

# European Train the Trainer Programme for Responders

# Lezione 5 Sicurezza dell'idrogeno liquido Livello IV Specialista

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

La lezione è disponibile anche ai livelli I e 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 PRESLHY sono stati utilizzati come materiale di riferimento





Versione: Giugno 2021 Pagina 1 di 77



#### 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.

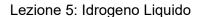
#### Ringraziamenti

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..

Versione: Giugno 2021 Pagina 2 di 77





#### **Sommario**

Per varie applicazioni dell'idrogeno in cui la riduzione del volume è essenziale, si ha la necessità di utilizzare idrogeno liquido (LH<sub>2</sub>). 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'LH<sub>2</sub> 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'LH<sub>2</sub>.

I pericoli associati alla presenza e all'operazione di sistemi contenenti LH<sub>2</sub> sono oggetto di valutazione di sicurezza e dei rischi. Parte essenziale dello studio delle sequenze incidentali è la simulazione dei fenomeni fisici che si verificano in relazione al rilascio accidentale di LH<sub>2</sub> nell'ambiente mediante modelli di calcolo. La propagazione e la vaporizzazione dei rilasci criogenici su uno strato liquido o solido, nonché la sua potenziale combustione, sono in principio ben compresi. Inoltre, i modelli numerici sono stati sviluppati e convalidati con dati sperimentali. Ci sono, tuttavia, questioni ancora aperte che richiedono ulteriori ricerche per ampliare l'ancora scarsa base di dati sperimentali.

Questa lezione si basa su "Deliverable 6.1 – Manuale sulla sicurezza dell'idrogeno: Capitolo sulla sicurezza dell'LH<sub>2</sub> (*Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> che per i metodi di stoccaggio e trasporto/distribuzione di LH<sub>2</sub> 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

Versione: Giugno 2021 Pagina 3 di 77



# Indice

S	omma	ario .		3
K	eywor	ds		3
1.	Та	rget	audience	6
	1.1	Des	scrizione del ruolo: Specialista	6
	1.2	Liv	rello di competenza: Specialista	6
	1.3	Pre	requisiti per l'apprendimento: Specialista	6
2.	Int	rodu	ızione ed obiettivi	6
3.	Pro	oprie	età dell'idrogeno liquido	7
	3.1	Pro	prietà fisiche	7
	3.2	Pro	prietà chimiche	11
4.	Pe	ricol	li dell'idrogeno liquido	14
	4.1	Imp	patto dell'idrogeno criogenico sui materiali	15
	4.2	Pro	blemi fisiologici con l'idrogeno criogenico	16
	4.3	Aco	censione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH2	17
	4.4	Aco	censione ritardata di un rilascio di LH2 pressurizzato	18
	4.5	Eva	aporazione di una pozza di idrogeno criogenico	18
	4.6 UVC		plosione di nube di vapori non confinata (Unconfined vapour cloud expl	
	4.7	BL	EVE	19
	4.8	Fer	nomeno RPT	20
	4.9	Per	ricoli puramente criogenici	22
5.	Ril	asci	o criogenico	23
	5.1	Ril	asci monofase	23
	5.2	Ril	asci multifase	24
6.	Co	mbı	ustione	24
	6.1	Jet	fires criogenici	24
	6.1	.1	Carichi termici	24
	6.1	.2	Carichi di pressione da accensione ritardata	25
	6.1	.3	Pressure peaking phenomenon.	26
	6.2	Coı	mbustione di una pozza liquida	27
	6.2	.1	Fenomenologia	27
	6.2	2	Studi sperimentali	28
	6.3	Det	flagrazione di una miscela criogenica di idrogeno-aria	32



7.	Tec	nologie dell'idrogeno liquido	35
,	7.1	Processo di produzione dell'idrogeno liquido ed infrastruttura	35
,	7.2	Stoccaggio e trasporto dell'idrogeno liquido	38
	7.2.	1 Stoccaggio dell'idrogeno liquido	38
	7.2.	2 Criostato per applicazioni stazionarie	42
	7.2.	3 Criostato per applicazioni mobili	43
	7.2.	4 Trasporto dell'idrogeno liquido	44
,	7.3	Stazioni di rifornimento con idrogeno liquido	53
,	7.4	Sistemi ad idrogeno liquido per la mobilità	57
	7.4.	1 Autovetture	57
	7.4.	2 Bus	60
	7.4.	3 Autocarri	61
	7.4.	4 Navi	62
	7.4.	5 Aeromobili	64
8.	Per	icoli e rischi associati all'idrogeno liquido per i soccorritori	67
9.	Mis	ure di sicurezza e soluzioni ingegneristiche	69
Bik	olioara	afia	70



# 1. Target audience

Le informazioni contenute in questa lezione sono indirizzate al Livello di Specialista. Le lezioni sono anche disponibili per i livelli I e III: Vigile del Fuoco e 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'uso dell'idrogeno liquido (LH<sub>2</sub>) nelle applicazioni pratiche è di grande interesse a causa della maggiore densità di energia dell'LH<sub>2</sub> rispetto a quella dell'idrogeno gassoso compresso (cGH<sub>2</sub>). L'LH<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> è di soli 70,8 kg/m<sup>3</sup> a pressione standard e temperatura di ebollizione (1 atm, 20,3 K). L'LH<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>.

Lo scopo di questa lezione è fornire ai soccorritori una conoscenza appropriata sulle proprietà ed il comportamento dell'LH<sub>2</sub>, ed i suoi potenziali rischi.

Versione: Giugno 2021 Pagina 6 di 77



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

- Comprendere le proprietà fisico-chimiche dell'LH<sub>2</sub>;
- 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<sub>2</sub>.
- Identificare il rischio e il pericolo di LH<sub>2</sub> pertinente ai soccorritori.

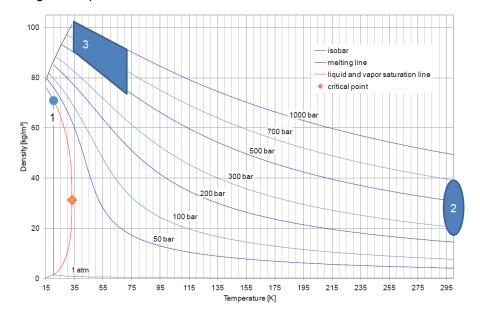
# 3. Proprietà dell'idrogeno liquido

#### 3.1 Proprietà fisiche

L'idrogeno liquido (LH<sub>2</sub>) 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°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 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 altri combustibili, ciò gli conferisce una densità di energia volumetrica notevolmente bassa, molte volte inferiore.

Versione: Giugno 2021 Pagina 7 di 77





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.

Quando si utilizza LH<sub>2</sub> in aree confinate, un pericolo è dato dal fatto che a causa dell'aumento del volume di un fattore pari a 845 quando LH<sub>2</sub> viene riscaldato dal suo punto di ebollizione (20,369 K) alle condizioni ambientali, la composizione dell'atmosfera locale può cambiare drasticamente. In uno spazio chiuso completamente riempito con LH<sub>2</sub>, la pressione finale dopo il riscaldamento a 300 K può salire a una stima teorica di 172 MPa che certamente sovrapressurizza i sistemi fino allo scoppio [4].

Un'ulteriore diminuzione della temperatura al di sotto del punto di ebollizione porta infine alla generazione di idrogeno solido. Miscele di idrogeno liquido e solido o idrogeno slush (SLH<sub>2</sub>) coesistenti offrono i vantaggi di una densità maggiore fino al 16%, una capacità termica maggiore fino al 18% e un prolungamento del tempo di conservazione del criogeno quando il solido si scioglie e assorbe il calore. Pertanto, è di particolare interesse utilizzare lo slush come carburante per razzi nelle missioni spaziali. A causa della riduzione significativa della pressione del vapore di idrogeno al diminuire delle temperature, da 98 kPa (che è circa la pressione atmosferica) a 20 K fino a 13 kPa a 13 K, i sistemi SLH<sub>2</sub> devono essere progettati per funzionare in sicurezza al di sotto della pressione atmosferica. A una pressione inferiore a quella ambiente, il sistema di stoccaggio deve essere protetto dall'ingresso di aria, in quanto rappresenta un pericolo.

Al punto triplo dell'idrogeno con temperatura di 13,8 K e pressione di 7,2 kPa, tutte e tre le fasi possono esistere in equilibrio (Figura 2). Il punto di ebollizione aumenta con la pressione fino al punto critico che è dato da  $T_c = 33,15$  K,  $p_c = 1,296$  MPa con una densità critica di  $\gamma_c = 31,4$  kg/m³. Un aumento della pressione oltre il punto critico non ha ulteriore influenza.

Versione: Giugno 2021 Pagina 8 di 77



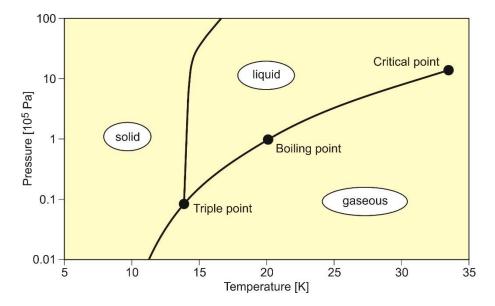


Figura 2. Diagramma di fase dell'idrogeno.

Non esiste una fase liquida dell'idrogeno al di sopra della sua temperatura critica. Se un fluido viene riscaldato e mantenuto al di sopra della sua temperatura critica, diventa impossibile liquefarlo con la pressione. Quando viene applicata la pressione, si forma un "fluido supercritico" monofase caratterizzato da T<sub>c</sub> e p<sub>c</sub>. "Supercritico" si riferisce generalmente a condizioni al di sopra della temperatura critica e vicine alla pressione critica. Ha caratteristiche simili a un gas e un liquido senza modificarne la struttura chimica. È simile al gas in quanto è comprimibile e si diffonde facilmente attraverso i materiali; è simile a un liquido in quanto ha una densità comparabile e può dissolvere i materiali. Ci sono alcuni stati di transizione nel mezzo caratterizzati da forti fluttuazioni strutturali che causano il comportamento insolito dei fluidi vicino al punto critico che copre tutte le scale dal microscopico al macroscopico.

A causa della forte dipendenza dalla temperatura e dalla pressione nello stato supercritico, le proprietà termofisiche dell'idrogeno criogenico variano fortemente soprattutto nella regione quasi critica. Con un adeguato controllo della pressione e della temperatura, si può accedere a una gamma significativa di proprietà fisico-chimiche, cioè densità, viscosità, diffusività, senza passare attraverso un confine di fase. La capacità termica specifica ha un massimo alla cosiddetta temperatura pseudocritica. Inoltre, la comprimibilità isotermica è particolarmente alta appena al di sopra della temperatura critica; nel punto critico tende all'infinito. Per un fluido altamente comprimibile, un piccolo gradiente di temperatura implica un grande gradiente di densità. Presenta portate maggiori rispetto ai liquidi. Un fattore importante potrebbe essere che il fluido potrebbe subire una transizione da turbolento a laminare a causa della dipendenza della viscosità dalla temperatura. I coefficienti di scambio termico sono imprevedibili nel regime di transizione e sono molto più bassi nel regime laminare.

L'idrogeno coesiste in due forme isomeriche, orto e para idrogeno. È presente una piccola differenza energetica se gli spin dei due protoni di una molecola di idrogeno sono allineati parallelamente (orto) o sono antiparalleli (para). L'esistenza delle due forme fu provata

Versione: Giugno 2021 Pagina 9 di 77



sperimentalmente nel 1929 da Bonhoeffer e Harteck [5] utilizzando carbone come catalizzatore per la separazione. La partizione dipende dalla temperatura (Figura 3). L'idrogeno normale a temperatura ambiente è una miscela di 75% orto e 25% para idrogeno. Nell'intervallo di temperatura < 80 K, il para-idrogeno è la forma più stabile. A 20 K, in equilibrio termico, le concentrazioni sono 99,825% para e 0,175% orto. Il tasso di conversione tra gli stati orto e para è 0,0114 h<sup>-1</sup> nella fase gassosa. La transizione non catalizzata avviene per un periodo più lungo (circa 3-4 giorni), fino al raggiungimento di un nuovo stato di equilibrio. Tuttavia, i materiali magnetici e le piccole concentrazioni di ossigeno possono accelerare la conversione orto-para aumentando la velocità di diversi ordini di grandezza fino all'ordine di ore. Il Fe(OH)<sub>3</sub> è usato in molte applicazioni tecniche come ottimo catalizzatore per la conversione.

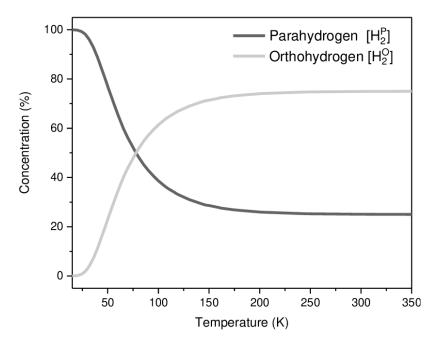


Figura 3. Concentrazione di equilibrio di orto- e para-idrogeno in funzione della temperatura [6].

La conversione da orto a para è una reazione esotermica con un'energia di conversione di 270 kJ/kg a temperatura ambiente che aumenta al diminuire della temperatura. A temperature inferiori a 77 K, è quasi costante a 523 kJ/kg. Il calore liberato dalla conversione orto-para è maggiore del calore latente di vaporizzazione/condensazione (446 kJ/kg alla stessa temperatura), il che significa che l'idrogeno liquido normale è in grado di vaporizzare completamente anche in un recipiente perfettamente isolato. Rappresenta quindi un problema di sicurezza che richiede una progettazione dei sistemi di contenimento di LH<sub>2</sub> per poter rimuovere il calore di conversione orto-para in modo sicuro.

Per il raffreddamento interno dei gas può essere applicato il processo di strozzamento ideale adiabatico. Questo cosiddetto effetto Joule-Thomson deriva dalle forze tra le molecole di gas. È un "lavoro interno" contro o nella direzione delle forze di van der Waals che agiscono tra le molecole. Ciò significa che la temperatura di un gas reale diminuisce al di sotto della

Versione: Giugno 2021 Pagina 10 di 77





temperatura di inversione ( $T < T_I$ ) o aumenta al di sopra di questa temperatura ( $T > T_I$ ) durante l'espansione (depressurizzazione) a entalpia costante.

L'effetto Joule-Thomson viene quantificato con il coefficiente Joule-Thomson, che descrive la variazione di temperatura al variare della pressione a entalpia costante:

$$\mu_{TJ} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_{H} \tag{1}$$

È negativo se la temperatura è in diminuzione e positivo per una temperatura in aumento. È zero per un gas ideale o alla temperatura di inversione. Pertanto, tutte le posizioni in cui non vi è alcuna variazione di temperatura formano la cosiddetta curva di inversione mostrata per l'idrogeno come gas reale, vedere la Figura 4. A differenza della maggior parte degli altri gas, la temperatura di inversione del gas H<sub>2</sub> è di 193 K a pressione atmosferica, molto più bassa rispetto alla temperatura ambiente. Un problema di sicurezza è che l'improvvisa depressurizzazione di un recipiente di stoccaggio GH<sub>2</sub> può portare a un'accensione a causa del coefficiente negativo Joule-Thomson dell'idrogeno a temperatura standard. L'aumento effettivo della temperatura, tuttavia, è di soli 6 K se si verifica un improvviso calo di pressione da 20 MPa alla pressione ambiente. La possibilità di un'accensione spontanea solo per quell'effetto è piccola. È più probabile che l'accensione avvenga a causa della carica elettrostatica delle particelle di polvere durante la depressurizzazione o l'autoaccensione, l'accensione per diffusione di shock o altri meccanismi come scariche di scintille da conduttori isolati, scariche a spazzola, scariche a corona [7].

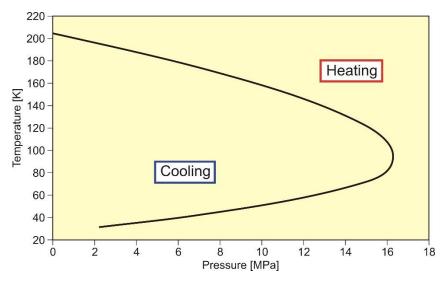


Figura 4. Temperatura d'inversione dell'idrogeno in funzione della pressione. *Cooling*: raffreddamento; *heating*: riscaldamento.

#### 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

Versione: Giugno 2021 Pagina 11 di 77





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.

L'influenza della temperatura è espressa nell'equazione modificata di Burgess-Wheeler per l'LFL, che per l'idrogeno (a pressione ambiente) è [8]:

$$c_{LFL} = c_{LFL}(300K) - \frac{3.14}{\Delta H_c} (T - 300) = 4.0 - 0.013 (T - 300) (vol\%)$$
 (2)

dove  $\Delta H_c$  – calore netto di combustione = 242 kJ/mol; T – temperatura, K.

Per l'idrogeno appena vaporizzato al punto di ebollizione, l'LFL è 7,7%. La rispettiva equazione per il limite superiore di infiammabilità (UFL) è [9]:

$$c_{UFL} = 74.0 + 0.026 (T - 300) (vol\%)$$
 (3)

valido per l'intervallo di temperatura  $150 \le T \le 300$ , con T in K.

Uno studio sperimentale più recente [10] presenta una relazione lineare leggermente modificata tra limiti di infiammabilità e temperatura raccomandando le seguenti equazioni:

$$c_{LFL} = 4.64 - 0.0067 T \ (vol\%)$$
 (4)

nell'intervallo di temperatura -150°C  $\leq$  T  $\leq$  400°C, e

$$c_{UFL} = 73.8 + 0.033 T \ (vol\%) \tag{5}$$

nell'intervallo di temperatura -60°C  $\leq T \leq 400$ °C.

Tutte le correlazioni LFL e UFL sono mostrate in Figura 5.

Versione: Giugno 2021 Pagina 12 di 77



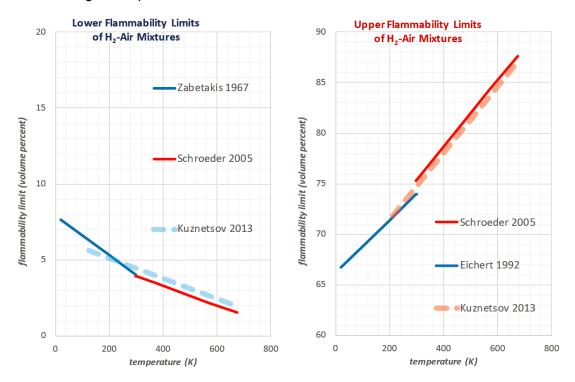


Figura 5. Limiti di infiammabilità per le miscele idrogeno-aria, LFL (sinistra) e UFL (destra) [8-10].

La temperatura di autoaccensione di 858 K è relativamente alta ma può essere abbassata dalle superfici catalitiche. L'energia minima di accensione per la miscela stechiometrica è 17 μJ (temperatura ambiente, pressione e accensione dell'idrogeno nella normale composizione dell'aria), molto inferiore a quella delle miscele idrocarburi-aria. Una debole scintilla o la scarica elettrostatica di un corpo umano, che è nell'ordine di 10 mJ, sarebbe sufficiente per l'innesco 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 [11].

Per le pozze di LH<sub>2</sub>, bisogna considerare che il gas idrogeno freddo è meno volatile rispetto al gas ambiente e quindi più soggetto alla formazione di una miscela infiammabile con l'aria. Inoltre, l'LH<sub>2</sub> a diretto contatto con l'aria ambiente si contamina rapidamente per condensazione e solidificazione dei costituenti dell'aria. Le particelle solide possono causare l'ostruzione di valvole di sfiato della pressione, sfiati o filtri. Inoltre, a causa dei diversi punti di ebollizione dell'azoto (77,3 K) e dell'ossigeno (90,2 K), l'ossigeno condensa prima al raffreddamento o vaporizza per ultimo al riscaldamento, entrambe situazioni sempre legate a una condensa arricchita di ossigeno che forma miscele con potenziale esplosivo. Inoltre, l'ossigeno liquido o solido in combinazione con un altro materiale combustibile, anche se solido e quindi non "infiammabile", può formare miscele altamente esplosive con energie di accensione drasticamente ridotte. Esempi sono LH<sub>2</sub> più aria solida con una frazione di O<sub>2</sub> > 40%, o ossigeno liquido versato sull'asfalto [8].

Versione: Giugno 2021 Pagina 13 di 77



# 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'LH<sub>2</sub> 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.

A causa delle caratteristiche dell'idrogeno liquido e dei requisiti delle applicazioni energetiche dell'idrogeno, l'LH<sub>2</sub> utilizzato in una configurazione confinata non rientra nell'ambito del progetto HyResponder. Una revisione della letteratura esistente sui fenomeni fisici associati all'LH<sub>2</sub> è stata condotta nel progetto PRESLHY (D2.2 "State of the art analysis", 2018). Su tali basi, al fine di definire i diversi scenari di pericolo e le relative conseguenze, viene considerato solo lo stoccaggio di LH<sub>2</sub>. 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 <sub>W</sub> ) (incendio / impatto frammenti)	100% gas H <sub>2</sub> - 10 bar – contenitore tipo I	Sovrappressione e proiezione di frammenti
2 – Evento accidentale con il serbatoio di LH <sub>2</sub> (caso di incendio) a 2P <sub>W</sub>	Esplosione del serbatoio di LH <sub>2</sub> Flash-fire	"BLEVE" con effetti termici
3 – Danneggiamento del serbatoio (apertura o perforazione)	10 bar, rapida propagazione di LH <sub>2</sub> sul suolo ed evaporazione	Evaporazione della pozza e formazione di una nube criogenica con effetti di sovrapressione 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 <sub>2</sub> liquido, formazione di una nube infiammabile	Getto di idrogeno liquido e potenziale <i>rain-out</i> con formazione di una pozza di LH <sub>2</sub> sul suolo; effetti di sovrapressione 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 sovrapressione nel caso di innesco
6 - Esplosione del serbatoio di LH <sub>2</sub> alla pressione di rottura (P <sub>R</sub> )	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.

Versione: Giugno 2021 Pagina 14 di 77



Il comportamento del rilascio di idrogeno liquido, e quindi le conseguenze associate, dipenderà dalla pressione iniziale. Questo è il motivo per cui nella Tabella 1 per ogni scenario ed evento temuto vengono forniti dettagli sulla pressione e sullo stato dell'idrogeno.

#### 4.1 Impatto dell'idrogeno criogenico sui materiali

La sollecitazione che un materiale strutturale è in grado di sopportare è determinata dalla sua duttilità (Figura 6). Un materiale è elastico se, dopo essere stato allungato sotto sforzo, ritorna alla sua forma e volume originali non appena lo sforzo viene rimosso. Ad una certa deformazione si discosta dalla linearità, ovvero il materiale manterrà un allungamento permanente che è attribuito al comportamento di deformazione plastica. Lo stress applicato è il cosiddetto "stress da snervamento". Con un ulteriore aumento della deformazione si raggiunge infine lo "stress finale o di trazione", oltre il quale lo stress diminuisce costantemente fino alla rottura. Al contrario, un materiale fragile non presenta una fase di allungamento plastico permanente e si rompe piuttosto bruscamente senza alcun preavviso non appena viene esposto alla sua sollecitazione di trazione [5].

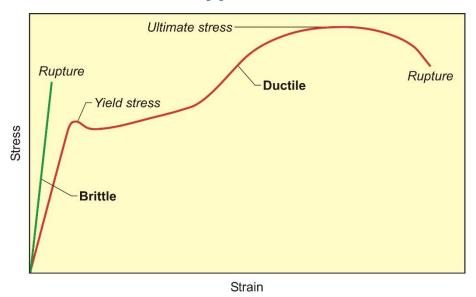


Figura 6. Comportamento duttile e fragile dei materiali [5].

È stato a lungo riconosciuto che l'idrogeno ha un effetto deleterio su alcuni metalli modificandone le proprietà fisiche. È fondamentalmente dovuto alla presenza di atomi di idrogeno disciolti nella griglia metallica e che si accumulano nelle regioni reticolari disturbate. Oltre a questo effetto di infragilimento da idrogeno, c'è un'ulteriore influenza sui materiali strutturali a temperature criogeniche, che spiega la maggior parte dei guasti di servizio dei materiali di tipo fragile. Con la diminuzione della temperatura, la tensione di snervamento e la tensione ultima aumentano per la maggior parte dei metalli, generalmente in connessione con un corrispondente calo della tenacità alla frattura che è una misura della capacità dei materiali di resistere alla propagazione della cricca. Minore è la tenacità, minore è la lunghezza della cricca tollerabile.

Versione: Giugno 2021 Pagina 15 di 77



Un materiale può cambiare comportamento da duttile a fragile non appena la temperatura scende al di sotto della cosiddetta "temperatura di duttilità nulla". Questa temperatura non è un valore fisso ma può variare in funzione del precedente trattamento termico o meccanico e rispettivamente della composizione della lega e delle impurità. È, in linea di principio, la temperatura minima alla quale un materiale strutturale è considerato utile e talvolta può essere significativamente superiore alla temperatura del criogeno. Per alcuni materiali a temperatura criogenica, è sufficiente una piccola sollecitazione per la rottura e può verificarsi molto rapidamente con conseguente cedimento quasi istantaneo. Questo effetto è un problema particolare nelle apparecchiature criogeniche esposte a cambi periodici ed è stato riscontrato in diversi incidenti che hanno causato la rottura di un recipiente di stoccaggio criogenico, ad es. la rottura di un serbatoio di GNL da 4250 m³ a Cleveland, USA, nel 1944 [8], quando il comportamento del materiale a temperature criogeniche non era ancora stato compreso a fondo.

I componenti di un sistema criogenico di solito subiscono un gradiente termico, alcuni solo durante le fasi di raffreddamento o riscaldamento, altri anche a regime stazionario. Forti gradienti, specie se non lineari, provocano sollecitazioni che possono portare alla rottura. I gradienti termici sono importanti nei sistemi con flussi bifase stratificati di criogeni.

Le basse temperature possono anche influenzare i materiali per contrazione termica causando grandi sollecitazioni, se il sistema non è in grado di sopportare la contrazione termica differenziale dei materiali. Il coefficiente di dilatazione termica è una funzione della temperatura. Per molti materiali che vengono raffreddati a temperature criogeniche, oltre il 90% della contrazione totale avrà già avuto luogo fino a 77 K. Il coefficiente è di circa lo 0,3% nelle leghe a base di ferro, lo 0,4% nell'alluminio o più dell'1% in molte materie plastiche [5, 12]. I serbatoi o le tubazioni criogeniche devono tenere conto di questa contrazione per evitare grandi sollecitazioni termiche.

Nei sistemi contenenti fluidi criogenici dovrebbero essere utilizzati materiali con una resistenza sufficientemente elevata e un'elevata duttilità, che funzionano con successo a basse temperature, compreso l'alluminio e la maggior parte delle sue leghe, il rame e le sue leghe, il nichel e alcune sue leghe, nonché gli acciai inossidabili austenitici.

Per molti materiali, il calore specifico mostra una forte dipendenza dalla temperatura al di sotto di 200 K, dimostrando che a temperature criogeniche, è necessario molto meno calore per aumentare la temperatura di un corpo rispetto alla temperatura ambiente. Un esempio: la capacità termica dell'alluminio è ridotta da circa 950 J/(kg·K) a temperatura ambiente a meno di 10 J/(kg·K) a 20 K.

#### 4.2 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 [12].

Versione: Giugno 2021 Pagina 16 di 77





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 O<sub>2</sub> dell'aria nell'ambiente e la combustione di miscele H<sub>2</sub>-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.

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 inten- coordinazione muscolare, fatica, labbra blu	
~10 – 8	Nausea, vomito, inabilità a muoversi, perdita di coscienza seguita dal decesso
~8 - 6	Danni celebrali dopo 4–8 min, decesso entro 8 min
< 6 Coma dopo 40 s, insufficienza respiratoria, decess	

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 [5].

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

#### 4.3 Accensione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH<sub>2</sub>

L'accensione immediata di un rilascio ad alta pressione di LH<sub>2</sub> è ritenuta simile a un rilascio ad alta pressione di idrogeno gassoso, con effetti di sovrapressione dovuti all'accensione. Uno

Versione: Giugno 2021 Pagina 17 di 77



studio ha dimostrato che la legge di similarità può essere applicata ai rilasci criogenici non innescati e sono applicabili anche le correlazioni della fiamma a getto (*jet fires*) sviluppate per i rilasci gassosi [13].

# 4.4 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 7. Rilascio su larga scala di LH<sub>2</sub> 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 7). 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.

#### 4.5 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

Versione: Giugno 2021 Pagina 18 di 77





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 LH<sub>2</sub> 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.

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

In caso di rilascio di LH<sub>2</sub> in un sito industriale, potrebbe formarsi una nube criogenica e reattiva di H<sub>2</sub>/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.

#### 4.7 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.

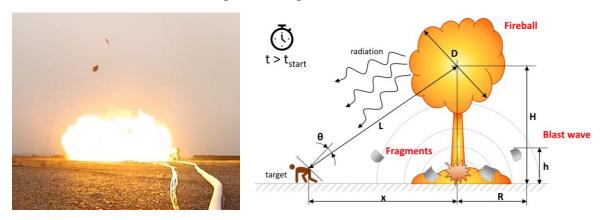


Figura 8. Principali conseguenze di una BLEVE (Foto: BLEVE da serbatoio di LNG): BLEVE (irraggiamento), onda d'urto (*blast wave*) e proiettili (*fragments*) [17].

Versione: Giugno 2021 Pagina 19 di 77



Sono disponibili molti studi sperimentali e analitici sui BLEVE per sostanze come butano, propano, GNL, ecc., ad es. [14]. Sono stati condotti meno studi sull'eventualità e le conseguenze di un BLEVE da LH<sub>2</sub>. Uno studio [15] ha tentato di definire una correlazione per valutare il volume della fiamma prodotto dall'accensione della miscela idrogeno-aria creata da rilascio di idrogeno liquido nell'intervallo 2,8  $\ell$  - 89  $\ell$ . Il volume della fiamma è risultato proporzionale al volume dell'idrogeno liquido ( $\ell$ ) tramite un coefficiente pari a 750. Gli autori hanno pubblicato una correlazione per definire l'altezza e la larghezza di una fireball in funzione della massa m<sub>LH2</sub> dell'idrogeno liquido:

$$H_{max} = W_{max} = 8.056 \sqrt{m_{LH2}} \tag{6}$$

È stata suggerita una correlazione aggiornata per la dimensione della fireball basata sul lavoro in [15] per adattare gli esperimenti e calcolare le distanze di pericolo per lo scenario della rottura del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno liquido in un incendio in atmosfera aperta [16]. Modelli analitici e teorici sono stati proposti in [17, 18] per valutare le conseguenze di una BLEVE in termini di pressione e rischi termici.

Una serie di esperimenti è stata condotta nel 1996 per analizzare i potenziali rischi di rottura dei serbatoi di LH₂ [19]. I test sperimentali hanno impiegato un serbatoio a parete singola con un volume di 120 ℓ. Sono state eseguite in totale dieci prove. La massa di idrogeno era compresa tra 1,8 e 5,4 kg. La pressione massima nel serbatoio era di 1,13 MPa. I serbatoi sono stati rotti utilizzando una carica esplosiva lungo la circonferenza del serbatoio. La durata della carica è stata di circa 2 ms e si è ritenuto che non contribuisse in modo significativo all'esplosione. Gli andamenti della dinamica della pressione dell'onda d'urto variavano da test a test a seconda di come i seguenti diversi contributi si verificassero in rapida successione o in modo aggregato:

- Contributo della carica esplosiva;
- Vaporizzazione spontanea della frazione liquida a seguito della rottura del serbatoio e improvvisa espansione dell'idrogeno gassoso nel serbatoio;
- Accelerazione delle fiamme ed espansione dei prodotti della combustione delle miscele idrogeno/aria.

È stata misurata una sovrapressione massima di circa 50 kPa a 3 m di distanza dal serbatoio. Il diametro massimo della fireball era compreso tra 6 e 15 m a seconda della pressione del serbatoio. L'altezza massima raggiunta dalla fireball variava tra 16 e 20 m dal suolo prima dell'estinzione, avvenuta dopo circa 4 s.

#### 4.8 Fenomeno RPT

Un rilascio involontario di idrogeno liquido sull'acqua può portare a un'improvvisa e violenta vaporizzazione dell'idrogeno liquido, nota come rapida transizione di fase (*Rapid Phase Transition*, RPT). Il lavoro sperimentale dell'Health and Safety Executive nell'ambito del progetto PRESLHY ha esaminato se le rapide transizioni di fase e gli effetti di pressione

Versione: Giugno 2021 Pagina 20 di 77



associati possano verificarsi se l'acqua degli sprinkler o dei getti da tubi flessibili viene applicata su idrogeno liquido in un vassoio con dimensioni 800mm×800mm×100mm. L'attrezzatura sperimentale (Figura 9) includeva trasduttori di pressione per catturare l'eventuale sovrappressione prodotta e valutare l'occorrenza della RPT.



Figura 9. Struttura sperimentale per lo studio sulla transizione rapida di fase. A sinistra: getto d'acqua stabilizzato dagli sprinklers. A destra: applicazione di un getto d'acqua al centro del vassoio (a destra).

Gli esperimenti effettuati con i sistemi sprinkler hanno mostrato che la maggior parte della produzione di vapore è stata completata in circa 30 secondi (Figura 10).



Figura 10. Produzione del vapore dopo 5, 10, 20 e 30 s di impatto di uno spray di acqua.

Versione: Giugno 2021 Pagina 21 di 77



Sia per i test dei sistemi sprinkler che dei sistemi a getto d'acqua non è stata registrata alcuna sovrappressione significativa e nessun segno di rapida transizione di fase durante gli esperimenti. Nel caso del test con gli sprinkler, si è verificata una significativa formazione e deposizione di ghiaccio nel vassoio. Le misurazioni della temperatura suggeriscono la presenza di un accumulo di aria condensata sul fondo della vasca. Al termine della prova con il getto d'acqua, invece, non c'erano segni di ghiaccio nel vassoio. Presumibilmente l'acqua ha spostato l'idrogeno liquido così rapidamente da non permetterne la congelazione. I test hanno mostrato un aumento della velocità di vaporizzazione dell'LH<sub>2</sub>, che in caso di accensione potrebbe comportare gravi conseguenze.

#### 4.9 Pericoli puramente criogenici

#### • Infragilimento del materiale

Le temperature criogeniche sui materiali possono ridurre la resistenza delle strutture fino a guasti irreversibili.

#### • Solidificazione delle componenti dell'aria

In caso di rilascio di LH<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> criogenico, è possibile che si possa verificare l'ignizione con le particelle solide (congelamento di acqua e CO<sub>2</sub>) e/o goccioline di LH<sub>2</sub> e gocce d'aria condensata (attrito e rottura).

#### Pericolo di freddo estremo

I liquidi criogenici ed i loro gas e vapori freddi possono produrre effetti sulla pelle simili a quelli di un'ustione termica. Brevi esposizioni che non intaccano la pelle del viso o delle mani possono danneggiare i tessuti delicati come gli occhi. L'esposizione prolungata della pelle o il contatto con superfici fredde possono causare il congelamento. La pelle appare giallo cerata. Non c'è dolore iniziale, ma c'è un dolore intenso quando il tessuto congelato si disgela.

La pelle non protetta può attaccarsi al metallo raffreddato dai liquidi criogenici. La pelle può quindi strapparsi quando viene tirata via. Anche i materiali non metallici sono pericolosi da toccare a basse temperature. La respirazione prolungata di aria estremamente fredda può danneggiare i polmoni.

#### Pericolo di asfissia

Quando i liquidi criogenici formano un gas, il gas è molto freddo e solitamente più pesante dell'aria. Questo gas freddo e pesante non si disperde molto bene e può accumularsi vicino al suolo. Anche se il gas non è tossico, sposta l'aria. Quando non c'è abbastanza aria o ossigeno, possono verificarsi asfissia e morte. La carenza di ossigeno è un grave pericolo in spazi chiusi o confinati.

Piccole quantità di liquido possono evaporare in volumi molto grandi di gas. Ad esempio, un litro di idrogeno liquido vaporizza in 848 litri di idrogeno gassoso quando viene riscaldato a temperatura ambiente.

Versione: Giugno 2021 Pagina 22 di 77



# 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.

#### 5.1 Rilasci monofase

Sono stati condotti diversi esperimenti su rilasci di idrogeno criocompresso con temperature di 50, 200 e 300 K e pressioni fino a 90 MPa [20]. Il diametro di rilascio era compreso tra 0,2 e 1 mm. I risultati hanno mostrato che al diminuire della temperatura di mandata si verifica un aumento della portata di rilascio e della concentrazione di idrogeno. I risultati della distribuzione dell'idrogeno sono stati utilizzati per costruire una relazione empirica per determinare la distanza di concentrazione dell'1% in base alla portata in massa dell'idrogeno.

L'Università dell'Ulster ha analizzato l'applicabilità della teoria dei getti sotto-espansi [21] in simulazioni CFD per prevedere il decadimento della concentrazione nei getti criogenici sotto-espansi (PRESLHY D3.2, 2021). Il modello CFD utilizza un approccio RANS con il modello realizable κ-ε per la turbolenza. I risultati della simulazione hanno ben riprodotto gli esperimenti in [22] con pressione di rilascio fino a 0,5 MPa e temperatura nell'intervallo 50–61 K (Figura 11). I risultati CFD hanno mostrato che per lo scenario dato la presenza di un coflusso di aria al getto non ha influenzato il decadimento assiale dell'idrogeno. È stato riscontrato che la velocità di estrazione alla cappa non influisce sui risultati quando viene variata nell'intervallo sperimentale 2–8 m/s.

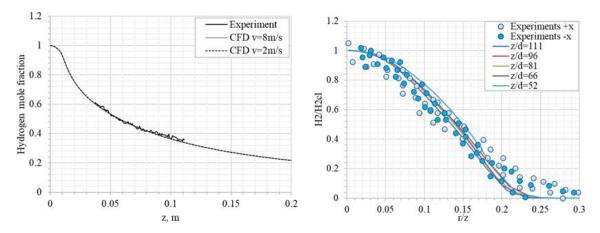


Figura 12. Concentrazione di idrogeno lungo l'asse del getto (a sinistra) e distanza radiale normalizzata (a destra): confronto dei risultati della simulazione con i dati sperimentali per il test con T = 61 K, P = 0.2 MPa e d = 1.25 mm.

Versione: Giugno 2021 Pagina 23 di 77



Le proprietà del flusso criogenico all'ugello possono essere notevolmente influenzate dal trasferimento di calore attraverso la parete di un tubo non isolato che collega il sistema di accumulo all'ugello. Ciò è stato studiato numericamente dall'Università dell'Ulster (PRESLHY D3.2, 2021) e i risultati hanno mostrato che anche in un tubo di rilascio di appena 60 mm esposto all'aria a temperatura ambiente esterna, l'inclusione dell'effetto di trasferimento del calore può causare una diminuzione del 9% della portata massica dell'idrogeno e una variazione significativa della temperatura del flusso e delle proprietà all'ugello.

#### 5.2 Rilasci multifase

Gli esperimenti sono stati condotti su rilasci di idrogeno criogenico attraverso un ugello ellittico convergente-divergente con un diametro della gola di 2.934 mm [23]. Le condizioni di stagnazione dell'idrogeno esaminate erano in regime di liquido sottoraffreddato. Le pressioni erano comprese nell'intervallo 1,29–5,89 MPa e le temperature nell'intervallo 27,2–32,3 K. Gli esperimenti della NASA sono stati utilizzati in diversi studi di modellizzazione per valutare la capacità dei modelli a rilascio multifase di prevedere la portata massica dell'idrogeno e le proprietà all'ugello.

È stato utilizzato un modello HNEM (Homogeneous Non-Equilibrium Flash Model) [24, 25] che tiene conto del surriscaldamento del liquido attraverso un parametro di "non equilibrio" costante e prescritto. L'approccio implementa il NIST EoS [26]. I calcoli hanno prodotto flussi di massa costantemente maggiori rispetto a quelli misurati sperimentalmente, ma entro una variazione del 10%. Il modello HEM (Homogeneous Equilibrium Model) è stato utilizzato per modellare i rilasci della NASA [27, 28]. Anche in questo caso è stata utilizzata la NIST EoS ed è stata stimata la portata massica con una precisione del 10%.

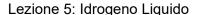
# 6. Combustione

#### 6.1 Jet fires criogenici

#### 6.1.1 Carichi termici

Sono stati condotti diversi studi sperimentali sui rischi termici derivanti da jet fires, ossia fiamme a getto, di idrogeno criogenico. Nel lavoro di Friedrich et al. [29] sono stati analizzati i rilasci di idrogeno reattivi con pressioni assolute fino a 3,5 MPa e temperature nell'intervallo 34-65 K. Un livello di radiazione fino a 10 kW/m² è stato registrato a 0,75 m dal jet fire. Secondo i criteri di danno pubblicati in [30], una persona in piedi a questa distanza subirebbe ustioni di secondo grado se esposta per 20 s al jet fire. I Sandia National Laboratories (SNL) hanno misurato il flusso di calore radiativo da jet fires criogenici con temperature di rilascio fino a 37 K e pressioni fino a 0,6 MPa [31]. Gli esperimenti hanno mostrato che a parità di portata massica, la diminuzione della temperatura di rilascio porta ad un aumento del flusso di calore radiativo. Si è visto che la lunghezza della fiamma correla bene con la radice quadrata del numero di Reynolds.

Versione: Giugno 2021 Pagina 24 di 77





Saffer et al. [32] hanno proposto una correlazione adimensionale per determinare la lunghezza della fiamma di jet fires di idrogeno sia espansi che sotto-espansi. La correlazione è stata convalidata da esperimenti su jet fires con pressioni nell'intervallo 1–90 MPa e temperature nell'intervallo 187–300 K. L'intervallo di validità della correlazione è stato ulteriormente ampliato in [33] per rilasci con temperatura e pressione comprese negli intervalli 46 –295 K e 0,2–0,6 MPa, rispettivamente.

Una selezione di esperimenti di SNL [31] è stata utilizzata per convalidare un modello di fluidodinamica computazionale (CFD) per simulare la lunghezza della fiamma e il flusso di calore radiativo per jet fires di idrogeno criogenico con pressione fino a 0,5 MPa, abs e temperatura nell'intervallo di 48 –82 K [34]. La "thermal dose", ossia dose termica, per tali jet fires è stata valutata in [34]. Si è concluso che per tutti i test, a 0,5 m dall'asse della fiamma, le persone dovrebbero essere esposte per meno di 30 s per non incorrere in ustioni di primo grado. Nell'ambito del progetto PRESLHY (PRESLHY D5.2, 2021), l'Università dell'Ulster ha esteso la validità del modello CFD a jet fires criogenici orizzontali con pressioni fino a 2 MPa rispetto agli esperimenti eseguiti da Breitung et al. [35]. I risultati numerici hanno fornito informazioni sui rischi termici derivanti da jet fires orizzontali e le distanze associate al livello "nessun danno" per le persone. È stato osservato che la galleggiabilità dei prodotti della combustione ha un effetto positivo sulla riduzione della distanza di "nessun danno" definita dalla temperatura lungo la direzione di rilascio. Questa è diminuita da  $x = 3.5 \times L_f$  a  $x = 2.2 \times L_f$  per tali jet fires orizzontali ( $L_{\rm f}$  è la lunghezza della fiamma). La radiazione termica ha portato a distanze di "nessun danno" più lunghe nella direzione del getto (x =  $(3,0-3,2)\times L_f$ ) rispetto alla distanza definita dalla temperatura per lo stesso livello di danno. L'Università dell'Ulster ha sviluppato uno strumento ridotto per valutare il flusso di calore radiativo nell'ambiente circostante i jet fires di idrogeno da rilasci verticali e orizzontali a temperatura ambiente e criogenica (PRESLHY D6.5, 2021). Lo strumento ridotto si basa sul modello di radiazione di fiamma multi-sorgente sviluppato da [36] e ulteriormente ampliato da [37] per l'applicazione a fiamme su larga scala. La previsione del flusso di calore radiativo dipende dalla valutazione della frazione radiante X, che è il rapporto tra l'energia effettivamente emessa dalla fiamma come radiazione e l'energia chimica associata al flusso di combustibile, sulla base della seguente correlazione [38]:

$$X = 0.08916\log_{10}(t_f \cdot \alpha_f \cdot T_{ad}^4) - 1.2172 \tag{7}$$

L'Università dell'Ulster ha adattato il modello per includere la valutazione della lunghezza e della larghezza della fiamma attraverso la correlazione adimensionale convalidata contro i rilasci criogenici in [33] e ampliato l'intervallo di validità ai jet fires di idrogeno con pressione nell'intervallo 0,2–90 MPa e temperature nell'intervallo 48–315 K.

#### 6.1.2 Carichi di pressione da accensione ritardata

In caso di ritardo tra l'inizio del rilascio e l'accensione della miscela infiammabile nel getto di idrogeno altamente turbolento si possono creare sovrapressioni da deflagrazione significative.

Versione: Giugno 2021 Pagina 25 di 77



Esperimenti sull'accensione ritardata dei rilasci a temperatura ambiente e una pressione di erogazione di 40 MPa hanno generato una sovrappressione fino a 20 kPa a 4 m di distanza [39]. Diversi studi sperimentali sui rilasci di idrogeno nell'ambiente hanno dimostrato la dipendenza della sovrappressione dell'onda d'urto dalle condizioni di rilascio, ovvero la pressione e il diametro dell'orifizio, e i parametri di accensione, ovvero il tempo di ritardo e la posizione [40, 41].

Lo studio di Friedrich et al. [42] presenta esperimenti sull'accensione ritardata di rilasci di idrogeno con pressione fino a 3,5 MPa, temperature di rilascio nell'intervallo 34–65 K e diametri dell'ugello di 0,5–1,0 mm. I risultati hanno mostrato che la distanza massima di accensione è stata trovata per la posizione corrispondente al 7% in volume di idrogeno nell'aria. La distanza massima di ritorno di fiamma è stata trovata per H<sub>2</sub> = 9% in volume, che è leggermente inferiore alla distanza per rilasci a temperatura ambiente corrispondente all'11%. Durante le prove, i livelli sonori misurati sono stati al di sotto di 120 dB(A).

Nell'ambito del progetto PRESLHY, il partner UU ha sviluppato una correlazione ingegneristica per stimare la massima sovrappressione che potrebbe essere prodotta dall'accensione ritardata di un getto di idrogeno per una data pressione di stoccaggio e diametro di rilascio (PRESLHY D6.5, 2021). L'analisi di similitudine è stata applicata per definire la correlazione. La sovrappressione adimensionale generata dall'accensione ritardata dei getti di idrogeno in una posizione arbitraria,  $\Delta P_{\rm exp}/P_{\rm o}$ , è correlata al parametro adimensionale composto dal prodotto del rapporto tra la pressione di stoccaggio adimensionale,  $P_{\rm s}/P_{\rm o}$ , e il quadrato del rapporto del diametro di rilascio alla distanza tra il centro della miscela nel getto a combustione rapida (25–35% in volume) e la posizione target,  $(d/R_{\rm w})^2$ .

#### 6.1.3 Pressure peaking phenomenon

Il fenomeno della pressione di picco (*pressure peaking phenomenon*, PPP) può essere prodotto da rilasci di idrogeno in spazi confinati con ventilazione limitata. Questo è caratterizzato da una dinamica della pressione transitoria con un picco distintivo che supera la pressione allo stato stazionario. L'entità della pressione di picco dipende principalmente dalla portata di rilascio dell'idrogeno, dal rateo di ventilazione e dal volume dell'ambiente chiuso. Numerosi lavori sperimentali, analitici e numerici sono stati eseguiti su PPP originati da rilasci di idrogeno a temperatura ambiente [43-49]. Nell'ambito del progetto PRESLHY, il PPP per rilasci criogenici d'idrogeno innescati in uno scenario simile a un garage è stato studiato dall'Ulster University attraverso la modellazione numerica (PRESLHY D5.2, 2021).

A pressione di stoccaggio costante (11,78 MPa) e ugello di rilascio fisso (4 mm), quando la temperatura di stoccaggio diminuisce da 227 a 100 K, l'idrogeno rilasciato aumenta da 11,37 a 23,16 g/s. Di conseguenza, il picco di pressione aumenta da 20,86 a 42,82 kPa (quasi raddoppiato).

Versione: Giugno 2021 Pagina 26 di 77



#### 6.2 Combustione di una pozza liquida

#### 6.2.1 Fenomenologia

Per quanto riguarda le pozze di liquidi infiammabili, i parametri essenziali sono la velocità di combustione e la distribuzione della temperatura o del flusso di calore. Per una nube di gas in fiamme sopra una pozza sul suolo o un serbatoio, il trasporto di calore dalla nube in fiamme alla pozza è dato da conduzione, convezione e irraggiamento che aumentano rispettivamente la velocità di vaporizzazione e la velocità di regressione della pozza. L'incendio della nube di vapore in fiamme può anche essere in grado di tornare al punto di fuoriuscita e continuare a bruciare come un incendio della pozza. I rischi associati agli incendi delle pozze dipendono fortemente dalle dimensioni e dalla forma della pozza, dalla velocità di combustione, dalla geometria della fiamma e dalla radiazione termica.

Sono stati identificati due regimi per il tasso di regressione a seconda della dimensione della pozza [8]. Per piccoli diametri (D < 0,2 m), il trasporto di calore per conduzione è dominante e la velocità di regressione diminuisce con l'aumentare del raggio (Figura 12).

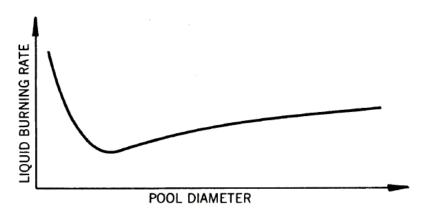


Figura 12. Dipendenza qualitativa della velocità di combustione del liquido (*liquid burning* rate) dal diametro della pozza (*pool diameter*) [8].

È stato osservato che gli incendi di pozze di idrogeno liquido sono dinamici e non omogenei con una struttura pulsante altamente intermittente della fiamma. Questo cambiamento ciclico dell'altezza della fiamma è dovuto principalmente alla turbolenta miscelazione dell'aria e alla successiva combustione e ha un'influenza sulla temperatura della fiamma. L'altezza della fiamma indica il pericolo di radiazione termica prodotta dall'incendio, poiché è direttamente correlata al trasferimento di calore dalla fiamma all'ambiente circostante. Solitamente, l'altezza della fiamma è definita come l'altezza alla quale la fiamma è presente almeno il 50% del tempo.

Gli effetti del vento sulla lunghezza della fiamma sono complessi. Per le pozze più piccole, una maggiore ventilazione può migliorare il trascinamento dell'aria e quindi consentire una combustione più efficiente. Il vento inclina la fiamma espandendo l'area di base della fiamma e modificando la distribuzione del flusso di calore radiante. Questa influenza può anche aumentare il tasso di regressione. Per pozze più grandi, le misurazioni indicano velocità di combustione maggiorate. C'è, tuttavia, una leggera diminuzione per pozze molto grandi (D >

Versione: Giugno 2021 Pagina 27 di 77

5–10 m) che potrebbe essere spiegata dall'avere diverse sezioni di combustione separate piuttosto che un grande incendio dalla pozza [50, 51].

Un'altra osservazione dagli incendi delle pozze di GNL è che la velocità di combustione e l'altezza della fiamma delle pozze sull'acqua sono superiori di un fattore 2 a quelle delle pozze su un suolo solido [52]. Ciò è spiegato dal maggiore trasferimento di calore dall'acqua alla pozza dovuto alla rapida interazione con l'acqua e alla frammentazione della pozza che aumenta l'area di trasferimento del calore. Questo effetto tende a produrre pozze di diametro più piccolo, ma fiamme più alte. L'area di radiazione totale è ridotta, poiché una frazione maggiore del vapore prodotto può fuoriuscire incombusta dal pennacchio.

#### 6.2.2 Studi sperimentali

Dal gennaio 1958 al dicembre 1959, il Bureau of Mines DOI degli Stati Uniti ha misurato sperimentalmente i ratei di combustione di pozze di LH<sub>2</sub> e ha confrontato i ratei con altri combustibili liquidi [8]. La Figura 13 mostra un confronto delle velocità di combustione allo stato stazionario tra LH<sub>2</sub> e gas naturale liquido, che sono state misurate in un Dewar<sup>1</sup> di 150 mm di diametro.

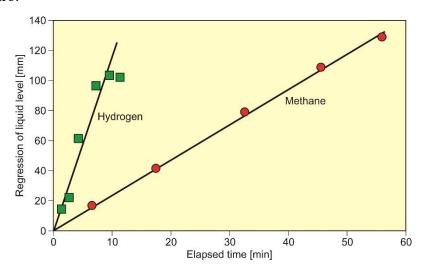


Figura 13. Rateo di combustione stazionario: confronto tra LH<sub>2</sub> e LCH<sub>4</sub> [8].

Per i test di rilascio e accensione di LH₂, con quantità di 54-90 ℓ, su una piastra d'acciaio o ghiaia, le sovrappressioni sono state misurate a una distanza di ~50 m (vedi Figura 14). Come mostrato in Figura 15, le pressioni dell'onda d'urto prodotte dipendono dal ritardo di accensione [8]. La pressione dell'esplosione inizialmente aumenta con il tempo di ritardo dell'accensione, fino a 5–6 s di ritardo; dopo diminuisce quando la concentrazione di H₂ nelle nubi di vapore che si diffonde verso l'alto è diventata più piccola.

Versione: Giugno 2021 Pagina 28 di 77

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> un recipiente a doppia parete di metallo o vetro argentato con un vuoto tra le pareti, utilizzato per trattenere i liquidi ben al di sotto della temperatura ambiente.





Figura 14. Accensione di una nube di vapore di LH<sub>2</sub> in condizioni di vento debole (no esplosione secondaria).

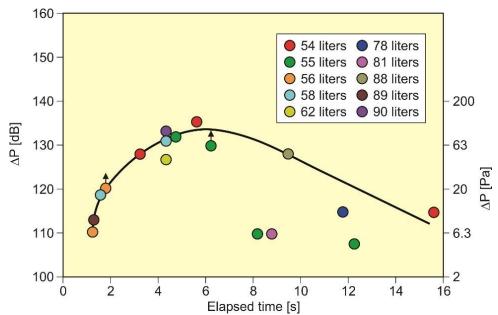


Figura 15. Sovrapressioni misurate a 49 m di distanza dopo l'accensione della nube di vapore sopra le pozze di LH<sub>2</sub> rispetto al tempo di accensione dopo il rilascio (*elapsed time*) [8].

Un ritardo di accensione più lungo consente la formazione di una nube infiammabile più grande e riproduce i fenomeni di pozze liquido/solido durante i rilasci non innescati di LH<sub>2</sub> [53]. L'estensione della nube infiammabile sembrava essere congruente con l'estensione della nube di vapore acqueo visibile creata dalla nube di idrogeno molto fredda. Le velocità della fiamma andavano da 25 m/s fino a 50 m/s con una durata di rilascio crescente.

Versione: Giugno 2021 Pagina 29 di 77



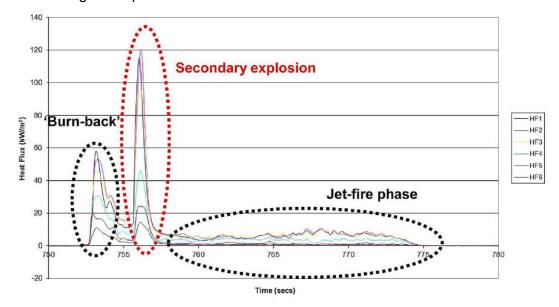


Figura 16. Misurazioni del radiometro durante l'accensione di rilasci di LH<sub>2</sub> con presenza di un'esplosione secondaria.

In un'occasione, quando la nube infiammabile si è accesa, è tornata al punto di rilascio, creando un jet fire e poi un'esplosione secondaria emanata dalla posizione della pozza liquido/solido. Le fasi separate della nube in fiamme sono evidenziate nella Figura 16. Il primo picco sul diagramma rappresenta la deflagrazione iniziale della nube fino al punto di rilascio o "burn-back"; il secondo picco più grande rappresenta l'esplosione secondaria e la fase radiativa successiva di più lunga durata rappresenta il risultante jet fire.

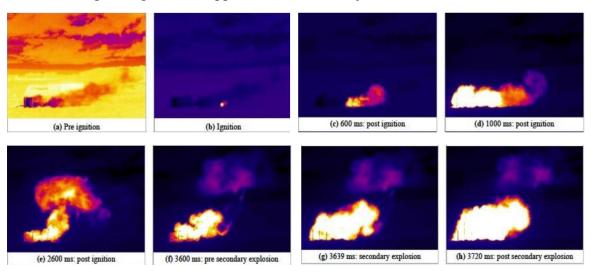


Figura 17. Istantanee del video IR per il Test 6 con esplosione secondaria.

Nel Test 6, l'accensione è avvenuta dall'innesco n. 3 e la fiamma si è propagata indietro attraverso la nube orizzontale verso il punto di rilascio. Il fronte di fiamma ha accelerato fino alla velocità di 50 m/s e ha iniziato a sollevarsi verso l'alto una volta diminuita la quantità di moto. Un jet fire ha continuato a bruciare dal punto di rilascio dopo che la nube di vapore si era consumata come nel test precedente. Tuttavia, circa 3,6 s dopo l'accensione iniziale della nube, si è verificata un'esplosione secondaria proveniente dalla posizione della pozza di

Versione: Giugno 2021 Pagina 30 di 77



liquido/solido (Figura 17, immagini f–h). Questa esplosione secondaria ha creato una fireball emisferica di 8 m di diametro attorno alla posizione della pozza solido/liquido e ha prodotto un livello di rumore udibile da oltre un miglio di distanza. Dopo l'esplosione secondaria verificatasi nel Test 6, sono stati eseguiti ulteriori test per cercare di replicare questo fenomeno. Tuttavia, le condizioni meteorologiche durante gli altri test erano diverse dal test 6 e non è stato possibile replicare l'esplosione secondaria.

L'evidenza sperimentale degli ultimi 50 anni [15, 54-59] illustra che rilasci anche molto grandi di LH<sub>2</sub> non creano le situazioni pericolose durature tipiche degli sversamenti di idrocarburi. Il carico termico generato da un incendio di una pozza LH<sub>2</sub> è circa 3-3,5 volte inferiore a quello di pozze di idrocarburi di uguali dimensioni.

Non c'è propensione alla detonazione nemmeno in ambiente aperto. Il fenomeno più pericoloso si verifica quando l'aria solidificata si arricchisce di ossigeno e quindi entra in contatto con un pennacchio o un getto di idrogeno che brucia. Da questo punto di vista, un'esplosione secondaria indotta dall'aria solida arricchita di ossigeno (come è stato registrato da HSL nel loro test 6) sembra essere un evento più pericoloso di un BLEVE (considerando una fuoriuscita di LH<sub>2</sub> e un BLEVE che si verificano per un serbatoio di uguali dimensioni).

La BLEVE che risulterebbe da una rottura del serbatoio e la fuoriuscita istantanea di tutto l'inventario di LH<sub>2</sub>, ovviamente, congelerà l'aria circostante. Ma, poiché la quantità di LH<sub>2</sub> sarà dominante (rispetto a uno sversamento che si sviluppa gradualmente), quest'aria solida non avrà il tempo di arricchirsi di ossigeno e, poiché è più pesante dell'LH<sub>2</sub>, sarà ricoperta dal liquido di vaporizzazione. Sappiamo dagli esperimenti della NASA e dell'ADL che, indipendentemente dal fatto che il liquido venga acceso o meno, questo non influisce sull'evaporazione della pozza di LH<sub>2</sub> o sulla sua velocità di regressione. Come dimostrato da Urano [58], l'unico vero accelerante è il contatto con l'aria solida arricchita con ossigeno. Ma poiché in condizioni di BLEVE è coperto dall'idrogeno liquido, non è coinvolto nella combustione fino a quando la maggior parte del liquido non si è vaporizzato e si è sollevato nell'atmosfera. Quindi, l'aria solidificata influenzerebbe solo una quantità relativamente piccola di idrogeno e poiché non è arricchita di ossigeno, è improbabile una "esplosione" (che sarebbe una rapida deflagrazione) come quella registrata dagli esperimenti HSL.

Il test HSL senza accensione eseguito a 86 cm dal suolo ha dimostrato che non risulta nella solidificazione dell'aria. È possibile che nel getto sia presente una sorta di "pioggia" d'aria o goccioline. Tuttavia, a causa del contenuto di umidità nell'aria che condensa insieme all'aria nel pennacchio di idrogeno freddo, il potenziale di aria arricchita di ossigeno è significativamente ridotto, se non completamente eliminato. In questo caso, un'esplosione secondaria non sarebbe possibile. Tuttavia, poiché il pennacchio di idrogeno è abbastanza alto rispetto al suolo e quindi privo di attrito, può viaggiare ad una distanza maggiore della nube in fase di vaporizzazione dalla pozza di LH<sub>2</sub>. Quindi, questo scenario presenta una nuova condizione che vale la pena analizzare separatamente.

Versione: Giugno 2021 Pagina 31 di 77



Infine, la recente analisi di esperimenti senza accensione di HSL ha mostrato che la sospensione gas-liquido che fuoriesce dall'orifizio di rilascio è un fluido bifasico anche prima di raggiungere l'orifizio. I calcoli hanno suggerito che la componente gassosa all'uscita è rispettivamente del 96% in volume e del 31% in massa. Ciò indica che l'analisi delle perdite di gas idrogeno (criogenico) è importante quanto l'analisi delle perdite di liquido.

#### 6.3 Deflagrazione di una miscela criogenica di idrogeno-aria

Entro i limiti di infiammabilità si possono distinguere tre regimi di propagazione della fiamma per le miscele gassose:

- lente deflagrazioni subsoniche ( $v < c_r$  la velocità della fiamma v è inferiore alla velocità del suono nei reagenti  $c_r$ );
- fiamma supersonica veloce ( $c_r < v < c_p$  la velocità della fiamma è inferiore alla velocità del suono nei prodotti  $c_p$ , ma superiore alla velocità del suono nei reagenti);
- detonazione ( $v = D_{CJ}$ ).

La Figura 18 mostra i possibili regimi per le miscele idrogeno-aria alla pressione iniziale di 0,1 MPa. Miscele con velocità di espansione  $\sigma$  inferiore alla velocità di espansione critica  $\sigma^*$  non possono accelerare efficacemente e può verificarsi solo un regime di combustione subsonica. In tal caso, i carichi di pressione caratteristici sono compresi tra 0,1 e 0,2 MPa per una pressione iniziale di 0,1 MPa. Le miscele con  $\sigma > \sigma^*$  possono accelerare e detonare efficacemente se la condizione  $L > 7\lambda$  è verificata, dove L è la dimensione caratteristica del dominio combustibile e  $\lambda$  è la dimensione della cella di detonazione. In questi casi, i carichi di pressione caratteristici possono variare da 0,6-0,8 MPa per le fiamme soniche, a 2–4 MPa per la detonazione.

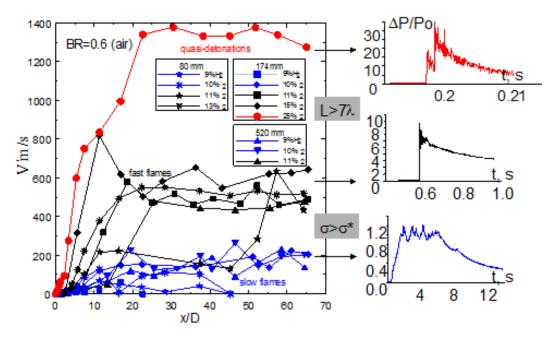


Figura 18. Regimi di combustione per diverse miscele idrogeno-aria (P = 0.1 MPa, T = 293 K): le immagini a destra corrispondono ai segnali di pressione per regimi differenti [60, 61].

Versione: Giugno 2021 Pagina 32 di 77



Il rapporto di espansione critico  $\sigma^*$  diminuisce all'aumentare della temperatura iniziale  $T_u$  e l'energia d'attivazione  $E_a$  complessiva diminuisce ( $E_a/T_u$  diminuisce) (Figura 19).

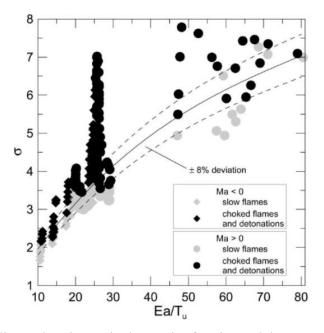
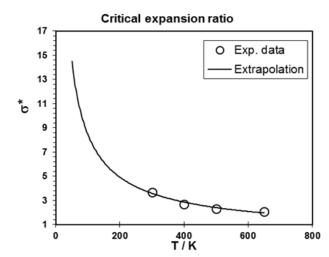


Figura 19. Regime di combustione risultante in funzione del rapporto di espansione  $\sigma$  e dell'energia di attivazione effettiva adimensionale,  $E_a/RT_u$ , per miscele di combustibili idrogeno e idrocarburi [60].

La Figura 20 (a sinistra) mostra l'estrapolazione alle miscele criogeniche del rapporto di espansione critico σ\*. La Figura 20 (a destra) riporta la soglia di concentrazione di H<sub>2</sub> in mol per ottenere un'accelerazione della velocità della fiamma superiore alla velocità del suono. Si può osservare che questo limite decresce dall'11 al 9% con diminuzione della temperatura da 300 K a 78 K.



T, K	C <sub>H2</sub> , %mol	σ*
300	11	3.75
200	10.34	4.92
150	10.09	6.14
100	9.58	8.49
78	9.13	10.67
50	8.60	13.89

Figura 20. Rapporti critici di espansione della miscela rispetto alla temperatura iniziale: estrapolazione a temperature criogeniche (linea continua) [60].

Nell'ambito del progetto PRESLHY, HSE ha condotto un'ampia campagna sperimentale per valutare l'effetto della congestione o del confinamento su una nube di idrogeno reattiva

Versione: Giugno 2021 Pagina 33 di 77





derivante da un rilascio di LH<sub>2</sub>, che potenzialmente porta alla transizione da deflagrazione a detonazione (DDT). Le misurazioni sperimentali includono sovrapressione, flusso di calore e livelli di rumore. Sono state condotte in totale 23 prove su rilasci di LH<sub>2</sub> da un tanker con pressione di 1 o 5 barg e attraverso diametri degli ugelli pari a 6 mm, 12 mm e 25,4 mm.

La congestione e il confinamento sono stati creati da una struttura in acciaio configurabile posta direttamente nel percorso del rilascio. I risultati hanno mostrato che l'aumento della congestione volumetrica aumenta le sovrappressioni misurate nei rilasci con le stesse condizioni iniziali. In caso di un'area densamente congestionata con un rapporto di blocco del volume e un volume superiore rispettivamente al 4% e 15 m³, potrebbe essere ragionevole presumere che si possa verificare un'esplosione di alto livello o una DDT. I risultati hanno anche mostrato che un aumento dell'inventario di idrogeno, attraverso una maggiore pressione di rilascio o un ugello più grande, può comportare un evento più energetico all'accensione. È stato osservato che le condizioni ambientali, in particolare la velocità e la direzione del vento, sono un fattore significativo nell'esito di ciascuna accensione (Figura 21).



Figura 21. Immagini che mostrano raffiche improvvise immediatamente prima dell'accensione per il test con rilascio: p = 1 bar, d = 12 mm e velocità del vento = 2 m/s.

Versione: Giugno 2021 Pagina **34** di **77** 



# 7. Tecnologie dell'idrogeno liquido

## 7.1 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<sub>2</sub> 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.

La liquefazione dell'H<sub>2</sub> è un processo ad alta intensità energetica. Il lavoro minimo richiesto per la liquefazione dell'idrogeno (all'equilibrio orto-para) è di 3,92 kWh di elettricità/kg di H<sub>2</sub> o 0,12 kWh/kWh di H<sub>2</sub>. I valori tipici per l'intero processo, tuttavia, sono compresi tra 8 e 14 kWh/kg per unità di liquefazione relativamente grandi. La riduzione del consumo energetico dei sistemi di liquefazione è un tema attivo di sviluppo per l'industria LH<sub>2</sub> (si veda ad esempio il progetto IDEALHy FCH JU).

Le installazioni su larga scala sono in genere implementate con un processo Claude con preraffreddamento ad LN<sub>2</sub> 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.

In tutto il mondo sono in funzione quasi 30 impianti di liquefazione su larga scala con capacità di produzione da 1 a ~35 t/g di LH<sub>2</sub> per unità (si veda ad esempio la Figura 22). La maggior parte degli impianti e quelli con le capacità maggiori sono installati negli Stati Uniti. Nell'Unione Europea e in Asia, in particolare in Giappone, la capacità di liquefazione dell'H<sub>2</sub> è in aumento. Inoltre, ci sono diversi impianti di liquefazione su scala di laboratorio in funzione con una capacità di pochi kg/giorno [62]. Un elenco degli impianti di liquefazione attualmente in funzione nel mondo è riportato nella Tabella 3. Inoltre, la Tabella 4 contiene un elenco di impianti di liquefazione in costruzione o che dovrebbero entrare in funzione in un prossimo futuro.

Versione: Giugno 2021 Pagina 35 di 77







Figura 22. Stazioni di rifornimento di LH<sub>2</sub> di Air Liquide (sinistra: Little Town, USA; destra: Becancour, Canada).

Tabella 3. Impianti di liquefazione d'idrogeno commerciali in funzione nel mondo.

Luogo	Operatore	Capacità (t/d)	In operazione dal		
	Europa				
Rozenburg, Olanda	Air Products	5,0	1987		
Wazier/Lille, Francia	Air Liquide	10,5	1987		
Kourou, French Guiana	Air Liquide	2,5	1990		
Ingolstadt, Germania	Linde	4,5	1992		
Leuna, Germania	Linde	5,3	2007		
Totale Europa		27,8			
	America				
Ontario, CA	Linde-Praxair	20	1962		
New Orleans, LA	Air Products	34 + 34	1977		
Niagara Falls, NY	Praxair	38	1981/1989		
Sarnia, ON	Air Products	29	1982		
Bécancour, QU	Air Liquide	11	1986		
Montreal, QU	Air Liquide	10	1986		
Sacramento, CA	Air Products	5	1986		
Magog, QU	Linde	15	1990		
Pace, FL	Air Products	29	1994		
McIntosh, AL	Praxair	24	1995		
East Chicago, IN	Praxair	30	1999		
Totale America		279			
	Asia				
Beijing, Cina	CALT	0,6	1995		
Mahendragiri, India	ISRO	0,3	1992		

Versione: Giugno 2021 Pagina **36** di **77** 



Lezione 5: Idrogeno Liquido

India	Asiatic Oxygen	1,2	
India	Andhra Sugars	1,2	
Ooita, Giappone	Pacific Hydrogen Co.	1,9	1986
Kimitsu, Giappone	Nippon Steel Corp.	0,2	2004
Sakai (Osaka), Giappone	Hydro Edge Co., Ltd.	5,1 + 5,1	2006
Ichihara (Chiba), Giappone	Iwatani Industrial Gases Corp	5,1	2009
Shunan (Yamaguchi), Giappone	Yamaguchi Liquid Hydrogen Corp	5,1	2013
Harima (Akashi), Giappone	Kawasaki Heavy Ind.	4,2	2015
Baikonur, Kazakhstan	C	4 17	1060
Plesetsk, Russia	Cryogenmash	4 – 17	~1960
Totale Asia		~47	
<b>Totale Mondo</b>		~355	

Tabella 4. Impianti di liquefazione d'idrogeno commerciali nel mondo in costruzione/progettazione.

Luogo	Operatore	Capacità (t/d)	Entrata in funzione nel
Leuna, 2 <sup>nd</sup> impianto	Linde	5	2021
Carson, CA	Air Products	10	2021
La Porte, TX	Air Products	~28	2021
Las Vegas, NV	Air Liquide	30	2022
USA	Chart Industries	14 + 14	2022
Haiyan/Cina	Air Products	30	2022
Weinan, Cina		8,5	
Chubu Pref, Giappone	Ituchu-Air Liquide	30	~2025
Ulsan, ROK	Hyosung/Linde	35,6	
Changwon, ROK	Doosan Heavy Ind. / Air Liquide	5	2023
Totale		~210	

Nota: Le Tabelle 3 e 4 sono disponibili in "Deliverable 6.1 – Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH<sub>2</sub> safety. Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY)". Il consumo di energia specifico, A, degli impianti di liquefazione odierni è nell'ordine di 12-15 kWh/kg di LH<sub>2</sub>, da 3 a 4 volte più elevato della minima energia richiesta (3.9 kWh/kg). Questo corrisponde ad un'efficienza exergetica (A<sub>min</sub>/A) del 25–33%. Il valore target per un impianto di liquefazione ottimizzato è 6.2 kWh/kg [63]. Il miglioramento

Versione: Giugno 2021 Pagina 37 di 77



dell'efficienza è previsto con lo sviluppo di nuovi materiali e nuove tecnologie di compressione/espansione. A titolo di esempio, l'impianto di Leuna, in Germania, di recente costruzione, indica un consumo energetico specifico di 10,3 kWh/kg (compressione di alimentazione esclusa) [64].

#### 7.2 Stoccaggio e trasporto dell'idrogeno liquido

#### 7.2.1 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<sub>2</sub> possono contenere più idrogeno rispetto a quelli per il GH<sub>2</sub>: la capacità volumetrica dell'LH<sub>2</sub> è 0,070 kg/L rispetto a 0,030 kg/L per serbatoi GH<sub>2</sub> 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 consegna. L'LH<sub>2</sub> è utilizzato nelle stazioni di rifornimento di idrogeno e nelle applicazioni aerospaziali.

Il rapporto di espansione del volume tra LH<sub>2</sub> e GH<sub>2</sub> è 848. L'LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> così come i volumi ed i pesi dei serbatoi sono significativamente superiori a quelli per il GH<sub>2</sub>.

Il serbatoio di stoccaggio LH<sub>2</sub> è un recipiente Dewar, a doppia parete, isolato sottovuoto, realizzato con leghe di acciaio leggere. Non c'è permeazione, poiché il serbatoio a doppia parete mantiene il vuoto tra le pareti. Lo stoccaggio LH<sub>2</sub> ha una grande sfida. L'apporto di calore intrinseco dall'ambiente può portare al riscaldamento e all'ebollizione dell'LH<sub>2</sub> all'interno del serbatoio. Quando la pressione nel recipiente di stoccaggio rimane costante, i vapori prodotti dall'ebollizione di LH<sub>2</sub> sono chiamati *boil-off*. Questi vapori possono essere rilasciati attraverso lo sfiato. Il *boil-off* (evaporazione di LH<sub>2</sub>) 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.

Versione: Giugno 2021 Pagina 38 di 77



- Sloshing: movimento di LH<sub>2</sub> 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.
- *Flashing:* si verifica quando LH<sub>2</sub> ad alta pressione viene trasferito da camion e vagoni ferroviari a un recipiente a bassa pressione.

Le componenti principali di un serbatoio LH<sub>2</sub> a bordo di veicoli sono mostrate in Figura 23. Questi includono:

- Contenitore di stoccaggio dell'LH<sub>2</sub> (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.

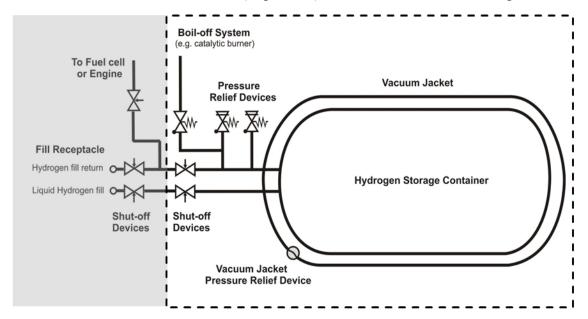


Figura 23. Rappresentazione schematica di un sistema di stoccaggio di LH<sub>2</sub> da [65]. Nota – *fuel cell*: cella a combustibile; *engine*: motore; *fill receptacle*: contenitore per il riempimento; *vacuum jacket*: strato di vacuum.

Alcuni problemi di sicurezza associati allo stoccaggio di LH<sub>2</sub> sono discussi di seguito:

1. Una perdita di contenimento di LH<sub>2</sub>. 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.

Versione: Giugno 2021 Pagina 39 di 77





- 2. Formazione di atmosfere arricchite di ossigeno. L'aria condensata può formare atmosfere arricchite di ossigeno in prossimità del deposito di LH<sub>2</sub>. I depositi solidi formati da aria condensata e LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> su larga scala presso HSL [18].
- 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 boiloff.
- 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.

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 LH<sub>2</sub> 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 LH<sub>2</sub> e GH<sub>2</sub>;
- 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.

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

Versione: Giugno 2021 Pagina **40** di **77** 



Per gestire lo stoccaggio a -253°C per grandi dimensioni (> 100 m³ di volume d'acqua) vengono utilizzati serbatoi a pressione isolati sottovuoto a doppia parete. Tali recipienti sono costituiti da un recipiente a pressione interno, un rivestimento protettivo esterno e perlite compressa sottovuoto nello spazio tra il recipiente interno e il rivestimento esterno. La perlite è un vetro vulcanico amorfo inorganico che rappresenta un buon compromesso tra costo e proprietà isolanti. Per depositi più piccoli (< 100 m³) viene utilizzato un serbatoio a pressione a parete singola con rivestimento isolante multistrato.

Nella maggior parte dei casi i sistemi di stoccaggio di LH<sub>2</sub> sono posizionati all'esterno ed in superficie. Tuttavia, esistono alcuni casi di stoccaggio sotterraneo di LH<sub>2</sub>, interrato o a volta come illustrato in Figura 25.

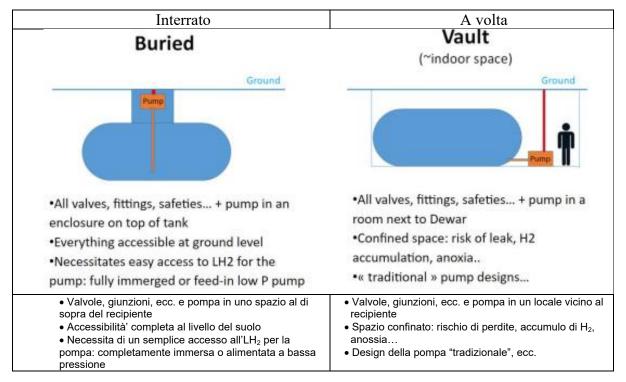


Figura 25. Due possibili design per lo stoccaggio di LH<sub>2</sub> sotterraneo.

Il design "interrato" ha un vantaggio in termini di sicurezza ma richiede una pompa LH<sub>2</sub> immersa (bassa o alta pressione), che è una tecnologia non molto ben padroneggiata. Il design a "volta" mantiene la terra/il riempimento lontano dal contatto diretto con il sistema tramite una parete. Non presenta barriere tecniche, ma presenta limitazioni in termini di sicurezza (perdite, anossia) ed eventualmente maggiori costi di opere civili.

Versione: Giugno 2021 Pagina 41 di 77

Tabella 5. Lista dei sistemi di stoccaggio sotterraneo di LH2 conosciuti.

Anno	Luogo	Design	Operatore della stazione
2004	Washington DC	Verticale, coperto	Shell
2005	Londra	A volta	BP
2007	Monaco	A volta	Total
2010	Berlino	A volta	NA

#### 7.2.2 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.

Analogamente allo stoccaggio compresso, esistono due classi principali di serbatoi di stoccaggio LH<sub>2</sub>. Esistono criostati per applicazioni fisse e mobili. Il serbatoio mostrato nella Figura 26 è il più grande recipiente di LH<sub>2</sub> del mondo situato presso il Kennedy Space Center (KSC) della NASA in Florida. Il serbatoio è un recipiente di stoccaggio sferico (diametro in/ex = 18,75 / 21,34 m) coibentato in perlite sottovuoto a doppia parete da 3800 m<sup>3</sup> (3218 m<sup>3</sup> di LH<sub>2</sub>). Il serbatoio funziona a una pressione di 0,62 MPa e ha un rateo di boil-off pari a 0,025%/giorno.



Figura 26. Serbatoio di stoccaggio di LH<sub>2</sub> con volume 3800 m<sup>3</sup> nel KSC in Florida (Fonte NASA).

Come per gli stoccaggi di grandi dimensioni descritti sopra (> 100 m³ di volume d'acqua) viene utilizzato un recipiente a pressione isolato sottovuoto a doppia parete con uno strato isolante di perlite.

Sebbene molti serbatoi di grandi dimensioni siano di forma sferica per ridurre al minimo la perdita di calore verso l'esterno, i serbatoi LH<sub>2</sub> nei siti di produzione sono generalmente disposti

Versione: Giugno 2021 Pagina **42** di **77** 



orizzontalmente. Presso il sito di lancio di Kourou Ariane nella Guyana francese, Air Liquide gestisce cinque serbatoi semimobili da 320 m³ ciascuno (0,39 MPa) e un serbatoio da 110 m³ (1,1 MPa). La capacità totale è di 22 t. Un altro esempio mostrato in Figura 27 è dato dai serbatoi di stoccaggio LH<sub>2</sub> presso l'impianto di liquefazione a Waziers/Francia (Unità di liquefazione = 10 t/d), dove AL gestisce quattro serbatoi orizzontali da 250 m³ ciascuno (diametro in/ex = 4,02 / 5,1 m - spessore dello strato di perlite = 500 mm).



Figura 27. Serbatoi LH<sub>2</sub> nell'impianto di liquefazione di Waziers.

I moderni serbatoi per la produzione di idrogeno liquido riducono al minimo le perdite di boiloff [67]. Tuttavia, si presume che circa l'1% dell'idrogeno liquido al giorno andrà perso a causa del boil-off durante lo stoccaggio dell'idrogeno presso la stazione di rifornimento [68]. Si ipotizza un periodo di conservazione medio di circa tre giorni.

Per gli stoccaggi più piccoli (< 100 m³) vengono utilizzati anche serbatoi a pressione a parete singola con rivestimento isolante multistrato (il cosiddetto MLI). Questa tecnologia è descritta più dettagliatamente nella Sezione 7.2.4 – trasporto di idrogeno liquido.

#### 7.2.3 Criostato per applicazioni mobili

L'assorbimento di calore per il piccolo criostato automobilistico mostrato nella Figura 28 con un volume interno di circa 100  $\ell$  è ridotto a circa 1 W. Questo apporto di calore porta all'evaporazione e tramite una valvola limitatrice di pressione al boil-off. Il boil-off corrisponde a una perdita dell'1,5% dell'energia immagazzinata al giorno per piccoli criostati. Pertanto, la massa tipica immagazzinata di circa 7 kg andrà persa in due mesi se l'auto non viene utilizzata in questa fase.

Versione: Giugno 2021 Pagina 43 di 77



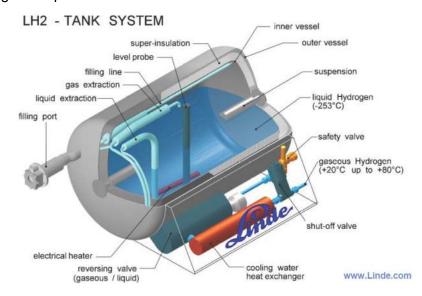


Figura 28. Presentazione schematica di un serbatoio LH<sub>2</sub> per applicazioni automobilistiche (BMW 750h) prodotto da Magna Steyr (Fonte: Linde). Componenti in senso orario: recipiente interno, recipiente esterno, sospensione, idrogeno liquido, valvola di sicurezza, idrogeno gassoso, valvola di intercettazione, scambiatore di calore ad acqua per il raffreddamento, valvola di inversione (gas/liquido), riscaldatore elettrico, ingresso per il rifornimento, estrazione del liquido, estrazione del gas, linea di rifornimento, sensore di livello, superisolamento.

La gestione del boil-off può ridurre queste perdite o almeno ridurre il rischio associato all'idrogeno rilasciato tramite

- combustione a freddo con aria in ricombinatori catalitici
- immagazzinamento dei gas di boil-off in accumuli di idruri metallici
- riciclo in una ri-liquefazione
- uso energetico diretto, ad esempio in una cella a combustibile.

Non c'è dubbio che le temperature coinvolte siano impegnative non solo per quanto riguarda la progettazione del serbatoio vero e proprio, ma anche per quanto riguarda la compatibilità di tutte le tecnologie collegate, come le tecniche di misurazione, le armature, le valvole, le tubazioni.

#### 7.2.4 Trasporto dell'idrogeno liquido

A seconda della scala e dell'uso desiderato, il trasporto batch di idrogeno si basa su idrogeno compresso o liquido. Nonostante le efficienze più elevate dovute alle densità più alte per l'LH<sub>2</sub>, nella maggior parte dei casi l'idrogeno gassoso ad alta pressione è preferito all'idrogeno liquido. Ciò è dovuto al piccolo numero di impianti di liquefazione disponibili in tutto il mondo e alle maggiori energie richieste per la liquefazione. Quindi in genere l'idrogeno liquido è l'opzione preferita per il trasporto a lunga distanza.

Versione: Giugno 2021 Pagina 44 di 77



#### 7.2.4.1 Trasporto su strada

Il trasporto su strada di idrogeno gassoso viene attualmente effettuato utilizzando autocarri con bombole in acciaio fino a 90  $\ell$  a una pressione di 20–30 MPa o grandi bombole senza saldatura chiamate "tubi" fino a 3000  $\ell$  a 20–25 MPa. Per il trasporto su scala più ampia, possono essere impiegate pressioni di 50–60 MPa o anche superiori. Un autocarro da 40 t che trasporta idrogeno compresso può erogare solo 400 kg a causa del peso dei recipienti pressurizzati a 20 MPa.

Su lunghe distanze, il trasporto su strada di idrogeno liquido è più attraente dell'idrogeno gassoso. I trailer a idrogeno liquido criogenico possono trasportare fino a 5000 kg di idrogeno e funzionare fino a 1,2 MPa. Durante il trasporto, nonostante il design super-isolato di questi tanker, può verificarsi il boil-off dell'idrogeno, potenzialmente dell'ordine dello 0,5%/giorno. Quando si scarica l'idrogeno liquido alla consegna, si verifica un boil-off dell'idrogeno fino a circa il 5%.

I serbatoi LH<sub>2</sub> sui trailer sono isolati mediante un super isolamento sottovuoto. Questo isolamento viene utilizzato anche per i sistemi di tubazioni per il trasferimento (Vacuum MLI Insulated Piping). Il *Vacuum Super Insulation* è un sistema di isolamento termico che comprende:

- Uno spazio di isolamento a doppio involucro (intercapedine) in cui l'alto vuoto statico o dinamico (per grandi dimensioni) limita il trasferimento di calore per conduzione e convezione.
- Una coltre di strati alternati di schermi altamente riflettenti (ad esempio in alluminio) e distanziatori isolanti (ad esempio Lydall) per prevenire il trasferimento di calore per irraggiamento e la conduzione tra gli schermi.
- Un adsorbente (setaccio molecolare) posto nello spazio sottovuoto per ottenere un livello di vuoto adeguato a bassa temperatura mediante adsorbimento di gas e umidità residui.

Due esempi di trailer LH<sub>2</sub> sono mostrati in Figura 29 e sono piuttosto limitati dalle dimensioni massime dei veicoli di trasporto. In genere hanno un peso di circa 25 tonnellate per il serbatoio vuoto più un carico di 2–3 t di LH<sub>2</sub>.

Versione: Giugno 2021 Pagina 45 di 77









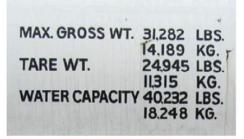


Figura 29. Esempi di trailer per il trasporto di LH<sub>2</sub> su strada [69].

#### 7.2.4.2 Trasporto in pipeline

Simile alle reti di gas naturale ampiamente utilizzate, il trasporto di idrogeno ad alta pressione attraverso gasdotti (*pipeline*, ossia sistema di condotti) è stato già realizzato su larga scala. Al contrario, il trasporto di idrogeno liquido in pipeline esiste solo su piccola scala. I condotti per il trasferimento dell'idrogeno liquido criogenico devono essere conformi alla temperatura estremamente bassa dell'LH<sub>2</sub> e ai requisiti di isolamento associati. Simile ai serbatoi di stoccaggio LH<sub>2</sub>, le tubazioni sono a doppia parete e sottovuoto. Un prototipo di condotto per il trasferimento di LH<sub>2</sub> è quindi costituito da almeno due tubi concentrici combinati con materiale super-isolante nello spazio sottovuoto. L'acciaio inossidabile viene solitamente utilizzato per la linea interna con distanziatori a bassa conduzione del calore come supporto nella camicia sottovuoto. A causa dell'elevato costo che aumenta linearmente con la distanza, i condotti per LH<sub>2</sub> sono economicamente interessanti solo per brevi distanze. Il trasferimento avviene per differenza di pressione piuttosto che tramite pompe. Esistono varianti rigide o flessibili. Le principali preoccupazioni, oltre alla dispersione di calore, sono lo stress meccanico imposto

Versione: Giugno 2021 Pagina 46 di 77



sulla linea interna dovuto alla contrazione/espansione, alle oscillazioni della pressione durante il raffreddamento o al flusso bifase. Pertanto, i tubi criogenici devono essere sufficientemente flessibili, cosa che può essere realizzata mediante un'adeguata disposizione dei tubi e giunti di dilatazione.

Durante il periodo di raffreddamento di una linea LH<sub>2</sub> si sviluppa un flusso bifase stratificato per flussi orizzontali come schematicamente mostrato in Figura 30, presentando uno strato di vapore (*vapour layer*) sopra il liquido (*liquid layer*) dovuto alla vaporizzazione e una sottile pellicola di vapore (*thin vapour film*) sotto lo strato liquido [70]. Questo fenomeno si riscontra in particolare nelle linee di rifornimento dove è necessario un raffreddamento prima che il processo di rifornimento stesso inizi per evitare che la fase gassosa entri nel serbatoio.

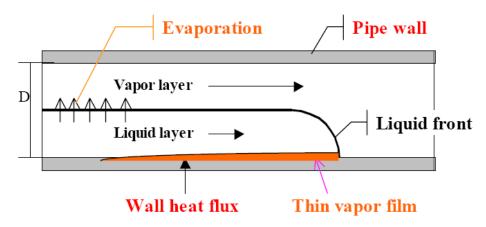


Figura 30. Flusso bifase in un condotto orizzontale [70].

La Figura 31 mostra gli ingegneri e i tecnici per i test e le operazioni di supporto presso il Kennedy Space Center della NASA durante l'ispezione di un tubo di alimentazione di LH<sub>2</sub> al Launch Pad 39B. Stanno rivedendo le procedure di preparazione per un controllo di adattamento del nuovo tubo flessibile di trasferimento LH<sub>2</sub> dal suo trailer di alimentazione al serbatoio LH<sub>2</sub> del Pad 39B per confermare che il tubo si adatti e funzioni correttamente.



Figura 31. Ispezione di un tubo di alimentazione di LH<sub>2</sub> al NASA Kennedy Space Centre (Photo credit: NASA/Frankie Martin).

Versione: Giugno 2021 Pagina 47 di 77



Il programma operativo e di sviluppo dei sistemi di terra (*Ground Systems Development and Operations Program*) del centro spaziale sta supervisionando gli aggiornamenti e le modifiche alle strutture di processo del Pad 39B per garantire che tutti siano pronti a supportare la Missione di esplorazione 1, il primo volo del razzo Space Launch System e della navicella spaziale Orion, attualmente previsto per novembre 2021. Entrambi sono in fase di sviluppo per il Viaggio su Marte della NASA.

Per il trasferimento di LH<sub>2</sub> tramite pipeline da un deposito all'altro (ad esempio da un grande deposito stazionario a un autocarro o da un trailer a un serbatoio di stoccaggio presso il sito dell'utente), esistono due metodi:

- accumulo di pressione (aumento di pressione naturale o vaporizzazione volontaria di LH<sub>2</sub> tramite un piccolo scambiatore di calore esterno). Quindi, la pressione nel "magazzino madre" diventa maggiore della pressione nel "magazzino figlia" e il trasferimento di LH<sub>2</sub> è semplice. I principali inconvenienti di questo metodo sono un lungo tempo di funzionamento e un aumento della pressione dell'accumulo "madre" che porta a volte alla necessità di uno sfogo di pressione;
- pompaggio nel "magazzino madre" mediante apposita pompa criogenica centrifuga di travaso. I principali svantaggi di questo metodo sono il costo della pompa e la necessità di una frequente manutenzione della pompa principalmente a causa della cavitazione (basso NPSH disponibile *Net Positive Suction Head*: differenza tra pressione del liquido e pressione di vapore di saturazione del composto considerato a causa della bassa densità di LH<sub>2</sub>).

In una stazione di rifornimento di idrogeno basata su LH<sub>2</sub>, l'idrogeno liquido viene generalmente consegnato da un'autocisterna di LH<sub>2</sub>. Questa è composta da un serbatoio orizzontale di 40 m<sup>3</sup> che opera tra 0,1 e 1,2 MPa. Il collegamento tra il serbatoio stazionario e l'autocisterna avviene tramite una linea di trasferimento flessibile (Figura 33). Il trasferimento viene eseguito senza una pompa. Sul trailer è presente un piccolo vaporizzatore per produrre un accumulo di pressione nel serbatoio del trailer e per consentire il trasferimento di H<sub>2</sub> liquido nel serbatoio verticale fisso.

Versione: Giugno 2021 Pagina 48 di 77





Figura 32. Linea di trasferimento di LH<sub>2</sub> da un trailer LH<sub>2</sub>: flessibile di trasferimento dell'LH2, flessibile di degassamento.

In un progetto di ricerca e sviluppo chiamato icefuel, con i partner leader industriali Evonik e LEONI, è stato testato un tubo di plastica flessibile per il trasporto combinato di LH<sub>2</sub> ed elettricità tramite superconduttore ad alta temperatura (Figura 33). Per l'isolamento è stato utilizzato un materiale super isolante e uno schermo ad azoto liquido. La tubazione flessibile potrebbe essere utilizzata per fornire alle aree residenziali energia chimica ed elettrica e informazioni con un diametro esterno di soli 40 mm. La capacità di trasporto massima è di 100–200 kW (LHV) [71].





Figura 34. Cavo icefuel (Cortesia di LEONI, Nuremberg).

#### 7.2.4.3 Trasporto marittimo

Le imbarcazioni che trasportano idrogeno liquido sono state utilizzate per la fornitura di carburante all'interno dei programmi spaziali statunitensi e francesi. Dei contenitori di stoccaggio con una capacità di 947 m<sup>3</sup> di LH<sub>2</sub> (Figura 34) vengono utilizzati sul percorso dalla Louisiana alla Florida sin dal progetto Apollo della NASA, oggi al servizio dello space shuttle. Il progetto europeo Ariane è stato fornito con LH<sub>2</sub> tramite trasporto marittimo da New Orleans

Versione: Giugno 2021 Pagina 49 di 77





a Kourou, nella Guyana francese, in serbatoi di stoccaggio da 20 m<sup>3</sup> con isolamento multistrato raffreddato a vapore o LN<sub>2</sub> [72]. Questi trasporti sono stati interrotti con l'entrata in esercizio dell'impianto di liquefazione in loco con capacità di 5 t/g dal 1990.



Figura 34. Flotta delle imbarcazioni per LH<sub>2</sub> NASA. (Fonte: NASA)

Nell'importante progetto per lo sviluppo di una "catena di approvvigionamento dell'idrogeno senza CO<sub>2</sub>", HySTRA, Kawasaki Heavy Industries (KHI) sta pianificando la dimostrazione di tutte le tecnologie necessarie su scala pilota, l'esame di posizioni, dimensioni e configurazioni ottimizzate e l'efficienza in termini di costi delle singole componenti della catena [73]. Questi includono:

- produzione di idrogeno in Australia tramite gassificazione della lignite ed elettrolisi con una capacità complessiva di 2660 t/anno;
- liquefazione dell'idrogeno ad una velocità di 4,2 t/g;
- nave da trasporto di idrogeno liquido con capacità di carico di 2500 m³ per il trasporto marittimo di 873 t/anno dall'Australia al Giappone (corrispondenti a cinque viaggi di andata e ritorno all'anno);
- deposito stazionario di idrogeno liquido di 3400 m<sup>3</sup>;
- impianto di produzione di energia elettrica con turbina a gas idrogeno con un consumo di carburante di 4,2 t/g.

Una pietra miliare del progetto HySTRA è stata recentemente raggiunta con la costruzione e il completamento della prima nave da trasporto di LH<sub>2</sub> al mondo, la SUISO FRONTIER, varata a dicembre 2019 a Kobe, in Giappone (Figura 35). La nave ha una lunghezza totale di 116 m, una larghezza di 19 m, un tonnellaggio di 8000 t ed è dotata di un sistema di propulsione dieselelettrico che raggiunge una velocità di 13,0 kn (~24 km/h) [74]. La nave da carico ha

Versione: Giugno 2021 Pagina **50** di **77** 



attualmente installato un unico serbatoio LH<sub>2</sub> con una capacità di 1250 m<sup>3</sup> caratterizzato da una struttura a doppio involucro con un intermedio isolamento sottovuoto [75].



Figura 35. SUISO FRONTIER, la prima nave per il trasporto di LH<sub>2</sub> al mondo, varata nel 2019 con un serbatoio di stoccaggio di LH<sub>2</sub> [75].

Un altro importante traguardo è stato raggiunto con il completamento di un terminal di ricezione di LH<sub>2</sub> a Kobe (Figura 36), anch'esso il primo al mondo nel suo genere, progettato per la ricezione di un carico di 2500 m<sup>3</sup>-LH<sub>2</sub>. Il terminal comprende un serbatoio di LH<sub>2</sub> sferico stazionario con una capacità di 2500 m<sup>3</sup> per lo stoccaggio a lungo termine [76].

Il terminal è stato costruito per la CO<sub>2</sub>-free Hydrogen Energy Supply-chain Technology Research Association (HySTRA). La Hydrogen Energy Supply Chain (HESC) è una joint venture giapponese-australiana.



Figura 36. Terminal di KHI per la ricezione di LH<sub>2</sub> a Kobe [76].

La scala commerciale dovrebbe sviluppare navi molto più grandi, simili alle odierne navi da trasporto GNL da 160.000 m³ e capacità superiore. Vari progetti di navi sono stati sviluppati nell'ambito del progetto Euro-Quebec per il futuro trasporto marittimo (tra Canada ed Europa) [77, 78]. L'imbarcazione per il trasporto considerata nella prima fase è stata progettata come una nave portuale con una lunghezza totale di 180 m ed una larghezza di 29 m che trasporta

Versione: Giugno 2021 Pagina 51 di 77





cinque chiatte (vedi anche capitolo precedente) per contenere un totale di 15.000 m³ di LH₂. Le successive sono la nave portuale e la cosiddetta nave SWATH (Small Waterplane Area Twin Hull) sviluppata dalle società tedesche Howaldtswerke Deutsche Werft, Noell-LGA Gastechnik e Germanischer Lloyd [78]. Entrambe sono state progettate per una capacità di carico di 125.000 m³ per assorbire 8150 tonnellate di LH₂. Con una lunghezza di oltre 300 m, la nave SWATH trasporta quattro serbatoi LH₂ sferici. Il sistema di propulsione a idrogeno proposto, per il quale deve essere utilizzato l'LH₂ e le perdite di boil-off (~0,1 %/g), è una turbina a gas con iniezione di vapore da 41 MW.

#### 7.2.4.4 Trasporto su ferrovia

Il trasporto di criogeni in vagoni cisterna ferroviari iniziò all'inizio degli anni '40, quando l'LOX era sempre più necessario per la produzione di acciaio. I trasporti di idrogeno liquido su vagoni ferroviari iniziarono negli anni '60 dalla società Linde utilizzando un serbatoio di 107 m³. Lo spazio anulare tra il recipiente interno ed esterno è trafilato sottovuoto ed è dotato di un sistema di isolamento mediante perlite granulare o un involucro alternato di più strati di foglio di alluminio e carta. Il boil-off misurato era pari a 0,2%/giorno. La società statunitense Praxair gestisce una flotta di 16 vagoni ferroviari a idrogeno. Questi operano ad una sovrappressione di esercizio di 55 kPa con un sistema di controllo della pressione per aprire la valvola di sicurezza ad una sovrappressione di 117 kPa. Le quantità di LH2 trasportate in vagoni ferroviari su lunghe distanze (> 1000 km) sono di circa 70 tonnellate [79].

A Baikonur esiste un vasto sistema ferroviario dove i fluidi criogenici vengono spostati dai serbatoi di stoccaggio alla rampa di lancio da vagoni ferroviari.

La Figura 37 illustra il progetto di un vagone ferroviario per il trasporto di idrogeno liquido (e altri prodotti criogenici) prodotto dalla società cinese CRRC Xi'an Co., Ltd., un'impresa nel settore delle attrezzature per il trasporto ferroviario. Il serbatoio isolato termicamente con un volume totale di 85 m³ per trasportare un carico utile di 5 t può essere utilizzato per il carico, lo scarico o il riempimento diretto [80].



Figura 37. Vagone ferroviario per il trasporto di idrogeno liquido tipo-T85 [80].

Versione: Giugno 2021 Pagina **52** di **77** 



#### 7.3 Stazioni di rifornimento con idrogeno liquido

In sostanza, come mostrato dalla Figura 38, una stazione di rifornimento basata su LH<sub>2</sub> è composta da:

- un serbatoio di LH<sub>2</sub> (circa 20 m<sup>3</sup> 1000 kg-H<sub>2</sub>) con pressione massima di esercizio di 10,3 bar (*low pressure storage*),
- una linea di processo coibentata dal fondo del serbatoio alla pompa LH<sub>2</sub> (*HP cryo-pump*) che trasporta l'LH<sub>2</sub> dal serbatoio di stoccaggio ad un vaporizzatore (VAP); questo dispositivo permette di pompare LH<sub>2</sub> 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).

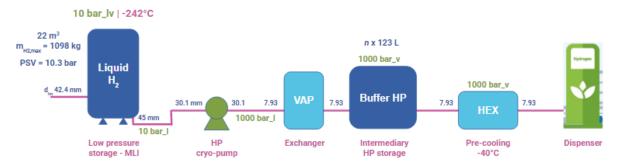


Figura 38. Schema semplificato di una stazione di rifornimento con stoccaggio di idrogeno liquido. Nota - *Intermediary HP storage*: contenimento intermedio; *pre-cooling*: pre-raffreddamento; *dispenser*: erogatore.

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 39).

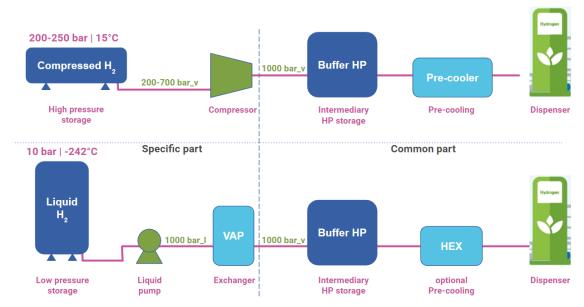


Figura 39. Confronto tra stazioni di rifornimento con stoccaggio di idrogeno gassoso (in alto) e liquido (in basso).

Versione: Giugno 2021 Pagina 53 di 77



L'LH<sub>2</sub> nelle stazioni viene rifornito da autocisterne di LH<sub>2</sub>. Queste generalmente hanno un serbatoio orizzontale da 40 m<sup>3</sup> funzionante tra 1 e 12 bar (inventario: 4 t-H<sub>2</sub>). 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 vaporizzatore per produrre un innalzamento di pressione nel serbatoio dell'autocisterna e consentire il trasferimento dell'idrogeno liquido nello stoccaggio verticale fisso.

La Figura 40 mostra la stazione di rifornimento Linde installata a Oakland (USA).



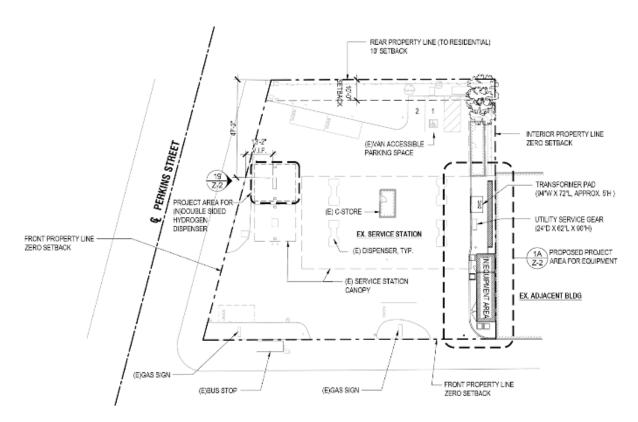
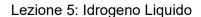


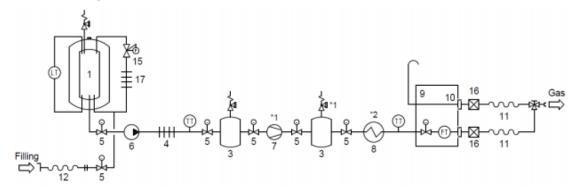
Figura 40. Stazione di rifornimento di Linde con LH<sub>2</sub> ad Oakland. (Fonte: Linde)

Le caratteristiche generiche di sicurezza del processo sono illustrate e riassunte nella Figura 41 di seguito.

Versione: Giugno 2021 Pagina **54** di **77** 







<ol> <li>unità di stoccaggio dell'idrogeno liquido</li> </ol>	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	<ol><li>valvola di sicurezza</li></ol>	17. evaporatore per l'accumulo di pressione	
4. evaporatore	<ol> <li>tubo per la consegna</li> </ol>		
5. sistema di arresto d'emergenza	12. tubo di scarico	LT sensore di livello	
6. pompa	13. riempimento	FT sensore del flusso	
7. compressore	14. purificatore	TT sensore di temperatura	

Figura 41. Flusso di processo di una stazione di rifornimento basata su LH<sub>2</sub>.

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 LH<sub>2</sub> sono quasi le stesse di una stazione di rifornimento di gas (vedi Tabella 6).

Tabella 6. 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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> e il dispenser	Limitare l'inventario di H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> -aria nel caso di rilascio accidentale
Ventilazione forzata	Container per alcuni modelli	Evitare il raggiungimento dei limiti di infiammabilità per le miscele H <sub>2</sub> -aria nel caso di rilascio accidentale se la ventilazione

Versione: Giugno 2021 Pagina 55 di 77



		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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> in caso di emergenza
Lastra di cemento conduttiva (messa a terra)	Dispenser	Prevenire scintille causate dall'elettricità statica durante il rifornimento

Versione: Giugno 2021 Pagina **56** di **77** 



La Tabella 7 fornisce una panoramica delle informazioni disponibili sulle normative per le stazioni di rifornimento di idrogeno liquido.

Tabella 7. Panoramica delle normative sulle stazioni di rifornimento di idrogeno liquido.

Nazione	Stato	Distanza del perimetro
USA	Permesso dato dai Fire Marshals NFPA55 "raccomandato"	Perimetro del lotto ⇒ 15 m Edifici ⇒ 23 m
Francia	Stoccaggio > 1 t (Europa 5 t) ⇒ autorizzazione data dalla Prefettura	$LH2 \Rightarrow 20 \text{ m}$ Dispenser (60-120 g.s <sup>-1</sup> ) $\Rightarrow$ 10 m
Germania	Nessuna normativa specifica per LH <sub>2</sub> se < 5 t (Low Seveso)	$LH_2 \Rightarrow 5 \text{ m}$ $Dispenser \Rightarrow 2 \text{ m}$
Giappone	Normativa specifica per LH <sub>2</sub>	$LH_2 \Rightarrow 10 \text{ m}$ $Dispenser \Rightarrow 8 \text{ m}$
Cina	Ristretta all'uso militare fino al 2018	In fase di sviluppo

Considerando le normative, appare chiaramente una mancanza di armonizzazione tra le nazioni sia sui processi che sulle misure (es. autorizzazione necessaria, solo raccomandazioni o nessuna specifica; non le stesse distanze di sicurezza quando definite, ecc.).

#### 7.4 Sistemi ad idrogeno liquido per la mobilità

#### 7.4.1 Autovetture

La casa automobilistica tedesca BMW iniziò già nel 1978 la sua ricerca sulle auto a idrogeno con un prototipo di motore a combustione interna (ICE). C'erano state soluzioni di stoccaggio dell'idrogeno liquido dimostrate dalla BMW, compresi i test di sicurezza in condizioni accidentali. L'ultima generazione di auto H<sub>2</sub> è la BMW Hydrogen 7 (base: BMW 760iL) del 2006, la prima auto H<sub>2</sub> per la quale è stato applicato un processo di sviluppo in serie (Figura 42).

Versione: Giugno 2021 Pagina 57 di 77



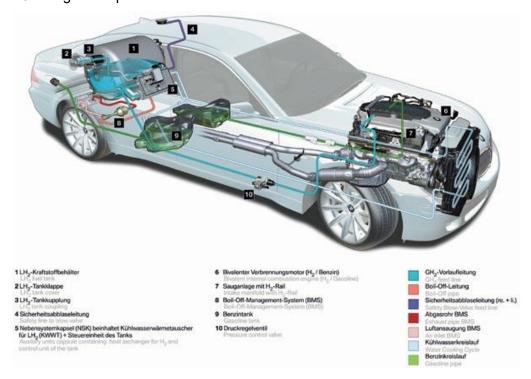


Figura 42. BMW serie 7 con serbatoio di accumulo LH<sub>2</sub> e motore a combustione interna a doppia alimentazione (H<sub>2</sub> e benzina) (per gentile concessione di BMW CleanEnergy).

La BMW Hydrogen 7 è dotata di un serbatoio LH<sub>2</sub> da 8 kg per un'autonomia di circa 200 km e un consumo medio di carburante H<sub>2</sub> di 3,6 kg per 100 km. Pur offrendo alcuni vantaggi come la bassa pressione e le alte densità, il boil-off rappresenta un problema non indifferente.

Gli attuali concetti di stoccaggio del carburante per i veicoli a idrogeno includono sia lo stoccaggio gassoso ad alta pressione che lo stoccaggio di liquido criogenico, che richiede un'infrastruttura adeguata che includa dispositivi di rifornimento per entrambe le modalità. Nel 2004, i distributori di GH<sub>2</sub> e LH<sub>2</sub> sono stati completamente integrati in una stazione di servizio convenzionale a Berlino (Figura 43) utilizzata da 17 veicoli a H<sub>2</sub> (a maggio 2007), ma con una capacità totale di 100 veicoli al giorno. Mentre l'H<sub>2</sub> gassoso viene generato in loco mediante elettrolisi, l'H<sub>2</sub> liquido viene fornito da un'autocisterna. Questa stazione di rifornimento di H<sub>2</sub> è gestita dal CEP, un progetto quinquennale di partner pubblici e privati per dimostrare la produzione, lo stoccaggio e la distribuzione di H<sub>2</sub> e il funzionamento, il rifornimento e la manutenzione dei veicoli H<sub>2</sub>.

Versione: Giugno 2021 Pagina 58 di 77



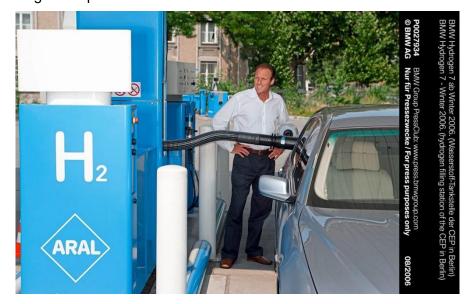


Figura 43. Stazione di rifornimento per GH<sub>2</sub> e LH<sub>2</sub> a Berlino (Courtesia del BMW Group).

Un sistema di alimentazione ad idrogeno liquido ha il vantaggio di essere in grado di erogare l'H<sub>2</sub> sia come liquido che come gas ad alta pressione, evitando lo stoccaggio di GH<sub>2</sub> che richiede spazio. Un solo serbatoio di stoccaggio LH<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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.

La prima stazione pubblica ad offrire idrogeno liquido e gassoso è stata aperta nel 1999 presso l'aeroporto di Monaco di Baviera in Germania ed è stata operativa fino al 2006 (quando è terminato il progetto "ARGEMUC"). L'LH2 consegnato tramite autocisterna riforniva un serbatoio di stoccaggio di 12 m³. Il rifornimento del veicolo è stato effettuato automaticamente da un sistema robotico. Nei primi due anni, ~ 49 m³ di LH2 in oltre 4000 processi di rifornimento sono stati trasferiti nei serbatoi dei veicoli. Una nuova stazione di rifornimento pubblica per LH2 è stata aperta a Monaco di Baviera nel 2007 con il serbatoio di stoccaggio interrato. Questa stazione è una delle tre principalmente dedicate alla flotta della BMW Hydrogen 7.

L'"anello più debole" nelle linee di trasferimento tra il serbatoio dell'auto e l'erogatore, ovvero il luogo con la massima perdita di H<sub>2</sub>, è l'accoppiamento criogenico. Come il serbatoio, deve avere una doppia parete e isolamento sottovuoto. Sono necessarie costruzioni speciali per trasferire il combustibile criogenico e assicurarsi che venga evitato l'ingresso di aria. I giunti odierni funzionano con una paratoia che viene spurgata e purificata con elio per rimuovere tutta l'aria prima che le valvole su entrambe le estremità si aprano contemporaneamente. Il

Versione: Giugno 2021 Pagina **59** di **77** 



rifornimento avviene tramite un tubo coibentato ("dito freddo") all'interno dell'erogatore, che viene spinto pneumaticamente nella linea di riempimento del serbatoio. L'H<sub>2</sub> gassoso viene rimosso dal serbatoio e potrebbe essere, come nel caso della stazione di servizio di Berlino, convogliato in un impianto di celle a combustibile per la produzione di elettricità.

In linea di principio, il problema relativo al boil-off potrebbe essere mitigato con lo stoccaggio di idrogeno criocompresso, tipicamente operato a 50 K e 35 MPa nominali. Un tale sistema potrebbe essere riempito con idrogeno criocompresso, LH<sub>2</sub> o con idrogeno compresso a 35 MPa, e rappresenta una soluzione abbastanza versatile.

Le soluzioni di stoccaggio solido, in particolare gli idruri metallici convenzionali (materiale di stoccaggio a base di Fe e Ti), sono considerate troppo pesanti per veicoli leggeri e automobili. Sebbene gli idruri di metalli leggeri si avvicinino al 7% di prestazioni in peso (sistema di massa di idrogeno / massa del serbatoio), richiedono una gestione termodinamica complessa per il calore generato durante il riempimento e necessario per estrarre l'idrogeno.

#### 7.4.2 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. Dei tre autobus urbani testati nell'ambito del progetto Euro-Quebec nel periodo 1995-1997, due erano basati su ICE che utilizzavano LH2 come carburante. Uno era un autobus MAN con tre serbatoi criogenici ellittici super isolati con un volume geometrico di 200  $\ell$  ciascuno per contenere un totale di 570  $\ell$  di LH2 in una disposizione inferiore che consentiva un'autonomia di crociera di 250 km (Figura 44). A partire dal 1996 l'autobus è stato testato per due anni all'aeroporto di Monaco ed a Erlangen, in Germania, dal 1996. L'altro autobus era del tipo Van Hool dotato di due serbatoi LH2 da 200  $\ell$  montati sul tetto come sistema di alimentazione del carburante. Nell'ambito del progetto UE EUREKA, dal 1995 è stato utilizzato un autobus dimostratore a idrogeno con un serbatoio LH2 da 700  $\ell$  nella parte posteriore dell'autobus per azionare un sistema di alimentazione a celle a combustibile da 78 kW per un'autonomia di crociera di 200 km.



Figura 44. Bus MAN del 1996 alimentato da celle a combustibile con serbatoi LH<sub>2</sub>.

Versione: Giugno 2021 Pagina **60** di **77** 



#### 7.4.3 Autocarri

Il Musashi Institute of Technology come parte della Tokyo City University ha già una lunga storia (dal 1970) nello sviluppo e nel collaudo di veicoli alimentati a idrogeno con motore a combustione interna. Nella Figura 45 è mostrata la nona generazione del 1996, Musashi 9, un camion frigorifero LH<sub>2</sub> in cui l'idrogeno freddo viene utilizzato anche per mantenere fresco il carico [81].

Il primo autocarro a idrogeno al mondo è stato il Musashi-7, modificato per il servizio medio, presentato nel 1986. L'autocarro era dotato di un motore a idrogeno e di un serbatoio da 150  $\ell$  di LH<sub>2</sub>. Una pompa LH<sub>2</sub> ad alta pressione forniva il carburante al motore. La pompa forniva 8 MPa di gas idrogeno ad alta pressione al motore e il carburante veniva iniettato su un innesco a superficie calda nella camera di combustione DI [82].



Figura 45. Autocarro LH<sub>2</sub> Musashi-9 del Musashi Institute of Technology [81].

Per lo stoccaggio di un massimo di 100 kg di idrogeno vengono attualmente studiati l'idrogeno gassoso compresso da 35 a 70 MPa, l'idrogeno criocompresso e l'idrogeno liquido. La soluzione di riferimento è la forma gassosa con un cilindro di Tipo IV da 35 MPa che sono tipicamente integrati dietro la cabina di guida o sopra l'asse posteriore. I criostati LH₂ potrebbero essere situati nelle stesse posizioni in cui viene immagazzinato il carburante diesel convenzionale. È necessario installare due criostati, ciascuno con un volume vuoto di circa 500 ℓ. Per la conversione dell'energia è possibile scegliere celle a combustibile PEM o un ICE H₂ a seconda dell'applicazione effettiva e di ulteriori criteri. In linea di principio le tecnologie possono essere facilmente derivate dall'applicazione bus, dove è disponibile una maggiore esperienza.

Nel giugno 2017 la società di ingegneria ESORO di Zurigo ha ricevuto l'omologazione stradale per il primo veicolo pesante a celle a combustibile al mondo. Ha sviluppato e costruito un autocarro a celle a combustibile nella categoria da 35 tonnellate. Lo stoccaggio a bordo dell'idrogeno gassoso ad alta pressione è realizzato con sette serbatoi su una rastrelliera con una capacità totale di 34,5 kg di idrogeno [83].

Versione: Giugno 2021 Pagina **61** di **77** 



Daimler Trucks ha annunciato nel 2020 lo sviluppo di un autocarro a celle a combustibile, GenH2 (Figura 46), che utilizza lo stoccaggio a bordo di idrogeno liquido. Il mezzo GenH2 è progettato per azionare due stack a combustibile ciascuno composto da 200 celle, per una potenza totale di 300 kW. L'autonomia di crociera dovrebbe essere dell'ordine di 1000 km con un solo riempimento del serbatoio. In collaborazione con Linde, verrà sviluppata la tecnologia di rifornimento di nuova generazione basata sull'idrogeno liquido sottoraffreddato (sLH2). Daimler Truck AG prevede di iniziare le prove dei clienti dell'autocarro GenH2 nel 2023; la produzione in serie potrebbe iniziare nella seconda metà del decennio.



Figura 46. Concetto dell'autocarro FC GenH2 Mercedes con stoccaggio di LH2.

#### 7.4.4 Navi

A seguito dell'iniziativa del 2014 di ridurre sostanzialmente l'inquinamento nella baia di San Francisco sostituendo i traghetti diesel con navi alimentate a idrogeno a emissioni zero, il Sandia National Laboratory ha condotto uno studio sulla fattibilità di un traghetto passeggeri ad alta velocità con cella a combustibile a idrogeno a emissioni zero, chiamato SF-BREEZE [84]. La nave è progettata come traghetto per 150 passeggeri che percorrono quattro rotte di andata e ritorno da 50 miglia nautiche (~93 km) ogni giorno a una velocità massima di 35 nodi (~65 km/h). La Figura 47 mostra uno schema di SF-BREEZE [84]. Per lo stoccaggio a bordo del carburante è stato scelto l'idrogeno liquido per ridurre al minimo il peso e quindi migliorare le prestazioni della nave. Un totale di 1200 kg (o 17 m³) di LH<sub>2</sub> sono stoccati in un unico serbatoio installato sul tetto. L'alimentazione è fornita da 41 rack PEMFC, ciascuno composto da quattro stack FC da 30 kW per un totale di 4,92 MW.

Versione: Giugno 2021 Pagina **62** di **77** 

## **Hy Resp⊗nder**

#### Lezione 5: Idrogeno Liquido

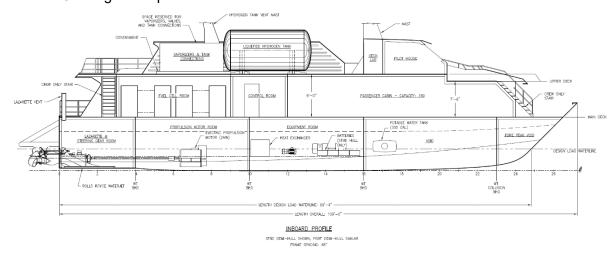


Figura 47. Traghetto passeggeri SF-BREEZE basato su celle a combustibile ad idrogeno [86].

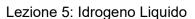
La compagnia di navigazione norvegese Norled ha avviato lo sviluppo di traghetti per auto alimentati a idrogeno considerando due opzioni per lo stoccaggio del carburante come liquido o come gas compresso (Figura 48). Per la versione crio, Linde fornirà sia l'idrogeno liquido che la relativa infrastruttura. L'alimentazione è fornita da due moduli di celle a combustibile da 200 kW. Il serbatoio LH<sub>2</sub> sarà installato sul tetto [85].



Figura 48. Disposizione su ponte del serbatoio di LH<sub>2</sub>, cella a combustibile e albero di sfiato sul traghetto NORLED [85].

A partire dal 2021 il progetto UE HySHIP con 14 partner e guidato dall'operatore marittimo norvegese Wilhelmsen punta allo sviluppo di un prototipo di nave a emissioni zero con propulsione a idrogeno. Si basa sul cosiddetto concetto "Topeka" (Figura 49) previsto per operare tra le basi di approvvigionamento offshore della costa occidentale norvegese. La nave sarà equipaggiata con uno stack di celle a combustibile PEM da 3 MW e supportata da un insieme di batterie da 1 MWh allo scopo di ottimizzare il carico e l'efficienza delle celle a combustibile. Lo stoccaggio a bordo dell'idrogeno sarà un unico serbatoio LH<sub>2</sub> installato sul tetto.

Versione: Giugno 2021 Pagina **63** di **77** 





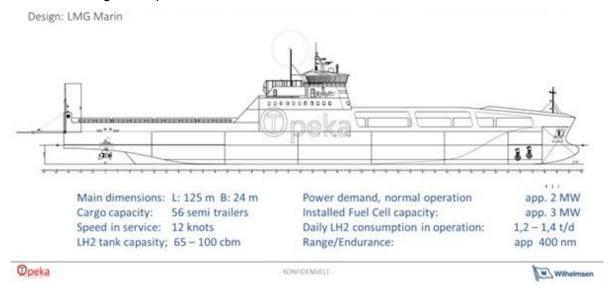


Figura 49. Design del prototipo TOPEKA di nave FC con serbatoio di LH<sub>2</sub> a bordo [86].

#### 7.4.5 Aeromobili

L'idea di utilizzare l'LH<sub>2</sub> come carburante per aerei è stata presa in considerazione sin dall'inizio del XX secolo, sottolineando che l'H<sub>2</sub> aveva un contenuto energetico maggiore rispetto a qualsiasi altro carburante, una maggiore efficienza di volo del carburante, un peso più leggero, meno rumore e un ridotto inquinamento. In termini di sicurezza, l'LH<sub>2</sub> dovrebbe essere più sicuro del cherosene convenzionale a causa delle aree di rischio più piccole e della minore durata dell'incendio.

Il primo test in volo di successo di un velivolo sperimentale a propulsione a idrogeno è stato effettuato negli Stati Uniti. In un velivolo bimotore B-57B, un motore turbojet è stato convertito per funzionare sia con JP-4 che con idrogeno (Figura 50). Il serbatoio in acciaio inossidabile per l'LH<sub>2</sub> sull'estremità dell'ala sinistra era lungo 6,2 m, aveva un volume di 1,7 m<sup>3</sup> e un isolamento in schiuma plastica di 50 mm. Il velivolo doveva partire con il carburante JP-4 convenzionale, passare al carburante H<sub>2</sub> ad un'altitudine di ~ 16.400 m, prima di ripassare al JP-4 e atterrare in normali condizioni operative [87]. A causa della significativa perdita di carburante LH<sub>2</sub> durante il raffreddamento di tutte le linee LH<sub>2</sub>, si è ritenuto saggio eseguire il processo di raffreddamento con elio liquido a terra prima del volo [88]. Il 13 febbraio 1957 ebbe luogo il primo di tre voli riusciti. Il motore ha funzionato con H<sub>2</sub> per circa 20 minuti a una velocità di Mach 0,72 prima che il serbatoio del carburante si svuotasse [87].

Versione: Giugno 2021 Pagina **64** di **77** 



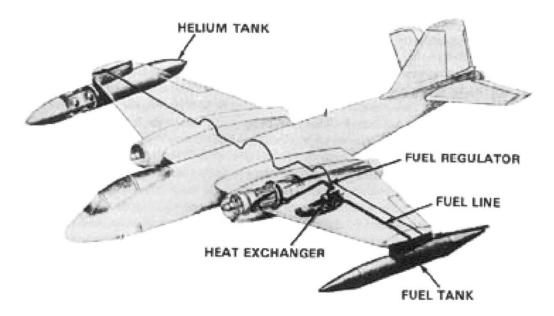


Figura 50. Velivolo doppio-motore B-57B con un motore alimentato da LH<sub>2</sub> in funzione per la prima volta con successo nel 1956 [87]. Nota – componenti in senso orario: serbatoio di elio, regolatore del combustibile, linea del combustibile, serbatoio del combustibile, scambiatore di calore.

Nel 1988, un Grumman Cheetah a quattro posti con un motore a combustione interna alimentato da LH<sub>2</sub> divenne il primo e unico, finora, aeroplano a decollare, navigare e atterrare per mezzo della sola alimentazione a idrogeno [89], sebbene fosse un volo di soli 36 s.

Nello stesso anno, la compagnia russa ANTK-Tupolev ha gestito il "Flying Laboratory" Tu-155 (Figura 51), che è una versione ibrida dell'aereo Tu-154 [90]. Uno dei tre motori ("NK-88"), quello in posizione centrale, poteva essere alimentato sia con idrogeno che con gas naturale stoccato in un serbatoio con capacità di 17,5 m³. Il volo inaugurale del 15 aprile 1988 è durato 21 minuti; esperienza operativa totale con LH<sub>2</sub> accumulata a 10 ore [91].



Figura 51. Tupolev 155 "Flying Laboratory" del 1988 con motore centrale alimentato da LH<sub>2</sub> o LNG [91].

Versione: Giugno 2021 Pagina **65** di **77** 



Di recente, Airbus ha presentato tre concetti per un velivolo "ZEROe" alimentato a idrogeno che utilizza idrogeno liquido per alimentare motori a turbina a gas modificati. Nella Figura 52 è mostrato il concetto di turboelica per voli a corto raggio e un'autonomia di crociera di oltre 1000 miglia nautiche (~1852 km).



Figura 52. Un design dello Zero Emission Airbus [92].

Il 21 settembre 2020, Airbus ha rivelato tre concetti (design del turbofan, design del turboprop e design del "corpo ad ala mista") per il primo aeromobile commerciale a emissioni zero al mondo che potrebbe entrare in servizio entro il 2035. Ciascuno di questi concetti rappresenta un approccio diverso per raggiungere il target di volo a emissioni zero, esplorando vari percorsi tecnologici e configurazioni aerodinamiche al fine di supportare l'ambizione dell'azienda di aprire la strada alla decarbonizzazione dell'intera industria aeronautica (vedi Figura 53).

Tutti questi concetti si basano sull'idrogeno come fonte di energia primaria. Nelle configurazioni turbofan e turboelica, due motori ibridi turbofan a idrogeno forniscono la spinta. Il sistema di stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno liquido si trova dietro la paratia di pressione posteriore. Questa è un'opzione che secondo Airbus offre una promessa eccezionale come carburante pulito per l'aviazione ed è probabile che sia una soluzione per l'industria aerospaziale e molte altre industrie per raggiungere i loro obiettivi di neutralità climatica.

Versione: Giugno 2021 Pagina **66** di **77** 





Figura 53. Concetti di aeromobili Airbus ZEROe: design turbofan, 'blended-wing body' (corpo ad ala mista) e turboprop dall'alto verso il basso.

# 8. 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'LH<sub>2</sub>, 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.

Versione: Giugno 2021 Pagina **67** di **77** 



- *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.

Friedrich et al. [42] hanno misurato i livelli sonori da getti criogenici con e senza accensione (diametro ugello 1 mm, pressione fino a 30 bar, portata massica dell'idrogeno fino a 8 g/s, temperatura 34 - 65 K). Si prega di notare che il livello sonoro dipenderà dalla pressione di erogazione e dalla portata massica. Quattro diversi misuratori del livello sonoro sono stati installati a distanze di 1,23 m, 1,65 m, 2,91 m e 4,55 m dall'ugello di rilascio all'interno di una camera di prova [42]. I livelli sonori in stato stazionario sono illustrati nella Figura 54. "I getti con accensione hanno generato livelli sonori superiori di circa 10 dB (A) rispetto ai getti senza accensione. Sembra esserci un debole aumento del livello sonoro con l'aumento della portata massica dell'idrogeno. La combustione iniziale dell'inventario di idrogeno a seguito dell'accensione provoca le emissioni sonore più elevate" [42].

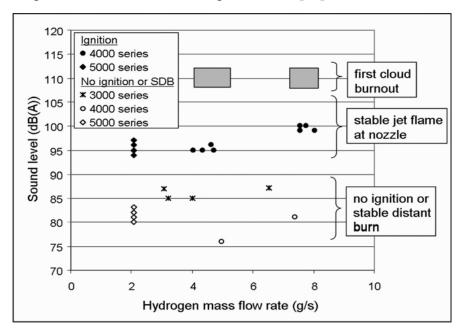


Figura 54. Livelli sonori misurati da getti di idrogeno criogenico stazionari senza e con accensione [42].

I livelli sonori misurati in questo studio ( $\leq$ 112 dB(A)) sono considerati pericolosi solo in caso di esposizioni permanenti o prolungate. Un danno all'orecchio da onde sonore corte diventa possibile per 120 dB(A) e oltre. "Quindi i livelli sonori dei getti di idrogeno criogenico senza o con accensione misurati in questo studio non presentano rischi per la salute, anche alle distanze ravvicinate studiate (1,2 - 4,5 m). Tuttavia, i livelli sonori misurati sono sufficientemente alti da consentire una precoce identificazione e localizzazione di un getto di idrogeno libero o di un jet fire con fonometri" [42].

Versione: Giugno 2021 Pagina **68** di **77** 



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.

### 9. 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.

All'esterno di contenitori o tubi poco isolati le temperature criogeniche possono condensare l'aria con un significativo arricchimento di ossigeno. L'ossigeno solido liquido o congelato favorisce l'accensione e ossida facilmente i materiali che di solito non sono infiammabili.

Le temperature estremamente basse richiedono un'attenta selezione dei materiali. Gli acciai al carbonio convenzionali subiranno una transizione verso la duttilità nulla (NDTT). L'alluminio o gli acciai inossidabili sono in genere materiali strutturali adatti per l'idrogeno criogenico e le connessioni saldate sono preferite alle connessioni a vite. Tuttavia, una fuoriuscita di idrogeno criogenico potrebbe causare anche la condensazione dell'aria e un pericoloso arricchimento di ossigeno. L'idrogeno criogenico che fuoriesce è pesante come l'aria ambiente. Questo sopprime gli effetti di galleggiamento e favorisce la dispersione di miscele infiammabili a livello del suolo.

Le contromisure sono un attento controllo della purezza dell'idrogeno di alimentazione e lo spurgo dei recipienti freddi con elio. Le perdite possono essere rilevate dall'abbassamento della temperatura e identificate visivamente tramite la nebbia formata dalla condensazione dell'umidità ambientale.

Le considerazioni sulla sicurezza sono legate alla separazione delle strutture che contengono LH<sub>2</sub> da strade, edifici o piste, alla ventilazione per aree chiuse, all'impedimento dell'ingresso

Versione: Giugno 2021 Pagina **69** di **77** 



di aria, all'arresto del sistema automatizzato, al confinamento e al controllo di fuoriuscite su larga scala o all'uso di dispositivi elettrici non a scintilla. Numerosi processi di rifornimento di LH<sub>2</sub> aumentano la possibilità di un potenziale accumulo di impurità, N<sub>2</sub> o O<sub>2</sub> solidi, che aumentano il rischio di danni ed esplosioni ai componenti dell'impianto di alimentazione. Il riscaldamento convenzionale per vaporizzare le impurità non è praticabile per i serbatoi di uso frequente.

Entrambi i tipi di analisi partono generalmente dalla definizione di un albero degli eventi che consenta di selezionare e concentrarsi su combinazioni più rappresentative e rischiose. I possibili eventi scatenanti sono quelli che potrebbero interessare i gasdotti (es. eventi esterni, impatti, guasti meccanici o di servizio, ecc.). La galleggiabilità dell'idrogeno è stata presa in considerazione dagli analisti per essere precisi nel prevedere il comportamento di una perdita di gas nell'atmosfera e la direzione e la velocità del vento sono qui particolarmente influenti. L'ampio range di infiammabilità non opera a favore della sicurezza ma la galleggiabilità diminuisce la possibilità di formazione di nubi a basse altezze (dove i recettori umani sono più vicini). Nel caso in cui si producano grandi nubi, queste possono incendiarsi e causare esplosioni. Un'altra possibilità è la formazione di jet fires dovuti a perdite dalle tubazioni in pressione con un'accensione non troppo ritardata. La distanza di sicurezza per i recettori, sia umani che strutturali, dipende da molti fattori.

Come nella consueta pratica di prevenzione dei rischi, possono essere inserite barriere artificiali per diminuire le distanze di sicurezza dal possibile punto di rilascio al recettore. Nel caso dell'idrogeno sono state studiate e proposte barriere che variano in dimensione, altezza e inclinazione. Ad esempio, NFPA 55 [93] propone una barriera inclinata di 60° per proteggere dai jet fire originati dai depositi. In Royle e Willoughby [41] queste barriere sono state testate contro quelle verticali e hanno mostrato una risposta mista, essendo più adatte a proteggere l'area della perdita dalla sovrapressione e dal flusso di calore ma meno efficienti per proteggere l'area dietro la barriera dal flusso di calore. Una barriera verticale si è rivelata più efficiente nel proteggere i recettori dietro di essa.

Va notato che i contenuti di questa lezione sono estratti dal report D6.1 "Handbook of Hydrogen safety: Chapter on LH2 safety" [94]. Nell'ambito del progetto PRESLHY un intero documento - D6.2 "Guidelines for safe design and operation of LH2 infrastructure" - è stato dedicato agli aspetti della sicurezza dell'LH2.

### **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.

Versione: Giugno 2021 Pagina 70 di 77

# Hy Resp@nder

#### Lezione 5: Idrogeno Liquido

- 3. Klier J., et al, A new cryogenic high-pressure H<sub>2</sub> test area: First results. Proc 12<sup>th</sup> IIR Int Conf, Dresden (2012).
- 4. Edeskuty F.J., Stewart W.F., Safety in the handling of cryogenic fluids. The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, New York (1996).
- 5. Bonhoeffer, K.F., Harteck, P. Experimente über Para- und Orthowasserstoff. Naturwissenschaften 17, 182 (1929).
- 6. Karlsson E., Catalytic ortho- to parahydrogen conversion in liquid hydrogen. (2017). Available at <a href="https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1">https://www.semanticscholar.org/paper/Catalytic-ortho-to-parahydrogen-conversion-in-Karlsson/d90cd059e742fe7ea68bb86130ce6b770ec496d1</a> [access on 04.04.2021]
- 7. Astbury G.R., Hawksworth S.J., Spontaneous ignition of hydrogen leaks: A review of postulated mechanisms. 1<sup>st</sup> Int Conf Hydrogen Safety (ICHS-1), Pisa (2005).
- 8. Zabetakis M.G., Safety with cryogenic fluids. Plenum Press, New York (1967).
- 9. Eichert H., et al. Gefährdungspotential bei einem verstärkten Wasserstoffeinsatz. Study for the Büro für Technikfolgenabschätzung des Deutschen Bundestags, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart (1992).
- 10. Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan T., Effect of temperature on laminar flame velocity for hydrogen-air mixtures at reduced pressures. Proc. 5<sup>th</sup> Int Conf Hydrogen Safety (ICHS-5), Brussels (2013), paper 231.
- 11. Proust C., INERIS research performed within PRESLHY. Presentation at the 13<sup>th</sup> Int Symp Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Braunschweig (2020).
- 12. 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]
- 13. 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.
- 14. Hardee H.C., Lee D.O., Thermal hazard from propane fireballs. Transportation Planning and Technology 2 (1973) 121–128.
- 15. 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).
- 16. 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.

Versione: Giugno 2021 Pagina 71 di 77

# **Hy Resp⊗nder**

#### Lezione 5: Idrogeno Liquido

- 17. Ustolin F., Paltrinieri N., Hydrogen fireball consequence analysis. Chemical Engineering Transactions 82 (2020) 211–216.
- 18. Ustolin F., Paltrinieri N., Landucci G., An innovative and comprehensive approach for the consequence analysis of liquid hydrogen vessel explosions. J Loss Prevention in the Process Industries 68 (2020) 104323.
- 19. Pehr K., Aspects of safety and acceptance of LH<sub>2</sub> tank systems in passenger cars. Int J Hydrogen Energy 21(5) (1996) 387–395.
- 20. Kobayashi H., et al., Experiment of cryo-compressed (90-MPa) hydrogen leakage diffusion. Int J Hydrogen Energy 43(37) (2018) 17928–17937.
- 21. Molkov V., Makarov V., Bragin M.V., Physics and modelling of underexpanded jets and hydrogen dispersion in atmosphere. Physics of Extreme States of Matter (2009) 146–149.
- 22. Hecht E.S., Panda P.P., Mixing and warming of cryogenic hydrogen releases. Int J Hydrogen Energy 44(17) (2019) 8960–8970.
- 23. Simoneau R., Hendricks R., Two-phase choked flow of cryogenic fluids in converging-diverging nozzles. NASA Tech. Rep. Pap. 1484 (1979).
- 24. Travis J.R., Piccioni Koch D., Breitung W., A homogeneous non-equilibrium two-phase critical flow model. Int J Hydrogen Energy 37(22) (2012) 17373–17379.
- 25. Venetsanos A.G., Homogeneous non-equilibrium two-phase choked flow modeling. Int J Hydrogen Energy 43(50) (2018) 22715–22726.
- 26. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W., Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. J Physical and Chemical Reference Data 38 (2009) 721.
- 27. Venetsanos A.G., Bartzis J.G., CFD modeling of large-scale LH<sub>2</sub> spills in open environment. Int J Hydrogen Energy 32(13) (2007) 2171–2177.
- 28. Venetsanos A.G., Giannissi S.G., Release and dispersion modeling of cryogenic underexpanded hydrogen jets. Int J Hydrogen Energy 42(11) (2017) 7672–7682.
- 29. Friedrich A., et al., Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets. Int J Hydrogen Energy 37(22) (2012) 17589–17598.
- 30. Lachance J., Tchouvelev A., Engebo A., Development of uniform harm criteria for use in quantitative risk analysis of the hydrogen infrastructure. Int J Hydrogen Energy 36(3) (2011) 2381–2388.
- 31. Panda P.P., Hecht E.S., Ignition and flame characteristics of cryogenic hydrogen releases. Int J Hydrogen Energy 42(1) (2017) 775–785.

Versione: Giugno 2021 Pagina 72 di 77

## **Hy** Resp@nder

#### Lezione 5: Idrogeno Liquido

- 32. Saffers J.B., Molkov V.V., Towards hydrogen safety engineering for reacting and non-reacting hydrogen releases. J Loss Prevention in the Process Industries 26(29 (2013) 344–350.
- 33. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Cryogenic hydrogen jets: Flammable envelope size and hazard distances for jet fire. Proc. 8<sup>th</sup> Int Conf on Hydrogen Safety (ICHS2019), Adelaide, Australia (2019) paper 191.
- 34. Cirrone D., Makarov D., Molkov V., Thermal radiation from cryogenic hydrogen jet fires. Int J Hydrogen Energy 44(17) (2019) 8874–8885.
- 35. Breitung W., et al., Experimental and theoretical investigations of sonic hydrogen discharge and jet flames from small breaks. Final Report for project ICEFUEL, Karlsruhe Institute of Technology (2009).
- 36. Hankinson G and Lowesmith B J (2012) A consideration of methods of determining the radiative characteristics of jet fires. Combust Flame 159:1165–1177.
- 37. Ekoto I.W., et al., Updated jet flame radiation modeling with buoyancy corrections. Int J Hydrogen Energy 39(35) (2014) 20570–20577.
- 38. Molina A., Schefer R.W., Houf W.G., Radiative fraction and optical thickness in large-scale hydrogen-jet fires. Proc Combustion Institute 31(2) (2007) 2565–2572.
- 39. Takeno K., et al., Dispersion and explosion field tests for 40 MPa pressurized hydrogen. Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 2144–2153.
- 40. Grune J., Sempert K., Kuznetsov M., Jordan T., Experimental study of ignited unsteady hydrogen releases from a high pressure reservoir. Int J Hydrogen Energy 39(11) (2013) 6176–6183.
- 41. Royle M., Willoughby D.B., Consequences of catastrophic releases of ignited and unignited hydrogen jet releases. Int J Hydrogen Energy 36(3) (2010) 2688–2692.
- 42. Friedrich, A. et al. (2012). Ignition and heat radiation of cryogenic hydrogen jets. International Journal of Hydrogen Energy. Vol.31, pp.17589-17598.
- 43. Brennan S., Molkov V., Safety assessment of unignited hydrogen discharge from onboard storage in garages with low levels of natural ventilation. Int J Hydrogen Energy 38(19) (2013) 8159–8166.
- 44. Brennan S., Molkov V., Pressure peaking phenomenon for indoor hydrogen releases. Int J Hydrogen Energy 43(39) (2018) 18530–18541.
- 45. Makarov D., Shentsov V., Kuznetsov M., Molkov V., Pressure peaking phenomenon: Model validation against unignited release and jet fire experiments. Int J Hydrogen Energy 43(19) (2018) 9454–9469.

Versione: Giugno 2021 Pagina 73 di 77

# **Hy Responder**

#### Lezione 5: Idrogeno Liquido

- 46. Lach A.W., Gaathaug A.V., Vaagsaether K., Pressure peaking phenomena: Unignited hydrogen releases in confined spaces Large-scale experiments. Int J Hydrogen Energy 45(56) (2020) 32702–32712.
- 47. Lach A.W., Gaathaug A.V., Large scale experiments and model validation of Pressure Peaking Phenomena-ignited hydrogen releases. Int J Hydrogen Energy 46(11) (2021) 8317–8328.
- 48. Hussein H.G., Brennan S., Shentsov V., Makarov D., Molkov V., Numerical validation of pressure peaking from an ignited hydrogen release in a laboratory-scale enclosure and application to a garage scenario. Int J Hydrogen Energy 43(37) (2018) 17954–17968.
- 49. Brennan S., Hussein H.G., Makarov D., Shentsov V., Molkov V., Pressure effects of an ignited release from onboard storage in a garage with a single vent. Int J Hydrogen Energy 44(17) (2019) 8927–8934.
- 50. Babrauskas V., Estimating large pool fire burning rates. Fire Technology, 19 (1983) 251-261.
- 51. Rew P.J., Hulbert W.G., Development of pool fire thermal radiation model. HSE Contractor Report WSA/RSU8000/018, UK (1995).
- 52. Luketa-Hanlin A., A review of large-scale LNG spills: Experiments and modeling. J Hazardous Materials 132(2–3) (2006) 119–140.
- 53. Hall J.E., Hooker P., Willoughby D. Ignited releases of liquid hydrogen: Safety considerations of thermal and overpressure effects. Int J Hydrogen Energy 39 (2014) 20547–20553.
- 54. Cassut L.H., et al., A study of the hazards in the storage and handling of liquid hydrogen. Advances in Cryogenic Engineering 5 (1960) 55–61.
- 55. ADL. Final report on an investigation of hazards associated with the storage and handling of liquid hydrogen. Report C-61092, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA (1960).
- 56. Zabetakis M.G., et al., Explosion hazards of liquid hydrogen. Advances in Cryogenic Engineering 6 (1961) 185–194.
- 57. Witcofski R.D., Chirivella J.E., Experimental and analytical analyses of the mechanisms govering the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills. Int J Hydrogen Energy 9(5) (1984) 425–435.
- 58. Urano Y., et al. Hazards of burning liquefied hydrogen. Part 1: Flame of stable burning. Part 2: Flame of abnormal burning. National Chemical Laboratory for Industry 81 (1986) 143–157 (In Japanese).
- 59. Verfondern K., Dienhart B., Experimental and theoretical investigation of liquid hydrogen pool spreading and vaporization. Int J Hydrogen Energy 22(7) (1997) 649–660.

Versione: Giugno 2021 Pagina 74 di 77



- 60. Dorofeev S.B., Kuznetsov M.S., Alekseev V.I., Efimenko A.A., Breitung W., Evaluation of limits for effective flame acceleration in hydrogen mixtures. J Loss Prevention in the Process Industries 14(6) (2001) 583–589.
- 61. Dorofeev S.B., Sidorov V.P., Kuznetsov M.S., Matsukov I.D., Alekseev V.I., Effect of scale on the onset of detonations. Shock Waves 10 (2000) 137–149.
- 62. Asadnia, Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. Applied Energy 212 (2018) 57–83.
- 63. Funke T., Development of large scale hydrogen liquefaction. Presentation at the Hydrogen Liquefaction & Storage Symp, Perth (2019).
- 64. Decker L., Latest global trend in liquid hydrogen production. Presentation at the HYPER Closing Seminar, Brussels (2019).
- 65. 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.
- 66. Royle, M and Willoughby, D (2012). Releases of unignited liquid hydrogen. HSL Report XS/11/70. Available from HSL: Buxton.
- 67. Decker L., Liquid hydrogen distribution technology. Presentation at the HYPER Closing Seminar, Brussels (2019).
- 68. Krieg D., Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. Series Energy&Environment Vol 144, Research Center Jülich (2012).
- 69. Zittel W., Wurster R., Bölkow L., Hydrogen in the energy sector. TÜV SÜD Industrie Service GmbH (1996). Available at <a href="http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energiew-eng.html">http://www.hyweb.de/Knowledge/w-i-energiew-eng.html</a>}.(BibTeX) [access 04.04.2021]
- 70. Mei R.W., Klausner J., Project title: Chill down processes of hydrogen transport pipelines. Report NASA/CR-2006-214091, National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2006).
- 71. Markowz G., Dylla A., Elliger T., icefuel® An infrastructure system for cryogenic hydrogen storage, distribution and decentral use. Proc 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference (WHEC-18), Essen, Report Energy & Environment, Vol. 78-1, Research Center Jülich (2010).
- 72. Peschka W. Liquid hydrogen: Fuel of the future. Springer-Verlag Wien New York (1992).

Versione: Giugno 2021 Pagina 75 di 77



- 73. Oyama S., Kamiya S., Harada E., Inoue K., Nishimura M., CO<sub>2</sub>-free hydrogen supply chain project and risk assessment for the safety design. Proc. 5<sup>th</sup> Int Conf on Hydrogen Safety (ICHS-5), Hamburg (2013) paper 171.
- 74. KHI, World's first liquefied hydrogen carrier SUISO FRONTIER launches building an international hydrogen energy supply chain aimed at carbon-free society (2019). Available at <a href="https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211\_3487">https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211\_3487</a> [access on 04.04.2021]
- 75. KHI, Kawasaki completes installation of liquefied hydrogen storage tank for marine transport applications on world's first liquefied hydrogen carrier. (2020). Available at <a href="https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20200309\_3090">https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20200309\_3090</a> [access on 04.04.2021]
- 76. KHI, Kawasaki completes world's first liquefied hydrogen receiving terminal Kobe LH<sub>2</sub> terminal (Hytouch Kobe). (2020). Available at <a href="https://global.kawasaki.com/en/corp/news/odetail/?f=20201203\_2378">https://global.kawasaki.com/en/corp/news/odetail/?f=20201203\_2378</a> [access on 04.04.2021]
- 77. Giacomazzi G., Gretz G., Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Project (EQHHPP): A challenge to cryogenic technology. Cryogenics 33 (1993) 767–771.
- 78. Petersen U., et al., Design and safety considerations for large-scale sea-borne hydrogen transport. Int J Hydrogen Energy 19 (1994) 597–604.
- 79. Hudders R.S., Dorf C.J., Holcombe A.H., Railway tank car for transcontinental shipment of liquefied hydrogen. In: Timmerhaus K.D. (ed), Advances in Cryogenic Engineering 8 (1963) 461–466.
- 80. CRRCGC, T85 Type Liquefied Hydrogen Tank Car. (2016). Available at <a href="https://www.crrcgc.cc/xaen/g11117/s21282/t271695.aspx">https://www.crrcgc.cc/xaen/g11117/s21282/t271695.aspx</a> [access on 04.04.2021]
- 81. Yamane K., et al., Some performance of engine and cooling system of LH<sub>2</sub> refrigerator van Musashi-9. Int J Hydrogen Energy 21(9) (1996) 807–811.
- 82. Takiguchi M., Furuhama S., Suzuki T., Tsujita M., Combustion improvement of liquid hydrogen fueled engine for medium-duty trucks. Proc. 4<sup>th</sup> Int Pacific Conf Automotive Engineering, Melbourne (1987).
- 83. FCB, Fuel Cells Bulletin 2016(12) 14–15.
- 84. Pratt J.W., Klebanoff L.E., Feasibility of the SF-BREEZE: a Zero-Emission, Hydrogen Fuel Cell, High-Speed Passenger Ferry. Report SAND2016-9719, Sandia National Laboratory, Livermore CA (2016).
- 85. NORLED, World's first ship driven by LH<sub>2</sub>. Presentation at GCE Ocean Technology workshop, Floro, Norway (2019). Available at https://www.gceocean.no/media/2683/norled.pdf [access on 04.04.2021].

Versione: Giugno 2021 Pagina 76 di 77



- 86. Turner J., HySHIP: inside Europe's flagship hydrogen ship demonstrator project. (2020). Available at <a href="https://www.ship-technology.com/features/hydrogen-vessel/">https://www.ship-technology.com/features/hydrogen-vessel/</a> [access on 04.04.2021].
- 87. Sloop J.L., Liquid hydrogen as a propulsion fuel, 1945-1959. NASA History Office. Report NASA SP-4404. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (1978).
- 88. Dawson V.P., Bowles M.D., Taming liquid hydrogen: The Centaur upper stage rocket 1958-2002. The NASA History Series, Report NASA SP-2004-4230. National Aeronautics and Space Administration, Washington DC (2004).
- 89. Peschka W. Liquid hydrogen: Fuel of the future. Springer-Verlag Wien New York (1992).
- 90. DASA. CRYOPLANE Deutsch-Russisches Gemeinschaftsprojekt zum Einsatz kryogener Treibstoffe in der zivilen Luftfahrt Realisierbarkeitsstudie 1990/91/92. Report, Deutsche Aerospace Airbus GmbH, Hamburg (1992).
- 91. Tupolev. Development of cryogenic fuel aircraft. (2008). Available at <a href="http://www.tupolev.ru/English/Show.asp?">http://www.tupolev.ru/English/Show.asp?</a> SectionID=82 [access on 04.04.2021]
- 92. Airbus, Airbus reveals new zero-emission concept aircraft. (2020). Available at <a href="https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2020/09/airbus-reveals-new-zeroemission-concept-aircraft.html">https://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2020/09/airbus-reveals-new-zeroemission-concept-aircraft.html</a> [access on 04.04.2021]
- 93. NFPA News. 9 (2005) 1-3.
- 94. Deliverable 6.1 Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH<sub>2</sub> safety. Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLHY). <a href="https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/04/D39\_2021-01-PRESLHY\_ChapterLH2-v3.pdf">https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/04/D39\_2021-01-PRESLHY\_ChapterLH2-v3.pdf</a> [access on 10.05.2021].

Versione: Giugno 2021 Pagina 77 di 77