



European Train the Trainer Programme for Responders

Lezione 5

Sicurezza dell'idrogeno liquido

Livello III

Funzionario di Guardia

Le informazioni contenute in questa lezione sono rivolte al livello **Funzionario di Guardia**.

La lezione è disponibile anche ai livelli I e IV.

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

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



Dichiarazione di limitazione di responsabilità

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

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

Disclaimer

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

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

Ringraziamenti

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

Acknowledgements

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

Sommario

Per varie applicazioni dell'idrogeno in cui la riduzione del volume è essenziale, si ha la necessità di utilizzare idrogeno liquido (LH₂). Tuttavia, esistono anche altre situazioni in cui lo stato liquido rappresenta una soluzione ottimale ed economica per lo stoccaggio e la distribuzione di grandi quantità di idrogeno a seconda delle esigenze dell'utente finale. Inoltre, l'LH₂ ha il vantaggio di un'estrema purezza che lo rende appropriato in molte applicazioni industriali. Il principale svantaggio è l'enorme apporto energetico necessario per liquefare il gas idrogeno, che ha un impatto significativo sull'economia e la gestione dell'LH₂.

Questa lezione si basa su “Deliverable 6.1 – Manuale sulla sicurezza dell'idrogeno: Capitolo sulla sicurezza dell'LH₂ (*Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH₂ safety*)” del progetto Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY). Le ricerche sperimentali e teoriche sulle caratteristiche dell'idrogeno liquido, le sue proprietà intrinseche, nonché le lezioni apprese dagli incidenti hanno portato a una serie di codici, norme, regolamenti e linee guida, per raggiungere oggi un elevato livello di sicurezza. Questo vale sia per la produzione di LH₂ che per i metodi di stoccaggio e trasporto/distribuzione di LH₂ mobile o stazionario e per la sua applicazione sia nella ricerca che nell'industria.

Keywords

Idrogeno liquido, rilascio criogenico, rilascio accidentale, tecnologie dell'idrogeno liquido

Indice

Sommario	3
Keywords.....	3
1. Target audience.....	5
1.1 Descrizione del ruolo: Funzionario di Guardia	5
1.2 Livello di competenza: Funzionario di Guardia.....	5
1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Funzionario di Guardia	5
2. Introduzione ed obiettivi	6
3. Proprietà dell'idrogeno liquido.....	6
3.1 Proprietà fisiche.....	6
3.2 Proprietà chimiche.....	7
4. Pericoli dell'idrogeno liquido	8
4.1 Problemi fisiologici con l'idrogeno criogenico.....	8
4.2 Accensione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH ₂	10
4.3 Accensione ritardata di un rilascio di LH ₂ pressurizzato	10
4.4 Evaporazione di una pozza di idrogeno criogenico	10
4.5 Esplosione di nube di vapori non confinata (<i>Unconfined vapour cloud explosion, UVCE</i>)	11
4.6 BLEVE.....	11
5. Rilascio criogenico	12
6. Tecnologie dell'idrogeno liquido	12
6.1 Processo di produzione dell'idrogeno liquido ed infrastruttura	12
6.2 Stoccaggio e trasporto dell'idrogeno liquido	12
6.2.1 Stoccaggio dell'idrogeno liquido.....	12
6.2.2 Criostato per applicazioni stazionarie.....	15
6.3 Stazioni di rifornimento con idrogeno liquido	15
6.4 Sistemi ad idrogeno liquido per la mobilità	19
6.4.1 Autovetture	19
6.4.2 Bus	20
7. Pericoli e rischi associati all'idrogeno liquido per i soccorritori	20
8. Misure di sicurezza e soluzioni ingegneristiche	21
Bibliografia.....	21

1. Target audience

Le informazioni contenute in questa lezione sono indirizzate al livello di Funzionario di Guardia. Le lezioni sono disponibili anche ai livelli I e IV: Vigile del Fuoco e Specialista.

La descrizione del ruolo, il livello di competenza e le aspettative di apprendimento per il Funzionario di Guardia sono descritte di seguito.

1.1 Descrizione del ruolo: Funzionario di Guardia

I funzionari di guardia sono responsabili della direzione strategica delle tattiche e delle operazioni. Sono tenuti a organizzare le risorse in modo efficace e sicuro per ottenere la migliore risoluzione di un incidente. Il funzionario di guardia opererà all'interno di una chiara struttura di comando per aiutare a strutturare, organizzare e gestire qualsiasi emergenza. La strategia e il quadro devono essere adattabili in termini di scala e funzioni per soddisfare molteplici e nuovi tipi di emergenze per consentire lo spiegamento e l'uso di tutte le risorse disponibili in modo sicuro ed efficace.

1.2 Livello di competenza: Funzionario di Guardia

Conoscenze tecniche provate per sviluppare la capacità di comando e comportamenti per formulare i giudizi, le decisioni e la gestione delle risorse disponibili e per interagire con altre organizzazioni e agenzie di intervento. È richiesta la capacità di acquisire, assimilare e utilizzare informazioni anche in circostanze complesse mentre si lavora in condizioni di stress estremo.

1.3 Prerequisiti per l'apprendimento: Funzionario di Guardia

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'uso dell'idrogeno liquido (LH_2) nelle applicazioni pratiche è di grande interesse a causa della maggiore densità di energia dell' LH_2 rispetto a quella dell'idrogeno gassoso compresso (cGH_2). L' LH_2 è tipicamente usato come forma concentrata di stoccaggio dell'idrogeno. Come per qualsiasi gas, lo stoccaggio allo stato liquido richiede meno spazio rispetto allo stato di gas. La densità dell' LH_2 è di soli $70,8 \text{ kg/m}^3$ a pressione standard e temperatura di ebollizione (1 atm, 20,3 K). L' LH_2 richiede un'apposita tecnologia di stoccaggio criogenico, quali speciali contenitori isolati termicamente, e richiede una gestione speciale comune a tutti i combustibili criogenici, che comportano potenziali rischi per la produzione, il trasporto e l'uso dell' LH_2 .

Lo scopo di questa lezione è fornire ai soccorritori una conoscenza appropriata sulle proprietà ed il comportamento dell' LH_2 , ed i suoi potenziali rischi.

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

- Comprendere le proprietà fisico-chimiche dell' LH_2 ;
- Conoscere i pericoli dell'idrogeno criogenico;
- Riconoscere il rilascio e la combustione di idrogeno criogenico ed i conseguenti rischi termici e di sovrappressione;
- Conoscere le tecnologie di produzione, stoccaggio e trasporto di LH_2 .
- Identificare il rischio e il pericolo di LH_2 pertinente ai soccorritori.

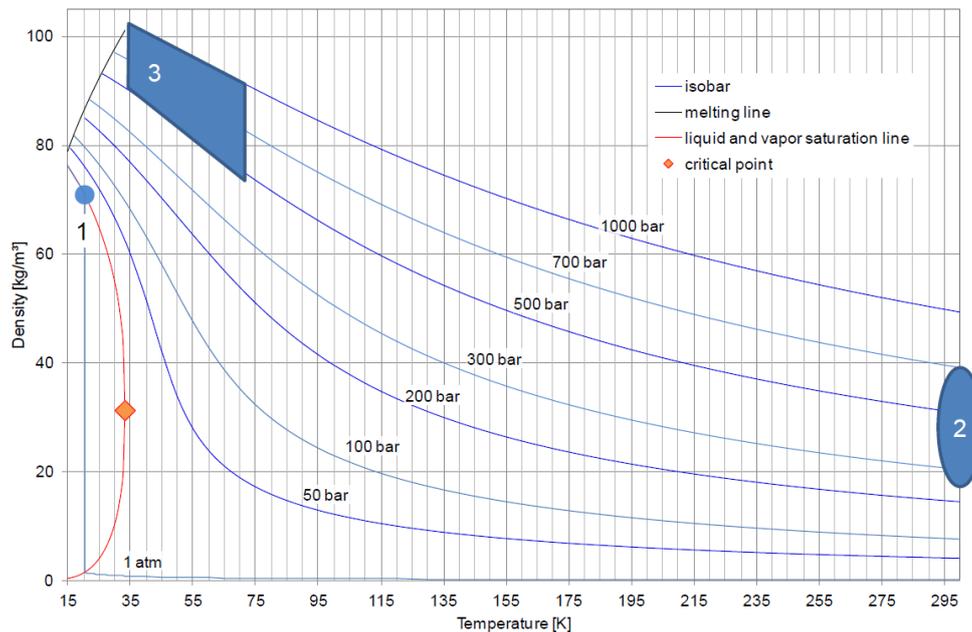
3. Proprietà dell'idrogeno liquido

3.1 Proprietà fisiche

L'idrogeno liquido (LH_2) è lo stato liquido dell'elemento idrogeno. Per esistere come liquido, l'idrogeno deve essere raffreddato al di sotto del suo punto critico di 33 K. Tuttavia, per essere completamente liquido a pressione atmosferica, l'idrogeno deve essere raffreddato a 20,28 K ($-252,87^\circ\text{C}$) [1]. Il punto triplo dell'idrogeno è a 13,81 K [1] e 7,042 kPa [2]. L'idrogeno liquido ha anche un'energia specifica molto più alta della benzina, del gas naturale o del diesel. L'idrogeno liquido viene generalmente utilizzato come forma concentrata di stoccaggio dell'idrogeno. Come per qualsiasi gas, conservarlo come liquido richiede meno spazio rispetto a conservarlo come gas a temperatura e pressione normali. Tuttavia, la densità dell'idrogeno liquido è molto bassa rispetto ad altri combustibili comuni. Una volta liquefatto, può essere mantenuto liquido in contenitori pressurizzati e coibentati termicamente. La densità dell'idrogeno liquido è di soli $70,99 \text{ g/L}$ (a 20 K), una densità relativa di appena 0,07 (Figura 1). La densità energetica dell'idrogeno è molto alta; 1 kg di idrogeno contiene circa 2,5 volte più energia di 1 kg di gas naturale. Sebbene l'energia specifica sia più del doppio di quella di

Lezione 5: Idrogeno Liquido

altri combustibili, ciò gli conferisce una densità di energia volumetrica notevolmente bassa, molte volte inferiore.



1 - liquido a ~20 K; 2 - gas pressurizzato a ~300 K; 3 - gas criogenico compresso.

Figura 1. Densità (*density*) dell'idrogeno a bassa temperatura (*temperature*) in funzione della pressione [3]. Nota - *isobar*: isobara; *melting line*: curva di fusione; *liquid and vapour saturation line*: curva di saturazione del liquido e del vapore; *critical point*: punto critico.

3.2 Proprietà chimiche

L'idrogeno è in grado di reagire chimicamente con la maggior parte degli altri elementi. In una miscela con l'ossigeno, l'idrogeno è altamente infiammabile in un'ampia gamma di concentrazioni. Brucia in una fiamma molto calda non luminosa liberando energia chimica sotto forma di calore (calore lordo di combustione: 286 kJ/mol). Una miscela stechiometrica idrogeno-aria contiene il 29,5% vol di idrogeno. L'intervallo di infiammabilità è di 4-75 vol% di concentrazione in aria, fino a 95% vol in ossigeno, e si allarga con l'aumentare della temperatura. Il limite inferiore di infiammabilità (LFL), cioè la concentrazione minima di combustibile che supporta la combustione, è solitamente il limite più importante per i rilasci di bassa entità, poiché verrà raggiunto per primo in una perdita continua. Ancora più importante, la nube con una concentrazione di idrogeno > 4% può coprire distanze più lunghe e un'area più ampia dalla sorgente del rilascio.

Una debole scintilla o la scarica elettrostatica di un corpo umano, che è nell'ordine di 10 mJ, sarebbe sufficiente per l'innescò della miscela; questo, tuttavia, non è diverso dagli altri gas combustibili. L'energia di accensione minima diminuisce ulteriormente all'aumentare della temperatura, della pressione o del contenuto di ossigeno. Recentemente sono state fornite misurazioni a temperature criogeniche [6].

4. Pericoli dell'idrogeno liquido

L'idrogeno liquido richiede una tecnologia di stoccaggio criogenico quali speciali contenitori isolati termicamente e richiede una gestione particolare comune a tutti i combustibili criogenici. Questa è simile, ma più complessa dell'ossigeno liquido. Anche con contenitori termicamente isolati è difficile mantenere una temperatura così bassa e l'idrogeno fuoriuscirà gradualmente. L'LH₂ condivide anche molti degli stessi problemi di sicurezza di altre forme di idrogeno, oltre ad essere abbastanza freddo da liquefare o addirittura solidificare l'ossigeno atmosferico che può essere un rischio di esplosione.

Per definire i diversi scenari di pericolo e le relative conseguenze, viene considerato solo lo stoccaggio di LH₂. La **Tabella 1** riassume questi eventi, con le cause iniziali e le potenziali conseguenze finali.

Tabella 1. Descrizione dei possibili scenari e pericoli.

Scenario	Principali condizioni	Conseguenze
1 – Esplosione del serbatoio alla pressione operativa (P _w) (incendio / impatto frammenti)	100% gas H ₂ - 10 bar – contenitore tipo I	Sovrappressione e proiezione di frammenti
2 – Evento accidentale con il serbatoio di LH ₂ (caso di incendio) a 2P _w	Esplosione del serbatoio di LH ₂ Flash-fire	“BLEVE” con effetti termici
3 – Danneggiamento del serbatoio (apertura o perforazione)	10 bar, rapida propagazione di LH ₂ sul suolo ed evaporazione	Evaporazione della pozza e formazione di una nube criogenica con effetti di sovrappressione nel caso di innesco della miscela infiammabile
4 - Perdita dalle tubazioni tra il serbatoio e la pompa	10 bar, liquido * rilascio pressurizzato bifase * e/o pozza di H ₂ liquido, formazione di una nube infiammabile	Getto di idrogeno liquido e potenziale <i>rain-out</i> con formazione di una pozza di LH ₂ sul suolo; effetti di sovrappressione nel caso di innesco della miscela infiammabile
5 – Perdita dalle tubazioni tra la pompa ed il vaporizzatore atmosferico	1000 bar, liquido * rilascio pressurizzato bifase con le caratteristiche di un getto di gas ad elevata pressione	Comportamento simile al getto di gas ad elevata pressione e sovrappressione nel caso di innesco
6 - Esplosione del serbatoio di LH ₂ alla pressione di rottura (P _R)	100% gas - 10 bar, tipo I	Sovrappressione e proiezione di frammenti

Nota: BLEVE – *boiling liquid expanding vapour explosion*.

Riguardo agli scenari precedentemente riassunti, si può evidenziare che alcuni di essi sono specifici dell'idrogeno liquido, altri dello stato gassoso e sono già scenari descritti o simili.

4.1 Problemi fisiologici con l'idrogeno criogenico

L'idrogeno è classificato come non tossico e non acido, non cancerogeno, ma è un asfissiante senza un valore limite di soglia (TLV) o valore LD50 (dose letale 50%) stabilito [7].

Lezione 5: Idrogeno Liquido

La vaporizzazione dell'idrogeno liquido rilasciato incide sulla composizione dell'ambiente in prossimità del rilascio, in particolare nelle aree (parzialmente) confinate, comportando il rischio di asfissia. L'enorme rapporto di espansione liquido/ambiente combinato con la condensazione di O₂ dell'aria nell'ambiente e la combustione di miscele H₂-aria infiammabili porta ad una significativa diluizione dell'atmosfera locale. Una frazione di volume di ossigeno inferiore al 19,5% è considerata dalla NASA pericolosa per l'uomo; meno dell'8% sarà letale in pochi minuti (Tabella 2). I livelli di allarme sono generalmente fissati al 19% di ossigeno.

Tabella 2. Impatto sull'uomo di ambienti con contenuto di ossigeno decrescente.

Contenuto di ossigeno nell'aria (%)	Sintomi
~21 – 19	Nessuno
~19 – 15	Riduzione dei tempi di reazione, no effetti visibili
~15 – 12	Respiro pesante, battito cardiaco accelerato, compromesso livello di attenzione e coordinazione
~12 – 10	Vertigini, compromessa capacità di intendere, bassa coordinazione muscolare, fatica, labbra bluastre
~10 – 8	Nausea, vomito, inabilità a muoversi, perdita di coscienza seguita dal decesso
~8 – 6	Danni cerebrali dopo 4–8 min, decesso entro 8 min
< 6	Coma dopo 40 s, insufficienza respiratoria, decesso

Il contatto diretto della pelle con l'idrogeno liquido o con superfici a temperatura molto bassa provoca "ustioni" criogeniche simili alle ustioni termiche. Il tessuto vivente si congelerà tranne che per brevissimi periodi di contatto in cui la differenza di temperatura tra la sostanza criogenica e la pelle è ancora elevata (regime di ebollizione del film) e il trasferimento di calore è ridotto. Il congelamento della pelle su una superficie fredda può causare gravi danni al momento della rimozione. L'esposizione prolungata della pelle all'idrogeno freddo può provocare geloni. Un sintomo è il dolore locale di breve durata. I tessuti congelati sono indolori e appaiono cerosi, con un colore biancastro pallido o giallastro. Il disgelo del tessuto congelato può causare dolore intenso, e può anche verificarsi uno shock. L'inalazione prolungata di vapore o gas freddo può causare gravi danni ai polmoni. Gli occhi in particolare sono sensibili al freddo. Un'esposizione più lunga al freddo in seguito ad un grande rilascio di LH₂ abbassa la temperatura corporea con conseguente ipotermia, disfunzione degli organi e insufficienza respiratoria [4].

Non ci sono rischi ambientali significativi associati al rilascio accidentale di idrogeno liquido a causa del suo carattere non tossico.

Lezione 5: Idrogeno Liquido

4.2 Accensione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH₂

L'accensione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH₂ è ritenuta simile a un rilascio ad alta pressione di idrogeno gassoso, con effetti di sovrappressione dovuti all'accensione.

4.3 Accensione ritardata di un rilascio di LH₂ pressurizzato

La maggiore densità del vapore di idrogeno saturo alle basse temperature può far sì che la nube di idrogeno fluisca orizzontalmente o verso il basso dopo il rilascio di idrogeno liquido (dovrebbe essere tenuto in considerazione durante l'intervento sulla scena di un incidente). Solitamente la condensazione dell'umidità atmosferica aggiungerà anche acqua alla nube di miscela, rendendola visibile e ancora più densa.



Figura 2. Rilascio su larga scala di LH₂ e accensione ritardata (5 bar - 12 mm; progetto PRESLHY - HSE).

A causa dell'elevata densità del liquido e della vaporizzazione a temperatura ambiente, la nube infiammabile è significativamente più grande della nube indotta da un rilascio di idrogeno gassoso (Figura 2). Pertanto, le conseguenze in caso di accensione di questa nube infiammabile potrebbero essere più importanti in termini di intensità e distanza degli effetti. Se la pressione è sufficientemente bassa o il diametro di rilascio è sufficientemente grande, in alcune condizioni oltre al getto di idrogeno, si potrebbe osservare un fenomeno di *rain-out* (formazione di goccioline di idrogeno che cadono a terra e inducono una pozza di idrogeno). In questi casi è difficile sapere quale fenomeno - tra getto o pozza - indurrà la conseguenza più rilevante in caso di accensione, o quale sarà la conseguenza della combinazione di questi due fenomeni fisici.

4.4 Evaporazione di una pozza di idrogeno criogenico

Un rilascio di idrogeno liquido può produrre una pozza. L'idrogeno liquido vaporizzerà e formerà una nube infiammabile con un volume significativo. Le condizioni del vento hanno un impatto significativo sulla propagazione e sulla dispersione della nube. Gli esperimenti su pozze di piccola scala sono stati eseguiti da KIT nel 2020, senza mostrare l'accensione spontanea della pozza di idrogeno liquido. Tuttavia, l'accensione forzata (scintilla) sopra la pozza ha evidenziato l'importanza delle caratteristiche del suolo sugli effetti della

Lezione 5: Idrogeno Liquido

deflagrazione. Sabbia e cemento inducono lo stesso comportamento, ma la ghiaia ha aggravato le conseguenze.

Inoltre, le prime simulazioni con la presenza di una “vasca” di ritenzione – volta a limitare la diffusione del liquido – mostrano un impatto significativo di questa configurazione sulla velocità di vaporizzazione. In presenza di una vasca di ritenzione, la velocità di vaporizzazione di LH₂ verrebbe significativamente ridotta, risultando in una nube dispersa più piccola e di più lunga durata. La nube da uno scenario di rilascio senza vasca di ritenzione tenderebbe a propagarsi più in alto dal suolo e a estinguersi rapidamente. I risultati devono essere confermati con calcoli aggiuntivi e confronti con altri esperimenti futuri.

4.5 Esplosione di nube di vapori non confinata (*Unconfined vapour cloud explosion, UVCE*)

In caso di rilascio di LH₂ in un sito industriale, potrebbe formarsi una nube criogenica e reattiva di H₂/aria. In caso di ignizione, la fiamma potrebbe interagire con gli ostacoli (vaporizzatore, rastrelliera per tubi, vegetazione) portando eventualmente ad un'accelerazione della fiamma e persino ad una transizione da deflagrazione a detonazione nel peggiore dei casi.

4.6 BLEVE

Un'esplosione di vapore in espansione del liquido bollente (*boiling liquid expanding vapor explosion, BLEVE*) è un evento associato alla rottura catastrofica di un recipiente pressurizzato contenente un liquido che viene immagazzinato a una temperatura superiore a quella di saturazione a pressione atmosferica. In caso di rottura, parte del liquido si trasformerà in vapore provocando la generazione di sovrappressione, l'accensione del contenuto rilasciato produce una grande fireball che può determinare le distanze di sicurezza. Questo pericolo è quindi rilevante per l'LH₂ che, sebbene immagazzinato criogenicamente, è anche a pressione modesta. Sebbene i serbatoi di LH₂ siano progettati per sfiatare in sicurezza in caso di perdita del vacuum isolante, il guasto/blocco di questo sistema potrebbe portare a una BLEVE, oppure l'attacco di un incendio potrebbe aumentare la pressione e portare a una BLEVE con una fireball a causa di uno sfiato inadeguato della pressione.

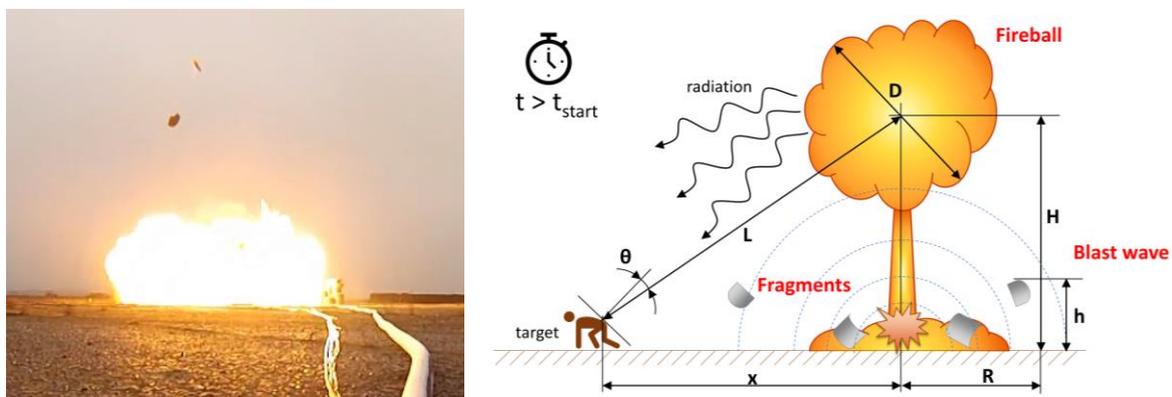


Figura 3. Principali conseguenze di una BLEVE (Foto: BLEVE da serbatoio di LNG): BLEVE (irraggiamento), onda d'urto (*blast wave*) e proiettili (*fragments*) [12].

5. Rilascio criogenico

I processi di rilascio e successiva distribuzione di un gas dipendono fortemente dal suo stato termodinamico durante lo stoccaggio. I gas pressurizzati formano un getto libero o verranno rilasciati quasi istantaneamente, se si verifica una rottura completa del serbatoio di stoccaggio. Per lo stoccaggio criogenico, la sostanza verrà rilasciata - a seconda della posizione della perdita - come vapore saturo o come liquido che inizia a vaporizzare immediatamente. I parametri di interesse sono l'espansione di una nube di vapore infiammabile, l'altezza che potrebbe raggiungere, il tempo prima che diventi sufficientemente diluita al di sotto dei limiti di infiammabilità e la quantità totale di combustibile nella nube.

6. Tecnologie dell'idrogeno liquido

6.1 Processo di produzione dell'idrogeno liquido ed infrastruttura

Una delle sfide principali nella costruzione di un'economia dell'idrogeno è la creazione di una efficiente infrastruttura di produzione e fornitura. La distribuzione su larga scala favorisce la fase liquida relativamente densa, ma la liquefazione soffre ancora di basse efficienze energetiche. Storicamente, l' LH_2 è stato utilizzato principalmente come carburante per razzi spaziali, dove la bassa efficienza nella produzione non aveva importanza. Negli USA è stato avviato un importante programma di ricerca sulla liquefazione dell'idrogeno nell'ambito di programmi spaziali che hanno portato alla progettazione e costruzione di impianti di liquefazione su larga scala.

Le installazioni su larga scala sono in genere implementate con un processo Claude con pre-raffreddamento ad LN_2 che fornisce efficienze accettabili, almeno per la passata applicazione principale come carburante per razzi. Il processo completo comprende un'unità di purificazione iniziale, refrigeratori esterni aggiuntivi con elio o refrigeranti misti come mezzo operativo. L'espansione è suddivisa in un massimo di 6 stadi e sono integrati diversi convertitori ortopara. Tutte le parti fredde sono montate in una scatola isolata termicamente, ad esempio con perlite.

6.2 Stoccaggio e trasporto dell'idrogeno liquido

6.2.1 Stoccaggio dell'idrogeno liquido

I sistemi di stoccaggio di idrogeno liquido esistono già da tempo, tuttavia fino ad ora non si ha un'ampia presenza di questi sistemi negli spazi pubblici. I serbatoi di stoccaggio per l' LH_2 possono contenere più idrogeno rispetto a quelli per il GH_2 : la capacità volumetrica dell' LH_2 è 0,070 kg/L rispetto a 0,030 kg/L per serbatoi GH_2 a 70 MPa. Tuttavia, per la liquefazione è necessaria una quantità significativa di energia (circa il 30% dell'energia contenuta nell'idrogeno). L'idrogeno può essere liquefatto per un trasporto o stoccaggio semplificato. Tutti i principali fornitori di gas industriali dispongono di autocisterne criogeniche per la

Lezione 5: Idrogeno Liquido

consegna. L'LH₂ è utilizzato nelle stazioni di rifornimento di idrogeno e nelle applicazioni aerospaziali.

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.

Le componenti principali di un serbatoio LH₂ a bordo di veicoli sono mostrate in [Figura 4](#). Questi includono:

- Contenitore di stoccaggio dell'LH₂ (*hydrogen storage container*),
- Dispositivi di arresto del flusso (*shut-off devices*),
- Un sistema di evaporazione (*boil-off system*),
- Dispositivi di depressurizzazione (*pressure relief devices*). Questi possono essere ad attivazione termica (TPRD),
- Le tubazioni di interconnessione (se presenti) ei raccordi tra i suddetti componenti.

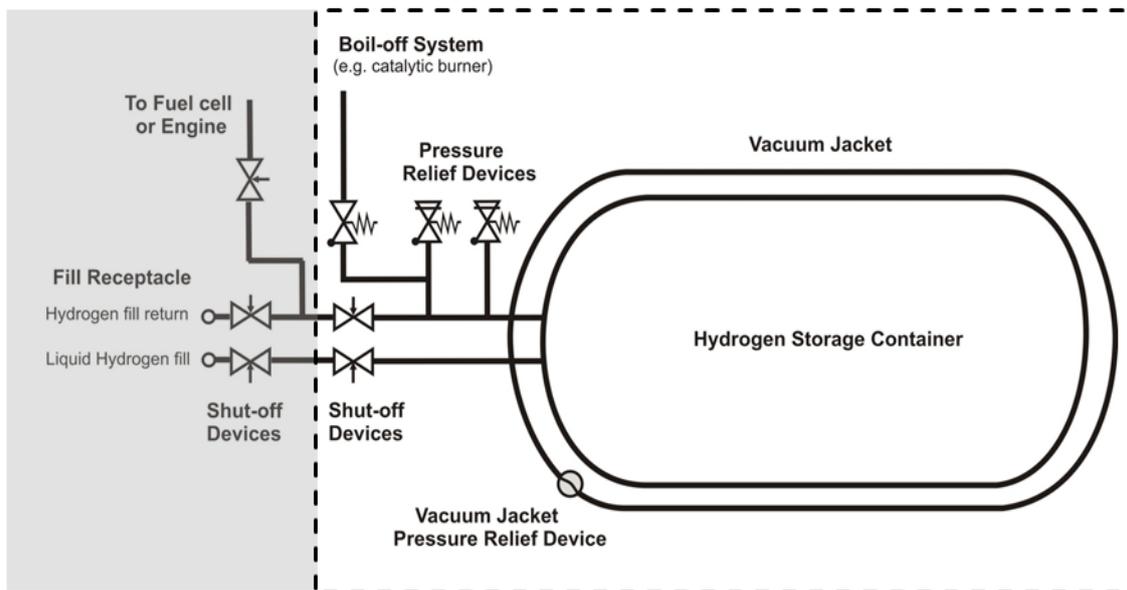


Figura 4. Rappresentazione schematica di un sistema di stoccaggio di LH₂ da [13]. Nota – *fuel cell*: cella a combustibile; *engine*: motore; *fill receptacle*: contenitore per il riempimento; *vacuum jacket*: strato di vacuum.

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

Lezione 5: Idrogeno Liquido

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 [14].
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.

Questi serbatoi possono essere posizionati in verticale o orizzontale. Lo stoccaggio stazionario criogenico ha un volume dai 10 m³ ai 300 m³ con una pressione interna di circa 12 bar.



Figura 5. Serbatoi di idrogeno liquido verticali od orizzontali (Fonte Air Liquide).

Nella maggior parte dei casi i sistemi di stoccaggio di LH₂ sono posizionati all'esterno ed in superficie. Tuttavia, esistono alcuni casi di stoccaggio sotterraneo di LH₂, interrato o a volta come illustrato in [Figura 6](#).

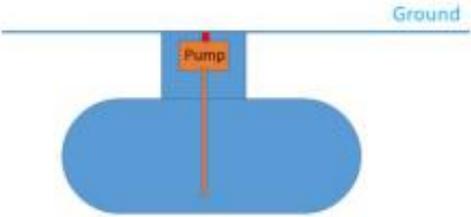
Interrato	A volta
<p style="text-align: center;">Buried</p>  <ul style="list-style-type: none"> •All valves, fittings, safeties... + pump in an enclosure on top of tank •Everything accessible at ground level •Necessitates easy access to LH2 for the pump: fully immersed or feed-in low P pump 	<p style="text-align: center;">Vault (~indoor space)</p>  <ul style="list-style-type: none"> •All valves, fittings, safeties... + pump in a room next to Dewar •Confined space: risk of leak, H2 accumulation, anoxia.. •« traditional » pump designs...
<ul style="list-style-type: none"> • Valvole, giunzioni, ecc. e pompa in uno spazio al di sopra del recipiente • Accessibilità completa al livello del suolo • Necessita di un semplice accesso all'LH₂ per la pompa: completamente immersa o alimentata a bassa pressione 	<ul style="list-style-type: none"> • Valvole, giunzioni, ecc. e pompa in un locale vicino al recipiente • Spazio confinato: rischio di perdite, accumulo di H₂, anossia... • Design della pompa "tradizionale", ecc.

Figura 6. Due possibili design per lo stoccaggio di LH₂ sotterraneo.

6.2.2 Criostato per applicazioni stazionarie

I recipienti criogenici sono stati comunemente utilizzati da più di 70 anni per lo stoccaggio e il trasporto di idrogeno liquido.



Figura 7. Serbatoi LH₂ nell'impianto di liquefazione di Waziers.

6.3 Stazioni di rifornimento con idrogeno liquido

In sostanza, come mostrato dalla [Figura 8](#), una stazione di rifornimento basata su LH₂ è composta da:

- un serbatoio di LH₂ (circa 20 m³ - 1000 kg-H₂) con pressione massima di esercizio di 10,3 bar (*low pressure storage*),

Lezione 5: Idrogeno Liquido

- una linea di processo coibentata dal fondo del serbatoio alla pompa LH₂ (*HP cryo-pump*) che trasporta l'LH₂ dal serbatoio di stoccaggio ad un vaporizzatore (VAP); questo dispositivo permette di pompare LH₂ fino a 1000 bar,
- un riscaldatore (*VAP exchanger*: olio caldo, elettrico per riscaldare l'idrogeno a 1000 bar),
- Separatore “*buffer*” gassoso a 1000 bar (pochi m³); i *buffer* sono generalmente gruppi di contenitori di tipo I o II (cioè cilindri metallici o tubi metallici lunghi).

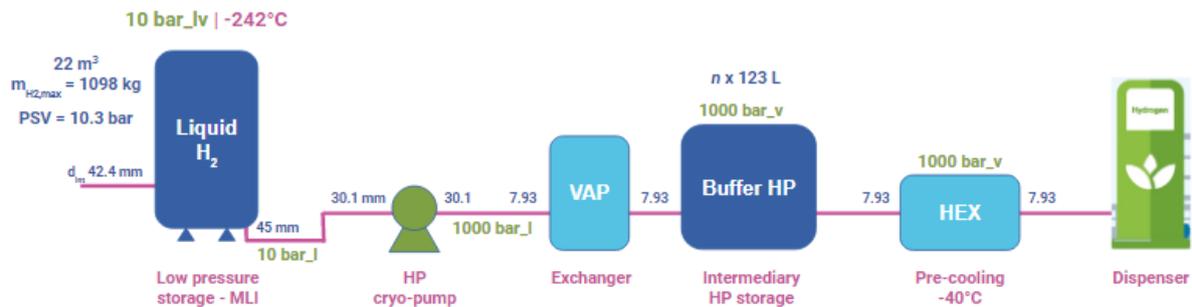


Figura 8. Schema semplificato di una stazione di rifornimento con stoccaggio di idrogeno liquido. Nota - *Intermediary HP storage*: contenimento intermedio; *pre-cooling*: pre-raffreddamento; *dispenser*: erogatore.

Tutte le altre parti (es. dispenser, tubo di rifornimento, ecc.) della stazione di rifornimento sono simili alla classica stazione di rifornimento con idrogeno gas compresso (vedi confronto in Figura 9).

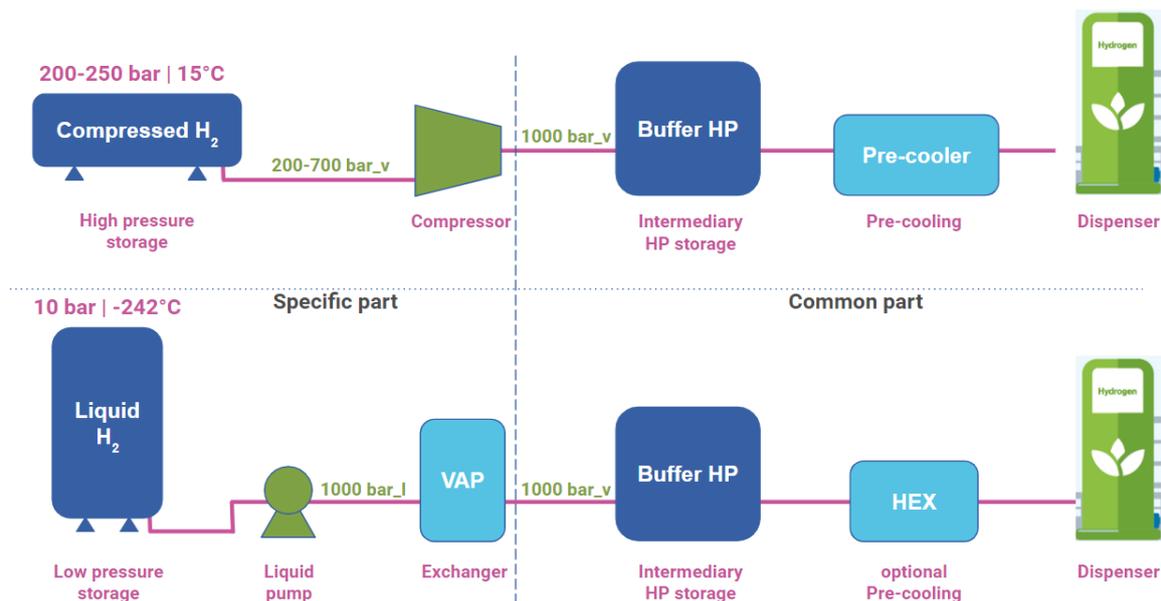


Figure 9. Confronto tra stazioni di rifornimento con stoccaggio di idrogeno gassoso (in alto) e liquido (in basso).

L'LH₂ nelle stazioni viene rifornito da autocisterne di LH₂. Queste generalmente hanno un serbatoio orizzontale da 40 m³ funzionante tra 1 e 12 bar (inventario: 4 t-H₂). Il collegamento tra il serbatoio di stoccaggio e l'autocisterna avviene tramite una linea di trasferimento flessibile. Il trasferimento viene eseguito senza pompa. Sul rimorchio è presente un piccolo

Lezione 5: Idrogeno Liquido

vaporizzatore per produrre un innalzamento di pressione nel serbatoio dell'autocisterna e consentire il trasferimento dell'idrogeno liquido nello stoccaggio verticale fisso.

La [Figura 10](#) mostra la stazione di rifornimento Linde installata a Oakland (USA).

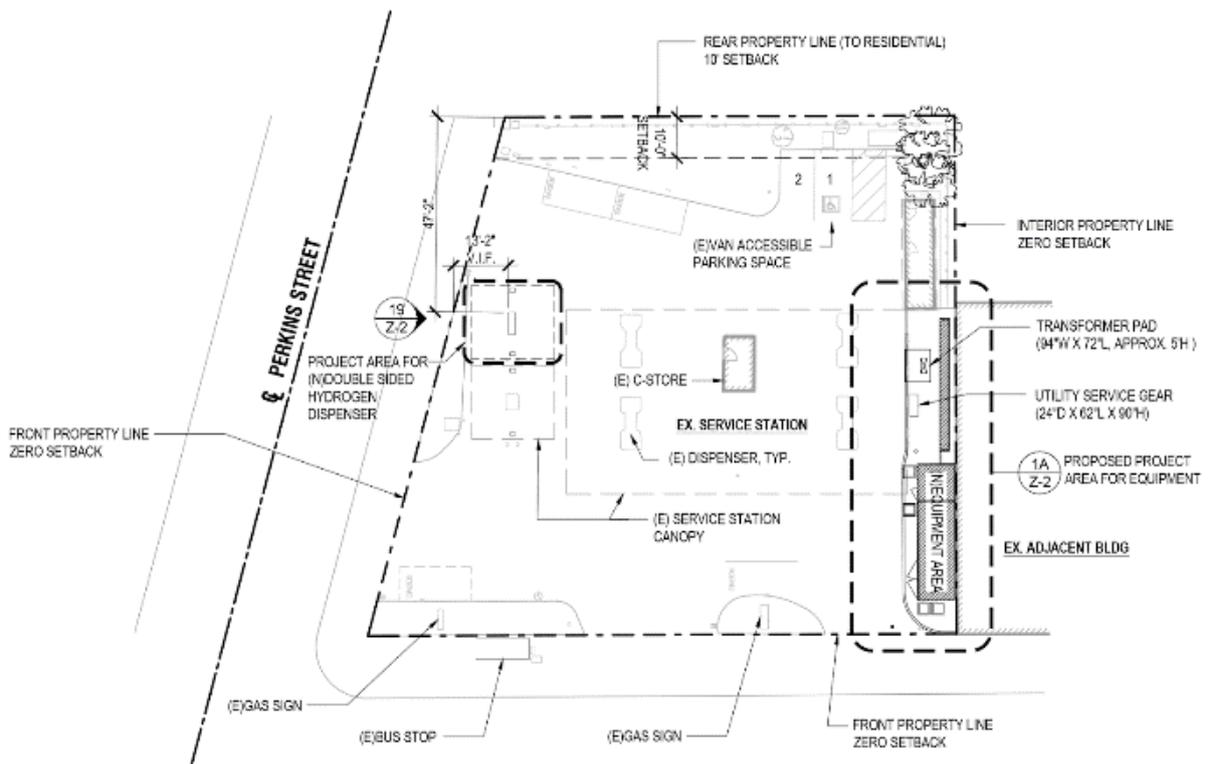
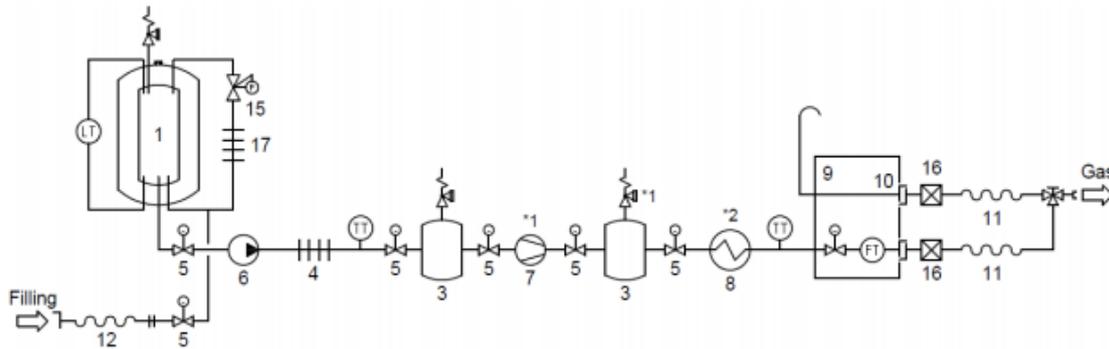


Figure 10. Stazione di rifornimento di Linde con LH₂ ad Oakland. (Fonte: Linde)

Lezione 5: Idrogeno Liquido



1. unità di stoccaggio dell'idrogeno liquido	8. chiller	15. regolatore di pressione
2. unità di stoccaggio dell'idrogeno gassoso	9. dispenser/erogatore	16. accoppiamento per il distacco
3. accumulo di gas intermedio	10. valvola di sicurezza	17. evaporatore per l'accumulo di pressione
4. evaporatore	11. tubo per la consegna	LT sensore di livello
5. sistema di arresto d'emergenza	12. tubo di scarico	FT sensore del flusso
6. pompa	13. riempimento	TT sensore di temperatura
7. compressore	14. purificatore	

Figura 11. Flusso di processo di una stazione di rifornimento basata su LH₂.

In Francia è richiesta una distanza di sicurezza di 20 m tra il demanio pubblico e il serbatoio di idrogeno liquido. Le caratteristiche di sicurezza delle stazioni di rifornimento con LH₂ sono quasi le stesse di una stazione di rifornimento di gas (vedi [Tabella 3](#)).

Tabella 3. Caratteristiche e dispositivi di sicurezza per le stazioni di rifornimento con idrogeno gas/liquido.

Cosa	Dove	Perché
Tubi e raccordi certificati e convalidati	Linea di processo e dispenser	Prevenire rilasci accidentali
Sostituzione periodica del tubo flessibile	Dispenser	Prevenire rilasci accidentali
Rilevazione di H ₂	Nel container Nel dispenser	Attivare l'allarme e le valvole di arresto se necessario in caso di rilasci accidentali
Rilevazioni di fiamme (UV/IR)	Nel container Esterno, vicino al dispenser	Attivare l'allarme e le valvole di arresto se necessario in caso di rilasci accidentali
Valvola automatica di arresto	Diverse posizionate tra il serbatoio di H ₂ e il dispenser	Limitare l'inventario di H ₂ nel caso di rilascio accidentale
Monitoraggio della pressione del processo	Generale	Rilevare una caduta di pressione anomala a causa di perdite o rotture delle tubazioni
Spazi confinati ventilati naturalmente	Container Dispenser	Evitare il raggiungimento dei limiti di infiammabilità per le miscele H ₂ -aria nel caso di rilascio accidentale
Ventilazione forzata	Container per alcuni modelli	Evitare il raggiungimento dei limiti di infiammabilità per le miscele H ₂ -aria nel caso di rilascio accidentale se la ventilazione

Lezione 5: Idrogeno Liquido

		naturale non è possibile o sufficiente
Apparecchiature certificate ATEX	Spazi confinati dove possono avvenire perdite	Evitare sorgenti di innesco
Flessibile con messa a terra	Dispenser	Prevenire scintille causate dall'elettricità statica durante il rifornimento
Prova di tenuta automatica prima del rifornimento	Generale	Prevenire rilasci accidentali
Riduttori del flusso	Generale	Limitare il flusso di massa nel caso di rilascio accidentale o rottura del tubo
Tempo di chiusura automatico	Generale	Chiudere le valvole di alimentazione H ₂ in caso di rottura del tubo o perdita
Dispositivo di distacco del flessibile	Dispenser	Evitare perdite significative chiudendo l'alimentazione del flessibile in caso di mancato scollegamento dal veicolo
Protezione dall'urto (paletti dissuasori)	Dispenser	Proteggere l'erogatore da urti di veicoli ed evitare perdite catastrofiche
Stop di emergenza	Pochi metri dal dispenser	Chiudere le valvole di alimentazione H ₂ in caso di emergenza
Lastra di cemento conduttiva (messa a terra)	Dispenser	Prevenire scintille causate dall'elettricità statica durante il rifornimento

6.4 Sistemi ad idrogeno liquido per la mobilità

6.4.1 Autovetture

Un sistema di alimentazione ad idrogeno liquido ha il vantaggio di essere in grado di erogare l'H₂ sia come liquido che come gas ad alta pressione, evitando lo stoccaggio di GH₂ che richiede spazio. Un solo serbatoio di stoccaggio LH₂ situato nel sottosuolo con una capacità di diverse decine di tonnellate è impiegato per servire entrambe le modalità. I vantaggi sono che possono essere evitati dispositivi di stoccaggio separati per H₂ gassoso e liquido, nonché consegne separate per entrambe le modalità. Un altro obiettivo è ridurre i tempi di riempimento. Il gas ad alta pressione (70 MPa) è ottenuto utilizzando pompe criogeniche di nuova concezione che spingono il liquido in uno scambiatore di calore dove si riscalda fino a temperatura ambiente. Questo componente chiave è più compatto, meno rumoroso e richiede meno manutenzione rispetto a un compressore che sarebbe necessario in caso di erogazione del gas.

Lezione 5: Idrogeno Liquido

6.4.2 Bus

La maggior parte degli autobus impiega l'idrogeno come gas compresso. Ci sono, tuttavia, alcuni esempi in cui l'idrogeno è immagazzinato in forma liquida.

7. Pericoli e rischi associati all'idrogeno liquido per i soccorritori

Di seguito sono descritti i rischi per la salute associati al rilascio di idrogeno liquefatto.

- Il contatto con l'idrogeno liquido o i suoi schizzi sulla pelle o negli occhi può causare gravi ustioni da freddo dovute a *congelamento o ipotermia*.
- Le *ustioni criogeniche* possono anche derivare dal contatto di parti non protette del corpo umano con fluidi o superfici fredde.
- L'inalazione di vapori di idrogeno criogenico può causare *disturbi respiratori* e può provocare *asfissia*.
- Il contatto fisico diretto con l'LH₂, vapori freddi o apparecchiature fredde può causare gravi danni ai tessuti. Il contatto momentaneo con una piccola quantità di liquido potrebbe non rappresentare un grande pericolo di ustione perché potrebbe formarsi una pellicola protettiva di idrogeno gassoso in evaporazione. Il pericolo di congelamento si verifica quando vengono versate grandi quantità e l'esposizione è estesa nel tempo.
- Il personale non dovrebbe toccare le parti metalliche fredde e dovrebbe indossare *indumenti protettivi*. Devono anche proteggere l'area interessata con una copertura allentata.
- *Problemi cardiaci* sono possibili quando la temperatura corporea interna scende a 27°C o meno, e il decesso può avvenire quando la temperatura corporea interna scende al di sotto di 15°C.
- L'*asfissia* è possibile se l'idrogeno liquefatto viene rilasciato e vaporizzato in spazi interni.

Per quanto riguarda le proprietà di sicurezza dell'idrogeno liquido e il suo comportamento dopo il rilascio, sembra che, al fine di gestire bene il rischio delle applicazioni esistenti e delle potenziali applicazioni future, sia necessario tenere conto delle conoscenze sviluppate anche per l'idrogeno gassoso. Attualmente, considerando le attività e le applicazioni energetiche dell'idrogeno, l'idrogeno liquido viene utilizzato principalmente per immagazzinare quantità maggiori di idrogeno. Pertanto, i principali sistemi di idrogeno liquido sono i trailer per la consegna di idrogeno e gli stoccaggi stazionari. I sistemi con idrogeno liquido a bordo non sono ampiamente utilizzati, ma diversi progetti in corso hanno studiato i futuri mezzi di trasporto a celle a combustibile a base di idrogeno liquido come navi, treni e aerei.

8. Misure di sicurezza e soluzioni ingegneristiche

Il trasporto e la distribuzione dell'idrogeno pongono problemi specifici in termini di sicurezza. I problemi sono fortemente legati alle proprietà chimiche e fisiche dell'idrogeno: la sua capacità di rendere fragili i materiali, la sua facilità nel fuoriuscire dal contenimento, il suo ampio range di infiammabilità e la limitata quantità di energia necessaria per innescarlo, rappresentano tutti degli ostacoli per un uso sicuro. Allo stesso tempo, la sua densità estremamente bassa è una garanzia che il gas probabilmente si muoverà verso l'alto invece di formare dense nubi pericolose come fanno altri gas pericolosi.

Uno dei problemi principali durante la produzione e la manipolazione dell'idrogeno liquido è la potenziale contaminazione dell'idrogeno con aria o altre impurità che, ad eccezione dell'elio, si congeleranno e potrebbero bloccare tubi, filtri o armature.

Bibliografia

1. Rossini FD. A report on the international practical temperature scale of 1968. Commission I.2: Thermodynamics and thermochemistry. International union of pure and applied chemistry. P.557-P.570.
2. Cengel, Yunus A. and Turner, Robert H. (2004). Fundamentals of thermal-fluid sciences, McGraw-Hill, p.78.
3. Klier J., et al, A new cryogenic high-pressure H₂ test area: First results. Proc 12th IIR Int Conf, Dresden (2012).
4. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. Naturwissenschaften 17, 182 (1929).
5. Karlsson E., Catalytic ortho- to parahydrogen conversion in liquid hydrogen. (2017). Available at <https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1> [access on 04.04.2021]
6. Proust C., INERIS research performed within PRESLHY. Presentation at the 13th Int Symp Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Braunschweig (2020).
7. NASA. Report of the Presidential Commission on the Space Shuttle Challenger accident (1986). (1997). Available at <http://science.ksc.nasa.gov/shuttle/missions/51-l/docs/rogers-commission/table-of-contents.html> [access 04.04.2021]
8. Cirrone DMC, Makarov D, Molkov V. Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire. International Journal of Hydrogen Energy, 44(17), 2019, pp 8886-8892.

Lezione 5: Idrogeno Liquido

9. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs. *Transportation Planning and Technology* 2 (1973) 121–128.
10. Zabetakis M.G., Burgess D.S., Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen. Report No. WADD TR 60-141, Wright Air Development Division, OH (1960).
11. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Hydrogen tank rupture in fire in the open atmosphere: Hazard distance defined by fireball. *Hydrogen* 2(1) (2020) 134–146.
12. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis. *Chemical Engineering Transactions* 82 (2020) 211–216.
13. 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.
14. Royle, M and Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen. HSL Report XS/11/70. Available from HSL: Buxton.