è stato oggetto di ricerca presso l'Università dell'Ulster, nel centro HySAFER. L'idea era quella di migliorare la resistenza al fuoco dei serbatoi di idrogeno compositi applicando un rivestimento di una vernice *intumescente*. L'intumescenza è un metodo versatile per fornire ai materiali una reazione e resistenza al fuoco. Quando riscaldato oltre una temperatura critica, il materiale intumescente inizia a gonfiarsi ed espandersi, formando un rivestimento isolante e limitando il trasferimento di calore e massa. Una vernice/rivestimento intumescente è un sistema multicomponente che consiste essenzialmente in un *char former* (es. pentaeritritolo); un *componente acido* (es. polifosfato di ammonio); un agente *spumogeno/rigonfiante* (es. melamina). Il lavoro sperimentale svolto in uno dei progetti guidati dall'Ulster ha dimostrato che anche con un solo strato di vernice intumescente (nell'intervallo 7-20 mm) applicato su un serbatoio di Tipo IV, il suo grado di resistenza al fuoco aumenta da alcuni minuti fino a 2 ore. L'ulteriore e più avanzata ricerca è stata fatta per sviluppare una tecnologia di sicurezza che escluda la rottura del serbatoio in un incendio, che sarà descritta in questa lezione.

Come accennato in precedenza, molte applicazioni che utilizzano l'idrogeno come vettore energetico richiedono il suo stoccaggio, in forma gassosa, a pressioni fino a 100 MPa. A causa di pressioni così elevate, le distanze di pericolo richieste possono essere piuttosto grandi. Pertanto, per ridurre i costi dei sistemi e delle infrastrutture richiesti, è necessario sviluppare sistemi ingegneristici innovativi che possano consentire di ridurre in sicurezza queste distanze, considerando sia i rilasci di idrogeno non innescati che le fiamme a getto (jet fire). Ad esempio, un PRD correttamente progettato e installato dovrebbe produrre un jet fire con la lunghezza della fiamma più breve possibile o, in caso di rilascio non innescato, una nube infiammabile con le dimensioni più piccole. A tal fine, un flusso da un ugello piano è considerato uno scenario realistico per indagare le perdite da crepe, raccordi, connessioni, ecc. I risultati di uno studio CFD condotto all' Ulster University (HySAFER) indicano che la riduzione delle distanze ai rilevanti livelli di pericolo è possibile utilizzando TPRD con un ugello piano [29]. Mancano dati sperimentali quando si considerano i getti di idrogeno originati da ugelli piani. Il modello introdotto da Makarov e Molkov [29] mirava a prevedere numericamente il comportamento e la struttura di getti di idrogeno altamente sotto-espansi provenienti da ugelli circolari e ugelli piani con differenti rapporti dimensionali (*Aspect Ratio*, AR) [29]. Ciò ha consentito di comprendere il decadimento della concentrazione di idrogeno e di prevedere a che punto la concentrazione di idrogeno nell'aria scende al di sotto dell'LFL di 4 vol. %. Durante questo studio le simulazioni sono state eseguite su getti di idrogeno sotto-espanso non reattivi rilasciati da un serbatoio di idrogeno ad alta pressione, 400 bar, da tre diversi ugelli:

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

ugello circolare con diametro interno 1 mm, ugello piano con AR = 5.0 e ugello piano con AR = 12,8 con tutti gli ugelli aventi la stessa area della sezione trasversale. Questo lavoro ha studiato le differenze nella struttura dei getti di gas prodotti. I risultati delle simulazioni hanno rivelato che la nube infiammabile più lunga è stata prodotta dal getto dell'ugello circolare, raggiungendo circa 4,1 m a valle. Al contrario, i getti dell'ugello piano producevano nubi infiammabili molto più corte: l'ugello piano con AR = 5,0 raggiungeva 2,8 m a valle e l'ugello piano con AR = 12,8 raggiungeva 2,3 m a valle. Per AR = 12,8 la nube infiammabile è 1,8 volte più corta rispetto all'ugello circolare con AR = 1 (Figura 12). Jet fire di idrogeno sono stati studiati da Mogi e Horiguchi utilizzando la configurazione sperimentale sopra descritta [30]; il jet fire più corto - 1 m - è stato nuovamente prodotto dall'ugello piano con AR=12,8, mentre l'ugello circolare ha prodotto un jet fire di circa 2,0 m di lunghezza.

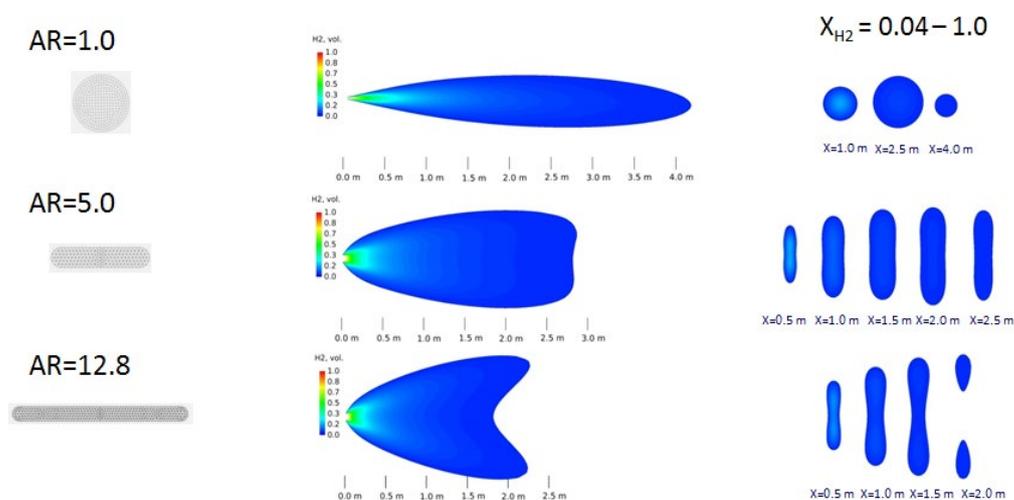


Figura 12. Distribuzione della frazione volumetrica di idrogeno (0.04 – 1.0 range) lungo l'asse minore per ugelli circolari e piani [29].

7.3 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.

Lezione 3: Stoccaggio dell'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 [31].
- 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.

8. Tecnologia di sicurezza Leak-no-burst

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. 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 [34]. Questo FRR richiesto non è paragonabile a quello attualmente osservato negli esperimenti: $FRR = 4-6$ min.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

La tecnologia di sicurezza leak-no-burst (LNB) per evitare esplosioni in un serbatoio in un incendio risolve questo problema di sicurezza e non richiede l'installazione di TPRD [35]. La tecnologia fornisce un livello di rischio degli HPV inferiore a quello dei veicoli a combustibili fossili. La struttura del serbatoio senza TPRD comprende tutti gli elementi di un normale serbatoio di accumulo, tranne lo strato di protezione termica (TPL), che sostituisce una parte del rivestimento composito del serbatoio e può essere portante o meno. Anche il TPRD potrebbe essere integrato se necessario, ma avrebbe diametri degli ugelli molto più piccoli. Il concetto funziona in modo tale che una certa combinazione delle proprietà e degli spessori predefiniti dello strato composito primario/originale e del TPL fornisca l'integrità del serbatoio in caso di incendio mentre il trasferimento di calore provoca la fusione del rivestimento a tenuta di idrogeno e quindi il rilascio di idrogeno sotto forma di microperdite attraverso la parete composita. Le microperdite di idrogeno bruciano in minuscole fiamme invisibili o decadono al di sotto del limite inferiore di infiammabilità. I prototipi sono stati progettati all'Ulster, fabbricati e testati al fuoco negli Stati Uniti in condizioni di fuoco permanente e di estinzione del fuoco. Tutti i prototipi di serbatoi senza TPRD testati hanno iniziato a perdere entro 10 minuti, ovvero il tempo di durata dell'incendio localizzato nelle prove di incendio regolamentate, e l'idrogeno è stato rilasciato in sicurezza dal serbatoio fino alla pressione atmosferica.

La [Figura 13](#) mostra le prestazioni del comportamento "originale" del serbatoio in caso di incendio (a sinistra) e il comportamento del serbatoio LNB (senza TPRD, privo di esplosioni in caso di incendio) (a destra).

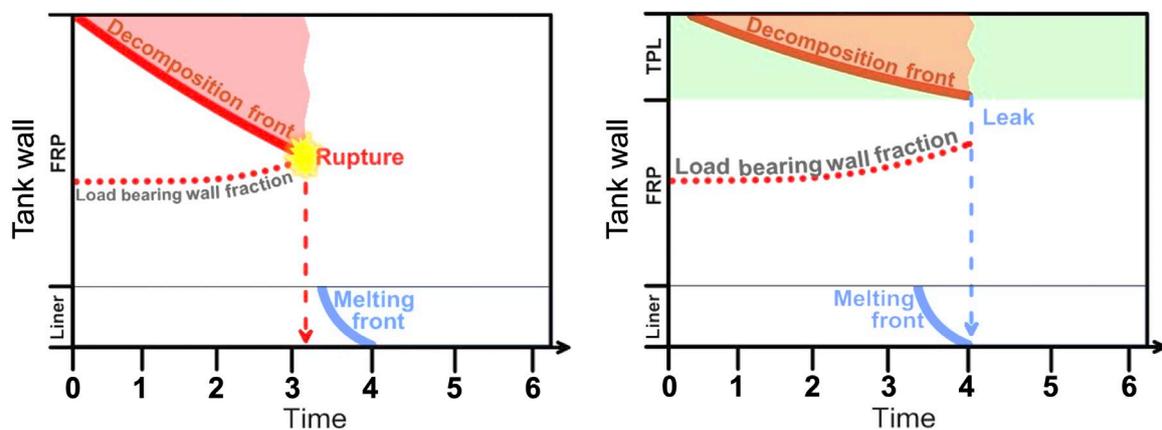


Figura 13. Schema della dinamica e performance di un serbatoio composito in un incendio: serbatoio originale (sinistra) e serbatoio LNB senza TPRD (destra).

Il serbatoio ha un rivestimento che limita la permeazione dell'idrogeno al livello regolamentato e un polimero portante rinforzato con fibra (FRP). In condizioni di incendio, la resina che lega le fibre in un composito si degrada termicamente e questo degrado avanza ulteriormente dagli strati esterni del serbatoio all'interno (mostrato nella [Figura 13](#) come "Fronte di decomposizione", "Decomposition front"). Le fibre si allentano e quindi non sono più in grado di sopportare il carico di pressione dell'idrogeno dietro il fronte di decomposizione. La

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

pressione dell'idrogeno all'interno del serbatoio cresce nel tempo a causa del trasferimento di calore dal fuoco attraverso la parete. Questo processo aumenta la frazione dello spessore della parete sufficiente a sostenere il carico di pressione contrassegnato come “Spessore portante”, “*Load bearing wall fraction*”. Nel momento in cui il fronte di decomposizione entra in contatto con la frazione di parete portante (intersezione delle linee “*Decomposition front*” e “*Load bearing wall fraction*” in [Figura 13](#), a sinistra), si verifica la rottura (*rupture*). La differenza tra il design del serbatoio senza TPRD (*TPRD-less*) rispetto al serbatoio originale risiede nell'uso di almeno due compositi con diverse proprietà termiche. Il composito esterno, denominato nella [Figura 13](#) come “*TPL*”, ha una conduttività termica inferiore, mentre la parte interna della parete composita, denominata “*FRP*” ha una conduttività termica maggiore. I parametri termici del rivestimento (*liner*), TPL e FRP e i loro spessori sono selezionati per ottenere la fusione del liner prima che il fronte di decomposizione della resina raggiunga l'attuale frazione portante dello spessore della parete. Una volta che il liner è fuso, l'idrogeno inizia a fuoriuscire in sicurezza attraverso la parete del serbatoio come una perdita insignificante e la pressione interna si riduce prima che la parete composita perda la sua capacità di carico.

Oltre all'eliminazione della rottura del serbatoio in un incendio, associata ad un'inaccettabile onda d'urto in spazi pubblici, fireball e proiettili, questa tecnologia esclude estesi jet fire dal TPRD e il fenomeno del picco di pressione (*pressure peaking phenomenon*) negli ambienti chiusi come i garage residenziali, fenomeno caratteristico solo per l'idrogeno per il suo minor peso molecolare. La tecnologia si basa sull'IP dell'Ulster “Composite vessel for hydrogen storage” (domanda di brevetto europeo n. 18706224.5, 5 settembre 2019). Questa non è una tecnologia di sicurezza per aumentare semplicemente il grado di resistenza al fuoco di un serbatoio composito, ma una strategia ingegneristica innovativa che consente un livello di sicurezza senza precedenti per lo stoccaggio dell'idrogeno.

Questa tecnologia di sicurezza convalidata ha un forte potenziale commerciale per lo stoccaggio dell'idrogeno a bordo di applicazioni automobilistiche, ferroviarie, marittime, aerospaziali, nonché per lo stoccaggio stazionario in caso di applicazioni residenziali e industriali di celle a combustibile per calore ed energia, ecc. La tecnologia affronta le preoccupazioni dei vigili del fuoco e dei servizi di soccorso, specialmente in spazi ristretti come i tunnel dove l'onda d'urto praticamente non decade e la fireball si propaga con un'elevata velocità inaccettabile.

9. Nuove tecnologie di stoccaggio

Questo capitolo discute le nuove tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno. Questa prima versione si concentra sulle nuove tecnologie dei serbatoi per lo stoccaggio di idrogeno gassoso compresso tra 350 e 700 bar per i veicoli FCEV.

Nuove tecnologie di stoccaggio sono necessarie perché le attuali tecnologie dei serbatoi di Tipo III (per 350 bar) e IV (per 350, 500 e 700 bar) sono ancora costose, troppo pesanti, troppo ingombranti e non sufficientemente conformabili.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

9.1 Costo di stoccaggio

Anche se il prezzo è ancora alto rispetto al sistema di accumulo degli attuali veicoli termici, studi tecnici ed economici effettuati dal CEA nel progetto FCH-JU-Copernic (2016) e da Polaris-Partner nel progetto FCH-JU Tahya (2020) mostrano che l'obiettivo di 600€ e 400€ per chilogrammo di idrogeno immagazzinato viene raggiunto nel 2016 e nel 2020.

Tabella 9. Target di performance per sistemi di stoccaggio d'idrogeno compresso.

Indicatore del sistema di stoccaggio	Unità	Stato dell'arte		Target FCH-JU			FCH-JU Copernic 2014-2016 (5000 unità/anno)	FCH-JU progetto Tahya 2018-2020 (20000 unità/anno)
		2012	2017	2020	2024	2030	2016	2020
Costo - capex	€/kg H ₂	3000	1500	500	400	300	600	400
Capacità volumetrica	kg H ₂ /L	0,02	0,024	0,03	0,033	0,035	0,022	-
Capacità gravimetrica	kg H ₂ /kg	4	5	5,3	5,7	6	5	-
EC97 test raggiunto							Si*	-
R134 raggiunto							Non testato	-

*prova ciclica H₂ non in programma nel progetto

9.2 Volume di stoccaggio, footprint e modularità

In pratica è necessario separare il volume utilizzato per lo stoccaggio del gas (VS) da "l'impronta", *footprint* (VE) del sistema di stoccaggio. Quest'ultimo comprende il volume del serbatoio e anche i volumi persi legati all'esistenza di supporti o accatastamento di tali serbatoi. Si noti ad esempio l'associazione delle forme del serbatoio con una VE parallelepipedica mentre fisicamente la VS è quasi cilindrica. Se un obiettivo importante è l'integrazione di un sistema di stoccaggio in un autoveicolo, la forma del serbatoio comporta quindi delle limitazioni difficilmente compatibili con le architetture attuali. A livello di integrazione, infatti, restano due obiettivi: compattezza (VS/VE che dovrebbe tendere all'unità) e dimensione (VE che dovrebbe essere il più piccola possibile). Il termine conformabilità unisce i due aspetti precedenti. A questa nozione si può aggiungere anche quella di modularità che in definitiva consente grande libertà per la forma esterna del sistema di accumulo oltre che per la massa totale di idrogeno a bordo, e questo giocando sull'assemblaggio e sul numero dei moduli. D'altronde, l'aspetto della conformabilità o addirittura della modularità è anche fortemente legato alla riduzione dei costi dei sistemi di accumulo e delle loro dimensioni. Verso la conformabilità e oltre alla compattezza e alle dimensioni, la modularità potrebbe anche essere un modo per ridurre il volume perso durante l'integrazione del serbatoio se si potessero definire soluzioni efficienti a più serbatoi. La tabella seguente mostra diversi esempi di serbatoi conformabili. La maggior parte di questi serbatoi sono ancora solo dei concept, perché è probabile che il loro costo sia proibitivo per l'uso pubblico (principalmente legato al costo di produzione).

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

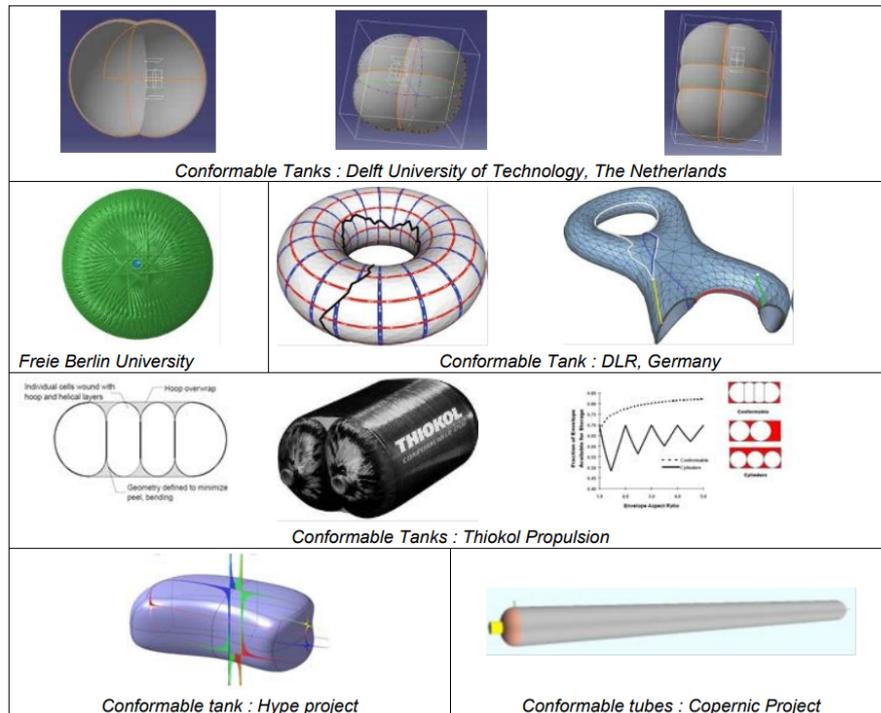


Figure 14. Esempi di nuove geometrie di serbatoio H₂.

9.3 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 15) 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

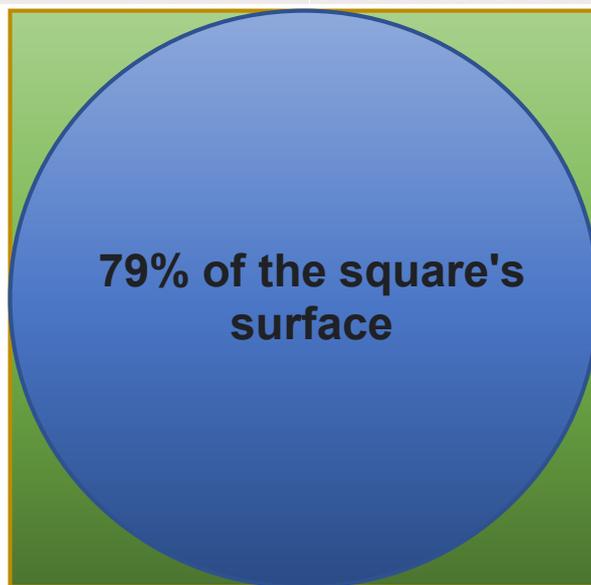


Figura 15. Nuovo trend per l'integrazione e i design dei recipienti di gas compresso. Opzioni - Contenitori in ordine crescente per livello di modellabilità: vessel pressurizzato, container consolidato, container a serpentina con elementi ripetuti, container con supporto interno, contenitore stampato per soffiaggio - Tank adattabili (GTR13).

La Figura 16 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".

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

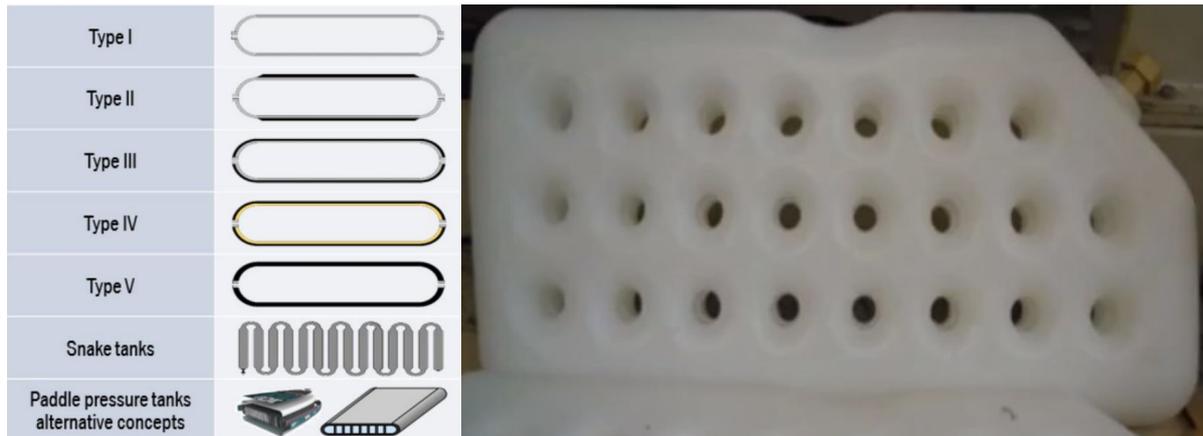


Figura 16. Serbatoi classici e alternativi & rivestimenti alternativi prodotti da RAIGI.

10. 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*.

10.1 Dinamica di blowdown di un serbatoio di stoccaggio

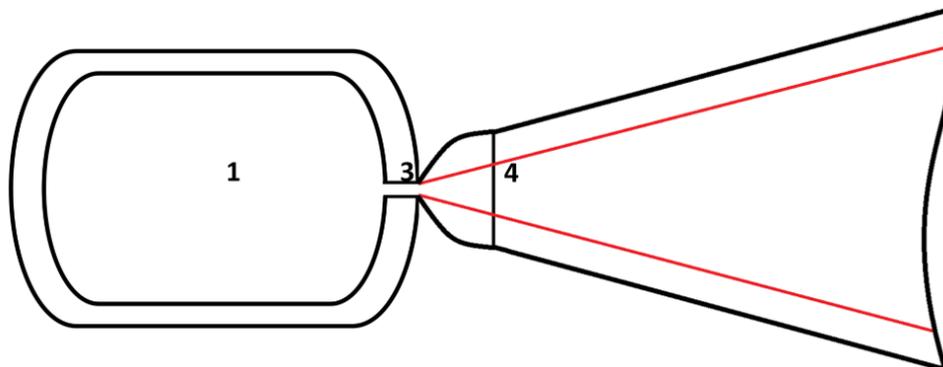


Figura 17. Schema di un getto espanso (linee rosse) e sotto-espanso (linee nere).

1 – Serbatoio (alta pressione), 3 – Ugello o orifizio, 4 – Ugello fittizio (dove la pressione e velocità sono rispettivamente uguali all'ambiente e alla velocità del suono locale).

Come ipotizzato in [Figura 17](#), la velocità del flusso nel serbatoio di stoccaggio (1) è zero. Per i flussi sonori e supersonici, i parametri all'uscita dell'ugello (3) sono quelli per il flusso strozzato e quindi la velocità di uscita dell'ugello è uguale alla velocità locale del suono (numero di Mach $M = 1$). L'ugello fittizio si trova tra l'uscita effettiva dell'ugello (3) e l'uscita dell'ugello fittizio (4). All'uscita dell'ugello fittizio (4) i parametri del getto corrispondono ad un getto completamente espanso con pressione uguale a quella ambiente e velocità di flusso uniforme uguale alla velocità locale del suono. Si noti che le perdite di attrito tra l'ingresso e l'uscita dell'ugello, attraverso la lunghezza del percorso del flusso, sono trascurate nel modello seguente. In caso contrario, devono essere prese in considerazione le perdite per attrito.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

10.1.1 Modello adiabatico

Il modello adiabatico di blowdown, ossia “spurgo/rilascio”, si basa sull'ipotesi di un rilascio rapido da un serbatoio ad alta pressione e di effetti di trasferimento del calore trascurabili sulla temperatura dell'idrogeno rilasciato. È costruito sul modello per i parametri del getto espanso e sotto-espanso di Molkov [25], che descrive i parametri attraverso le fasi caratteristiche dello sviluppo del getto – nel serbatoio (1), ugello o orifizio (3) e diametro fittizio dell'ugello (4).

10.1.2 Modello isotermico

Il blowdown isotermico di un serbatoio di accumulo si basa sull'ipotesi di un rilascio relativamente lungo da un serbatoio ad alta pressione, in modo che il trasferimento del calore modifichi significativamente la temperatura dell'idrogeno in uscita.

Il fenomeno è stato osservato sperimentalmente e descritto in Schefer et al. [37], per cui la temperatura dell'idrogeno all'interno del serbatoio inizialmente è scesa a circa $T = -45\text{ °C}$, e poi è tornata a $T \approx -35\text{ °C}$ durante un rilascio di 8 minuti da 414 bar di stoccaggio, con una lunghezza totale della condotta di 11 m.

La procedura si basa sul modello per i parametri del getto espanso e sottoespanso (Molkov [25]), che descrive i parametri in un getto espanso e sottoespanso attraverso le fasi caratteristiche del suo sviluppo – nel serbatoio (1), ugello o orifizio (3) e diametro effettivo dell'ugello (4).

Sia nel modello adiabatico che in quello isotermico, il modello dei parametri del getto sotto-espanso è derivato dall'equazione di stato di Abel-Noble per l'idrogeno e dalle equazioni di conservazione per massa ed energia. La portata massica in uscita, determinata secondo il modello dei parametri del getto sotto-espanso, viene integrata fino a quando il rapporto tra la pressione nel recipiente, p_1 , e la pressione ambiente, p_4 , raggiunge il valore critico corrispondente alle condizioni di *choked* flow nell'orifizio:

$$\frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1)$$

Con l'aiuto di questo strumento in e-Laboratory, il grafico della pressione p_1 (asse Y) rispetto al tempo t (asse X) può essere tracciato al termine del calcolo.

Per utilizzare lo strumento del modello di blowdown adiabatico o isotermico in e-Laboratory (<https://elab-prod.iket.kit.edu/>) gli utenti devono rispettivamente scegliere “Adiabatic blowdown of storage tank” o “Isothermal blowdown of storage tank”. I parametri di input dei due casi sono mostrati nella Figura 18. Si noti che per il caso di blowdown isotermico, è necessaria la temperatura limite inferiore dell'idrogeno nel serbatoio oltre ad altri parametri, ad esempio pressione iniziale nel serbatoio, temperatura, volume del serbatoio, diametro dell'orifizio, pressione ambiente, tempo di integrazione e numero di passaggi temporali per le integrazioni.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

<p>» Adiabatic blowdown of storage tank</p> <p>Pressure in reservoir</p> <p>p_1 20000000 Pa</p> <p>Temperature in reservoir</p> <p>T_1 293 K</p> <p>Tank volume</p> <p>V_1 0.196 m³</p> <p>Orifice diameter</p> <p>d_3 0.0095 m</p> <p>Ambient pressure</p> <p>p_4 101325 Pa</p> <p>Initial guess for integration time</p> <p>t_{f_0} 100 s</p> <p>Number of time steps for integrations</p> <p>n 1000</p> <p><input type="button" value="Calculate"/> <input type="button" value="Reset"/></p>	<p>» Isothermal blowdown of storage tank</p> <p>Pressure in reservoir</p> <p>p_1 20000000 Pa</p> <p>Temperature in reservoir</p> <p>T_1 293 K</p> <p>Tank volume</p> <p>V_1 0.196 m³</p> <p>Orifice diameter</p> <p>d_3 0.0095 m</p> <p>Ambient pressure</p> <p>p_4 101325 Pa</p> <p>Initial guess for integration time</p> <p>t_{f_0} 100 s</p> <p>Number of time steps for integrations</p> <p>n 1000</p> <p>Low limit hydrogen temperature in reservoir</p> <p>T_{lim} 288 K</p> <p><input type="button" value="Calculate"/> <input type="button" value="Reset"/></p>
--	--

Figura 18. Parametri di input per i modelli di blowdown di un serbatoio adiabatico ed isotermico.

Una volta forniti i parametri di input, facendo clic sul pulsante “*Calculate*” (Calcola) verrà generata una tabella di parametri di output, ad es. pressione, temperatura, massa, densità nel serbatoio, pressione, densità, pressione nell'orifizio, densità, temperatura e velocità nell'ugello fittizio, diametro dell'ugello fittizio, portata massica e tempo richiesto per il blowdown. Il profilo della pressione nel serbatoio in funzione del tempo può essere tracciato facendo clic sul pulsante “*Plot*” (Traccia), come mostrato nella [Figura 19](#). I dati possono anche essere esportati in CSV.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

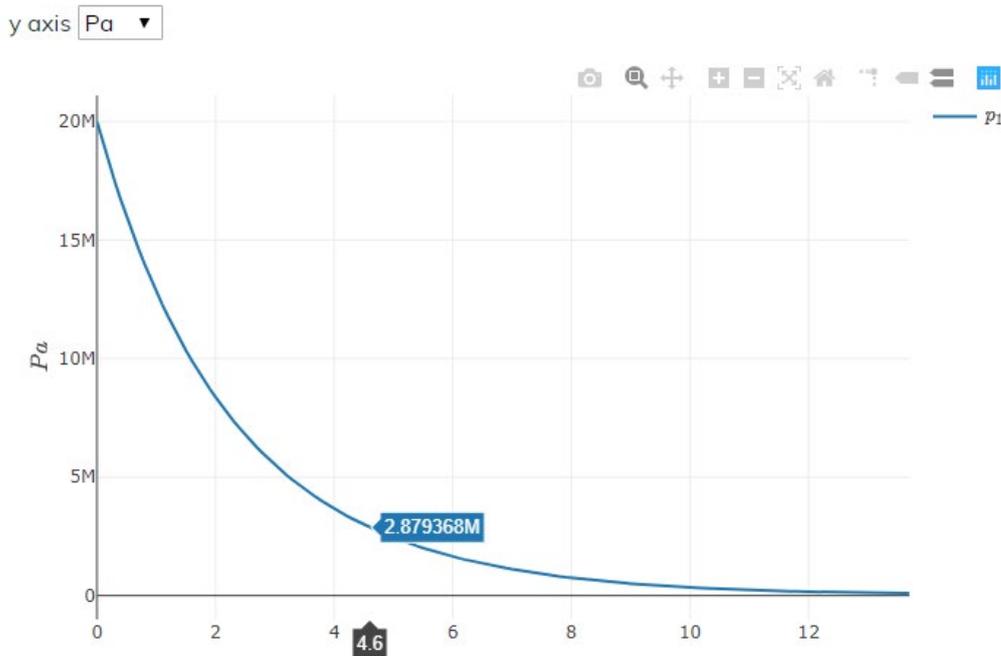


Figura 19. Profilo della pressione nel serbatoio in funzione del tempo.

10.2 Correlazioni di scala della Fireball

Questo modello consente di calcolare la dimensione della fireball per un serbatoio autonomo e sotto il veicolo (a bordo).

La metodologia si basa sul lavoro di Dadashzadeh et. al [38]. Il calcolo della dimensione di una fireball dopo la rottura di un serbatoio autonomo fa parte della metodologia per il calcolo del decadimento dell'onda d'urto dopo la rottura del serbatoio del gas compresso [24] e le distanze attribuite ai parametri dell'esplosione. Secondo la tecnica, la dimensione della fireball è calcolata come un emisfero occupato dai prodotti della combustione risultanti dalla combustione completa dell'idrogeno rilasciato nell'aria (la combustione turbolenta non premiscelata sulla superficie di contatto avviene alla concentrazione stechiometrica dei reagenti). La dimensione stimata della fireball per il serbatoio autonomo viene quindi ridimensionata per il serbatoio di bordo (terminologia “serbatoio sotto il veicolo”, “*under-vehicle*” [24]) sulla base dei dati sperimentali [39, 40].

In breve, il diametro della fireball in condizioni autonome, cioè “*stand-alone*” (D_{SA}) e a bordo (D_{OB}) potrebbe essere calcolato dalle seguenti due equazioni:

$$D_{SA} = 2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$D_{OB} = 5.2 \times \left(\frac{3V_{burned}}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

dove V_{burned} è il volume dei prodotti di combustione, che può essere espresso come:

$$V_{burned} = (V_{air} + V_{H2}) \times 6.85 \quad (4)$$

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

dove V_{air} e V_{H_2} sono rispettivamente il volume di aria per bruciare l'idrogeno e il volume di idrogeno nel serbatoio.

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].
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:

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/04_warner_quantum.pdf
[accessed on 06.11.20].

13. EU No 406/2010, Commission Regulation of 26 April 2010 implementing Regulation (EC) No 79/2009 of the European Parliament and of the Council on type-approval of hydrogen-powered motor vehicles. Official Journal of the European Union. Vol. 53, 18 May 2010. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:122:FULL:EN:PDF> [accessed on 06.11.20].
14. Sunderland, P (2010a). Hydrogen vehicles and safety regulations in the U.S. Teaching materials of the 8th ISCARW, Belfast, UK, June 2010.
15. Malek, MA (2006). Pressure relief devices ASME and API code simplified. New York: McGraw Hill.
16. Motor Vehicle Fire Investigation, computer-based training accessed. Available from: <http://depts.washington.edu/vehfire/topics.html> [accessed on 06.11.20].
17. 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.
18. Royle, M and Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen. HSL Report XS/11/70. Available from HSL: Buxton.
19. Hall J, Willoughby DB, Hooker P, 2013. Ignited Releases of Liquid Hydrogen, Buxton: Health and Safety Laboratory
20. Mays, T. (2014). Scientific progress and technological bottlenecks in hydrogen storage H₂FC European Technical School on Hydrogen and Fuel Cells. 23-27 June 2014, Crete, Greece.
21. 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.
22. 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].
23. Barry, TF (2003). Fire exposure profile modelling: some threshold damage limit (TDL) data. A whitepaper by TFBarry Publications, September 2003.
24. Molkov, V and Kashkarov, S (2015). Blast wave from a high-pressure gas tank rupture in a fire: stand-alone and under-vehicle hydrogen tanks. vol. 40, no. 36, pp. 12581–12603, 2015.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

25. Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
26. Ruban, S, Heudier, L, Jamois, D, Proust, C, Bustamante-Valencia, L, Jallais, S, Kremer-Knobloch, K et al (2012). Fire risk on high-pressure full composite cylinders for automotive applications. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 17630-17638.
27. Gambone, LR and Wong, JY (2007). Fire protection strategy for compressed hydrogen-powered vehicles. 2nd International Conference on Hydrogen Safety, San Sebastian, Spain, 11-13 September, 2007.
28. Webster, C (2010). Localized Fire Protection Assessment for Vehicle Compressed Hydrogen Containers. Report DOT HS 811 303.
29. Makarov, D, and Molkov, V. (2013). Plane hydrogen jets. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, no. 19, pp. 8068–8083.
30. Mogi, T and Horiguchi, S (2009). Experimental study on the hazards of high-pressure hydrogen jet diffusion flames. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol. 22, pp. 45-51.
31. Hammer, W (1989). Occupational Safety Management and Engineering, 4th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989, ISBN 0-13-629379-4, chapter 19.
32. UN WP.29/GRSP/GTR 13-2:
<https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-7-22%20%20Meeting%20minutes%207th%20IWG%20GTR13%20Phase%202.pdf?api%20v2>. [accessed on 17.11.20].
33. Mair, G. W.: Presentation at UN WP.29/GRSP/GTR 13-2-07:
https://wiki.unece.org/download/attachments/87622122/GTR13-715_BAM_Safety-minimum_burst_ratio%202019-11-07rev.pdf?api%20v2. [accessed on 17.11.20].
34. 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.
35. Molkov V., Makarov D., Kashkarov S. Composite vessel for hydrogen storage, European Patent Application No 18706224.5, 2019.
36. Regulation No. 134. Uniform provisions concerning the approval of motor vehicles and their components with regard to the safety-related performance of hydrogen fuelled vehicles (HFCV).
37. Schefer R. W., Houf W. G., Williams T. C., Bourne B., and Colton J., “Characterization of high-pressure, under-expanded hydrogen-jet flames,” International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, no. 12, pp. 2081–2093, 2007.

Lezione 3: Stoccaggio dell'idrogeno

38. M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, "Socio-Economic Analysis and Quantitative Risk Assessment Methodology for Safety Design of Onboard Storage Systems," in International Conference on Hydrogen Safety, Hamburg, 2017, vol. 184.
39. N. Weyandt, "Analysis of Induced Catastrophic Failure Of A 5000 psig Type IV Hydrogen Cylinder," Southwest Research Institute report for the Motor Vehicle Fire Research Institute, 01.06939.01.001, 2005.
40. N. Weyandt, "Vehicle bonfire to induce catastrophic failure of a 5,000-psig hydrogen cylinder installed on a typical SUV," Southwest Research Institute report for the Motor Vehicle Fire Research Institute, 2006.
41. Y. Tamura, M. Takeuchi, K. Maeda, N. Ohtsuka, K. Sato. Validation of the localized fire test method for on-board hydrogen storage system. SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst. 7(3):1027-1035, 2014.