

"Sicurezza e tutela ambientale nel processo di produzione dell'idrogeno come vettore energetico:

analisi delle problematiche connesse allo stoccaggio e al trasporto e aspetti di sicurezza legati all'utilizzo dei recipienti con idruri metallici".



Dott. Ing. Egidio Di Ponzio (1)
Dott. Antonello Alvino (2)

(1) INAIL - UOT Taranto

(2) INAIL - DIT Lab III



CONTESTO

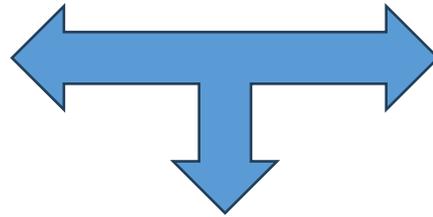
✓ Osservatorio Regionale sull'Idrogeno (DGR 658 /2022)

«...la transizione energetica richiede altresì un *cambiamento di paradigma e l'adozione di approcci innovativi che svolgano un ruolo chiave nella gestione della sicurezza*, intesa sia in ambito antincendio che nei luoghi di lavoro, per definire una valutazione dei rischi personalizzata e soluzioni innovative...»

LE ATTIVITA' OGGETTO DI STUDIO DA PARTE DI INAIL PUGLIA UOT TARANTO
Piano di ricerca 2022-2027 LAB. V E LAB III

#H2Puglia2030

LA STRATEGIA REGIONALE
PER L'IDROGENO



IL NOSTRO IMPEGNO

ALLA LUCE DELLE RISULTANZE ISTRUTTORIE, SI PROPONE ALLA GIUNTA REGIONALE:

- di integrare la Governance della Strategia Regionale dell'Idrogeno, giusta D.g.r. n. 1799/2022, con individuazione di due invitati permanenti ai lavori dell'Osservatorio Regionale dell'idrogeno, così distribuiti:
 - ✓ 1 rappresentante della Direzione Regionale dei Vigili del Fuoco;
 - ✓ 1 rappresentante della Direzione Regionale dell'Istituto nazionale per l'Assicurazione contro gli Infortuni sul Lavoro.



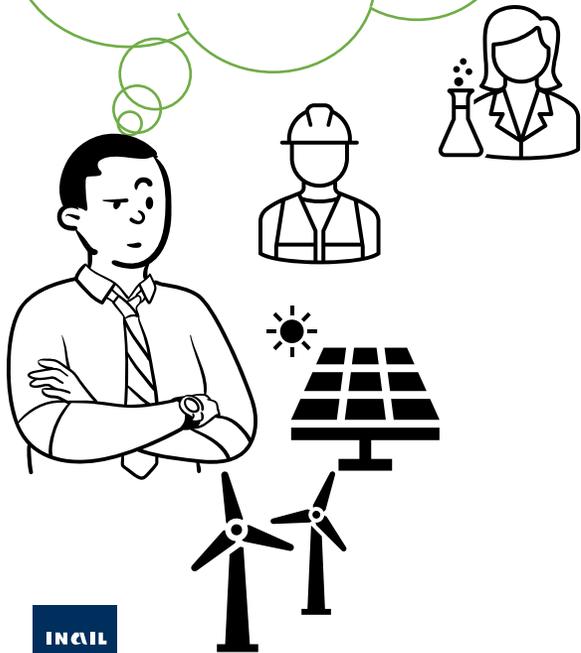
DGR n. 811 del 12/06/2023

Le riflessioni alla base della candidatura della linea di ricerca affidata al coordinamento della sede di Taranto

Avviare collaborazioni con soggetti istituzionali pubblici/privati che sviluppano e/o coordinano progetti per realizzazione di impianti di produzione e stoccaggio di idrogeno.

Sviluppare competenze su processi di produzione e utilizzo dell'idrogeno, in particolare per:

- Materiali e principali nuove forme di danno che possano attaccare tali materiali durante l'esercizio.
- Caratterizzazione microstrutturale a tempo zero e durante la vita in servizio.
- Prove meccaniche e tecnologiche
- Rischi e sicurezza, verifiche in esercizio degli impianti di produzione, stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno.
- Diffusione delle soluzioni tecnologiche



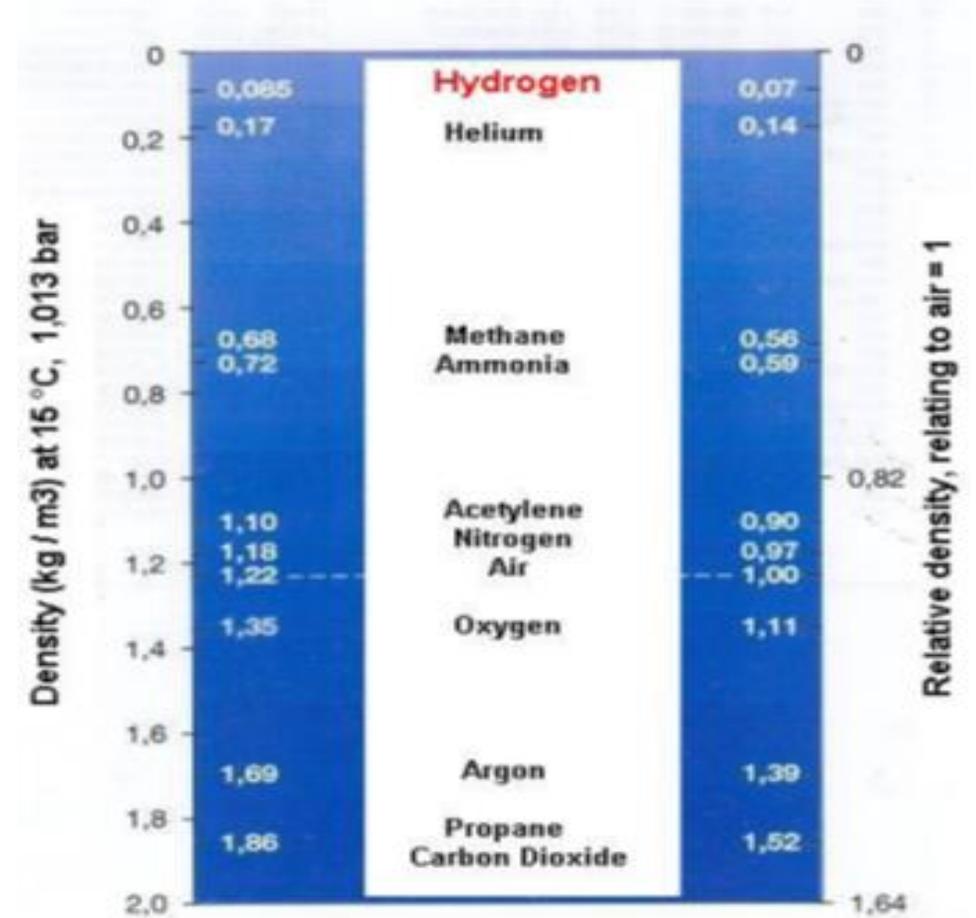
ALCUNI OUTPUT ATTESI

- *fascicoli tecnici di revisione dello stato dell'arte relativi alla tecnologia di produzione di idrogeno green (processi, materiali, certificazione di prodotto, controllo di funzionamento);*
- *schede tecniche con modelli di aree di rischio associabili ai rilasci di H_2 da recipienti e impianti che saranno immessi sul mercato integrati e/o realizzati sul luogo di utilizzo;*
- *tecnologie di stoccaggio in sicurezza, per pressioni e quantità di prodotto significative, sulla base dell'impiego e della collocazione territoriale.*

TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO: CONSIDERAZIONI PRELIMINARI

L'idrogeno può essere immagazzinato e trasportato fisicamente sia come gas che come liquido: il primo richiede tipicamente serbatoi ad alta pressione (>200 bar), l'altro richiede temperature criogeniche, a causa del basso punto di ebollizione a pressione ambiente di $-252,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Entrambe le soluzioni sono caratterizzate, allo stato dell'arte, da requisiti di grandi volumi, elevate penalizzazioni energetiche, elevati costi di investimento e problemi di sicurezza.

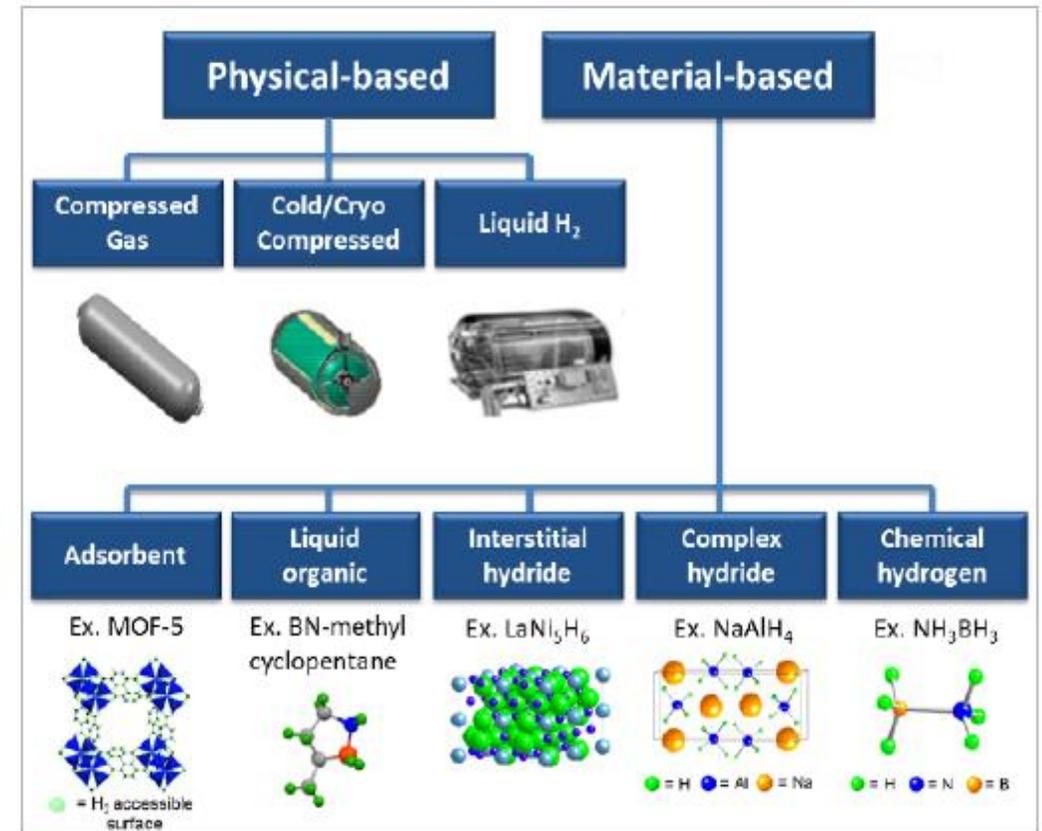


TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO: CONSIDERAZIONI PRELIMINARI

Lo stoccaggio di idrogeno avrà un ruolo fondamentale nella futura economia della transizione energetica, in tutti i suoi ambiti applicativi.

Per una massima densità energetica...

l'idrogeno dovrebbe essere immagazzinato a pressioni spinte fino a 1000 bar, per poter essere contenuto in attrezzature a di dimensioni contenute e garantire un'autonomia adeguata ai processi di impiego.

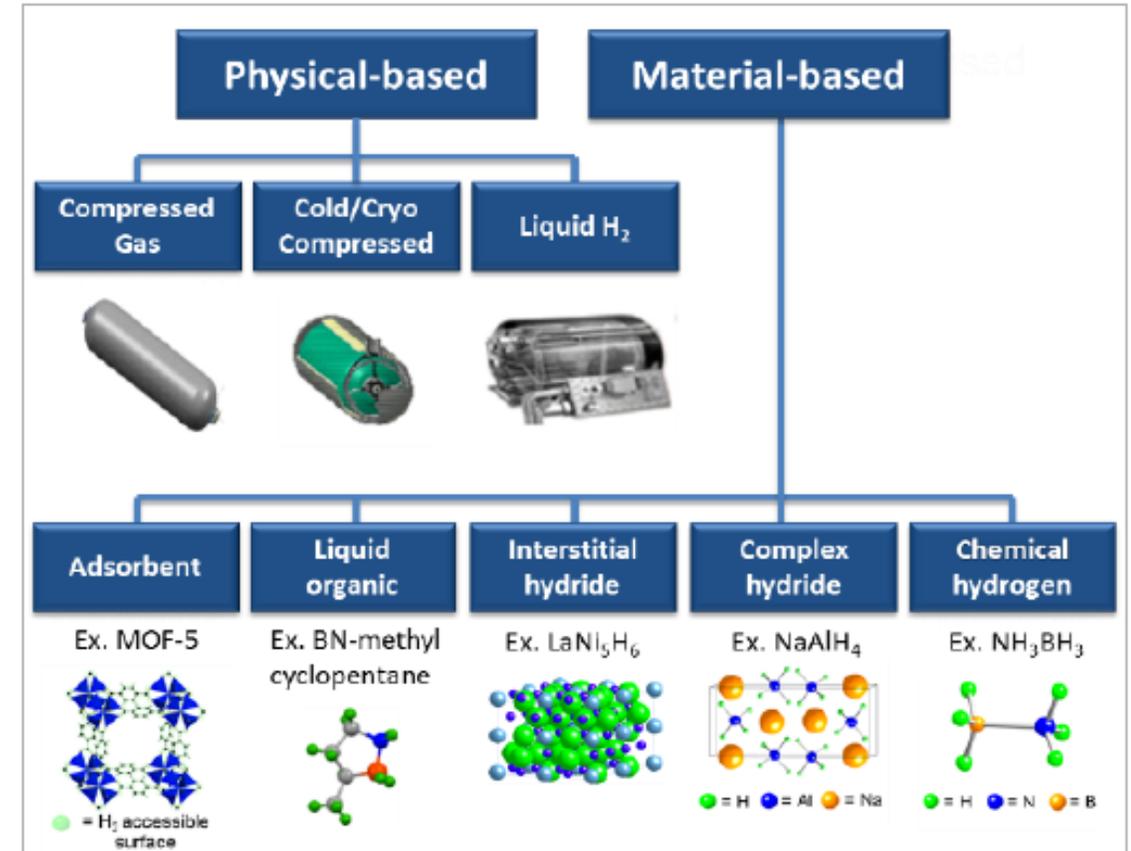


TARGETS Department of Energy USA 2015:
5,5% densità gravimetrica (D_{g,H2})

TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO: CONSIDERAZIONI PRELIMINARI

Quindi gli svantaggi principali della sola compressione del H_2 sono:

- il grande volume fisico richiesto
- le penalità energetiche associate alla compressione del gas a pressioni molto elevate
- l'infragilimento del materiale del recipiente, durante i numerosi cicli di carica/scarica
- i problemi di sicurezza in caso di fughe e/o rottura.





Riflessioni:

Ricerca e promuovere soluzioni di stoccaggio a pressioni più contenute di quelle ipotizzate inizialmente (700÷1000 bar) e già impiegate (vedi impianto a Bolzano) è uno degli obiettivi più condivisi nella ricerca applicata della comunità scientifica.

Quali vantaggi sono offerti dalle nuove tecnologie che permettono la riduzione del rischio pressione?

OPPORTUNITA' TECNOLOGIA DI ACCUMULO CON IDRURI METALLICI:

1. Permette di contenere i pericoli legati alla pressione, e ai suoi noti effetti di EMBRITTLEMENT nella struttura metallica di contenimento.
2. Può rendere più agevoli i percorsi autorizzativi e la collocazione territoriale degli impianti, per una transizione energetica efficace.

NOTA:

sono richieste alte competenze nella previsione e gestione dei rischi connessi con l'impiego della relativa tecnologia durante l'esercizio, soprattutto in previsione di una sua diffusione su larga scala.

TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI

Nei sistemi di idruro metallico, l'idrogeno viene immagazzinato grazie a:

- ✓ Reazioni chimiche reversibili che avvengono tra una lega metallica e l'idrogeno gassoso.



La formazione dell'idruro metallico è una reazione esotermica, mentre la sua dissociazione è endotermica

TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI

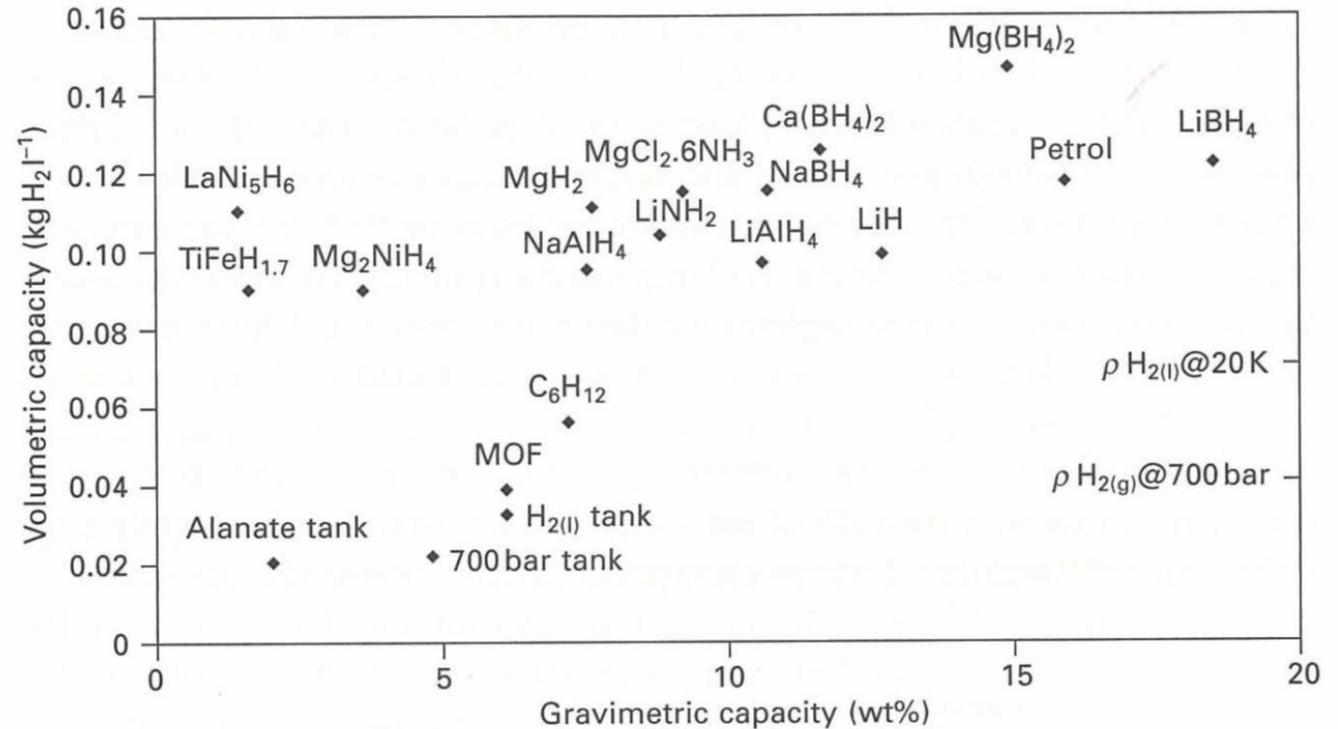
Nei recipienti l'idruro metallico solido agisce come una spugna, in grado di assorbire e rilasciare idrogeno.

Per un accumulo ottimale, l'insieme **contenitore+composto che forma l'idruro** deve avere le seguenti proprietà:

- alto contenuto di idrogeno per unità di massa e volume;
- **bassa temperatura di dissociazione;**
- moderata pressione di dissociazione;
- **basso calore di formazione per minimizzare l'energia di rilascio dell'idrogeno e una bassa dissipazione durante un processo esotermico di formazione dell'idruro;**
- basse perdite energetiche durante processi reversibili come la carica e la scarica dell'idrogeno;
- **alta velocità di trasferimento;**
- mantenimento della stabilità anche dopo un lungo periodo di esposizione a O_2 e umidità;
- **ciclicità del processo di carico/scarico;**
- basso costo di riciclaggio e di ricarica;
- **alta sicurezza;**

OBIETTIVI ALLA BASE DELL'IMPIEGO DELLA TECNOLOGIA DI ACCUMULO CON IDRURI METALLICI

Al momento gli idruri metallici, usati per applicazioni automobilistiche, sono in grado di accumulare tra lo 0,5 - 2% del peso specifico dell'idrogeno (wt%). Poco più di 50 elementi della tavola periodica sono in grado di assorbire idrogeno in buone quantità, però solo una piccola parte è in grado di accumularla a temperature e pressioni moderate.

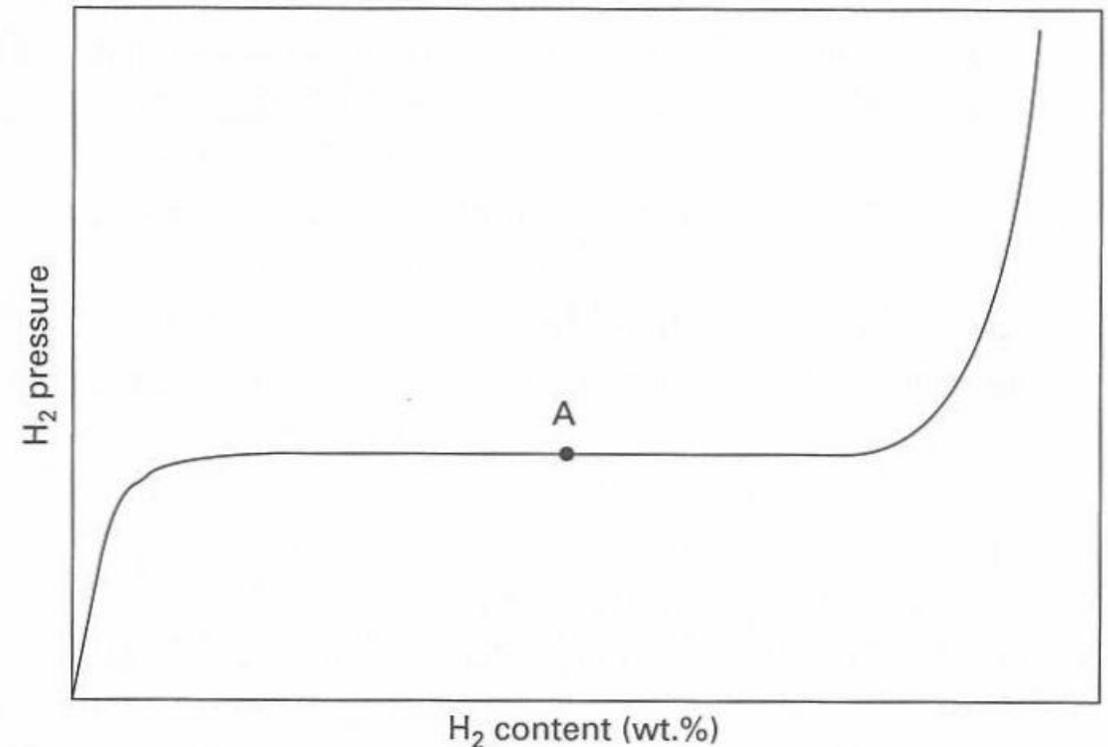


OBIETTIVI ALLA BASE DELL'IMPIEGO DELLA TECNOLOGIA DI ACCUMULO CON IDRURI METALLICI

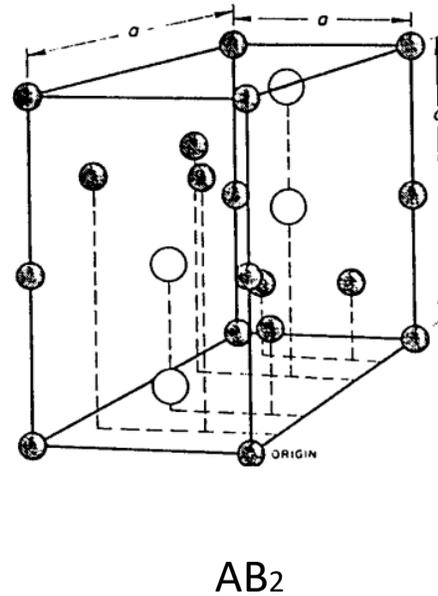
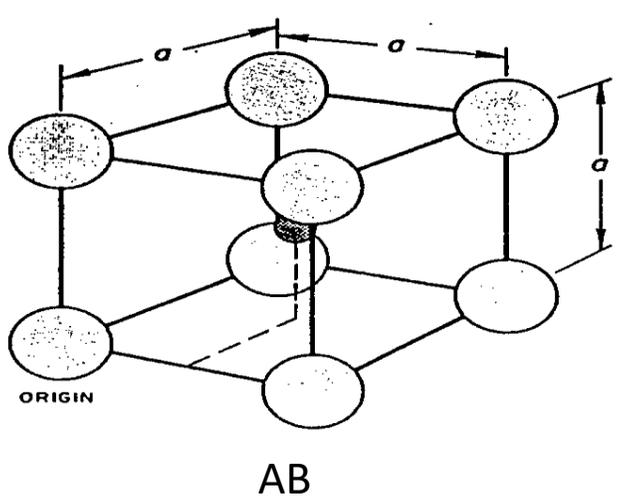
Per comprendere questo comportamento bisogna considerare la curva PCI (Pressure-Composition-Isotherm) dell'idruro.

Un importante caratteristica per l'accumulo di idrogeno attraverso gli idruri metallici è il "piano di pressione" che in pratica è una pressione alla quale il materiale assorbe ed elimina grandi quantità di idrogeno, fissata T

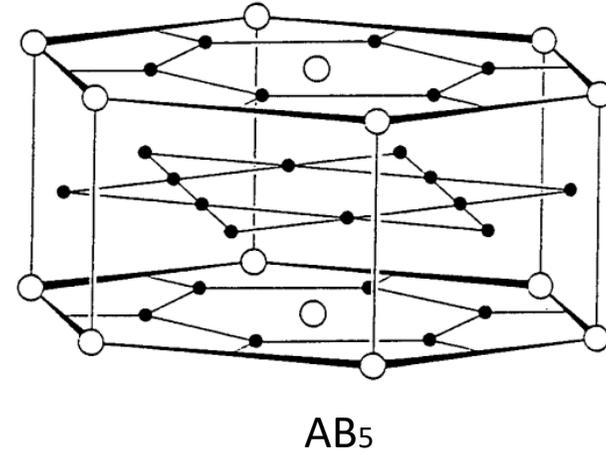
caso ideale semplificato,
nella realtà il plateau è in pendenza e si ha
isteresi



TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_x per la formazione degli MH



○ A-atom
● B-atom



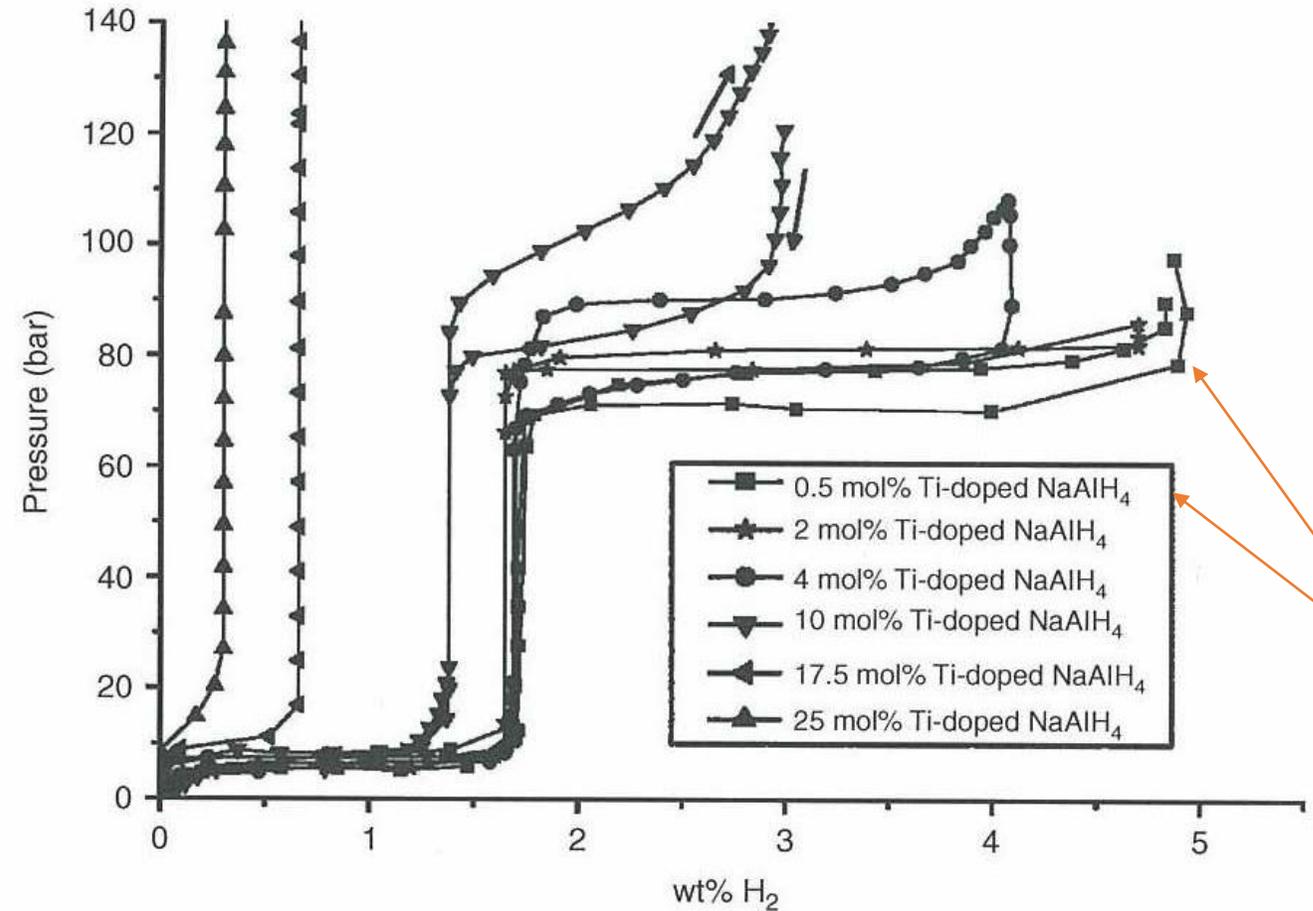
● Cobalt
● Nickel
● Copper
○ Rare earth

Migliaia di leghe sono state testate e studiate negli ultimi 40 anni e tra le famiglie MH precedentemente focalizzate sono state selezionate quelle migliori in termini di termodinamica, proprietà, costo, ciclicità ed esperienza.

OBIETTIVI ALLA BASE DELL'IMPIEGO DELLA TECNOLOGIA DI ACCUMULO CON IDRURI METALLICI

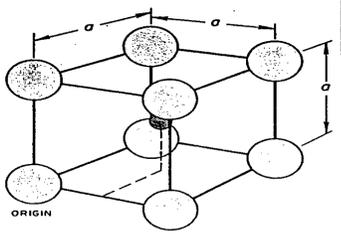
I diagrammi PCI indicano quindi la massima capienza di stoccaggio raggiungibile e le condizioni termodinamiche per la reversibilità della reazione.

Effetto che ha un dopante al titanio sulla PCI: piccole quantità di un elemento dalle opportune proprietà chimico-fisiche, possono portare aumenti notevoli nella capacità di un composto di assorbire idrogeno.



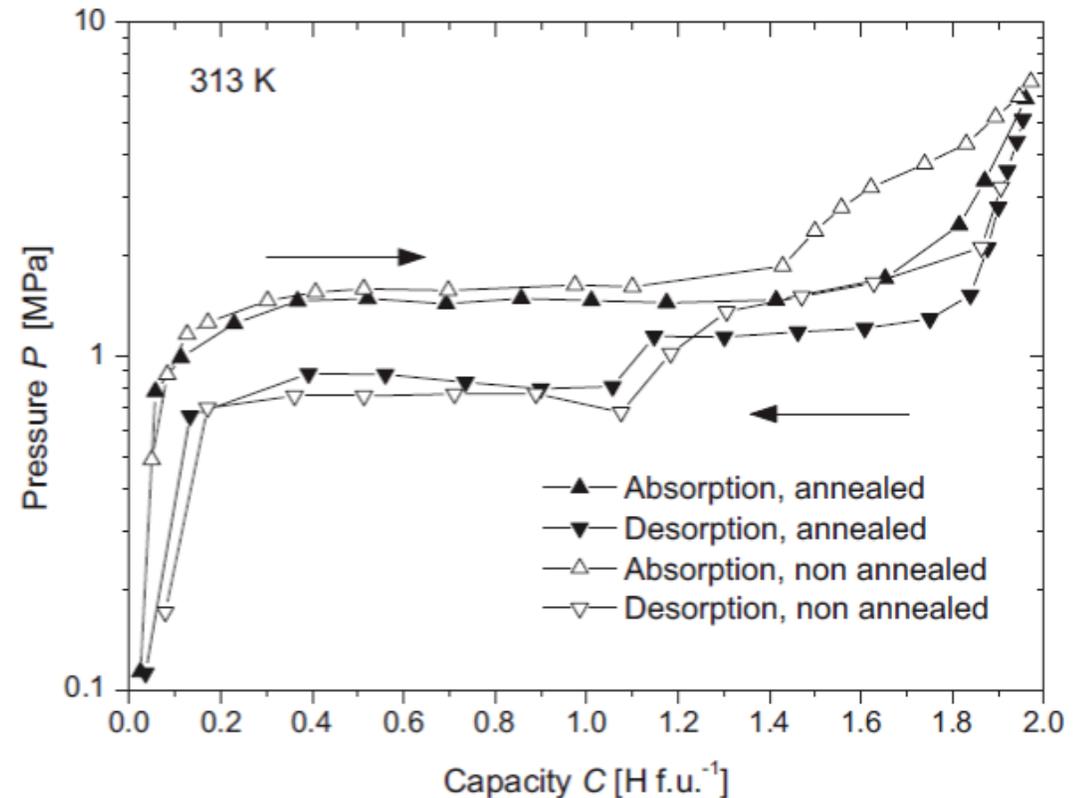
Pressure-Composition-Isotherm

TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_x per la formazione degli MH

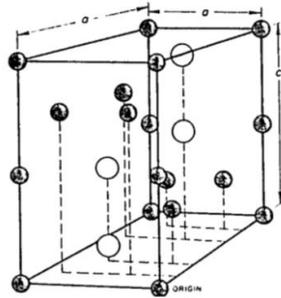


si è dimostrato più attraente per i seguenti aspetti:

- i. il minor costo del Mn
- ii. la più facile attivazione (semplicemente frantumando il materiale in polvere)
- iii. la ridotta pressione di plateau dell'equilibrio di desorbimento a temperatura ambiente (da 4,1 a 2,6 bar a 25 °C)
- iv. la leggera riduzione dell'isteresi.



TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_x per la formazione degli MH



○ A-atom
● B-atom

$TiMn_{1,5}$

AB_2

I composti $TiMn_{2-x}$ hanno interessanti proprietà idruranti come:

- i. una buona capacità cinetica di stoccaggio dell'idrogeno a lungo termine
- ii. una buona resistenza alle impurità.

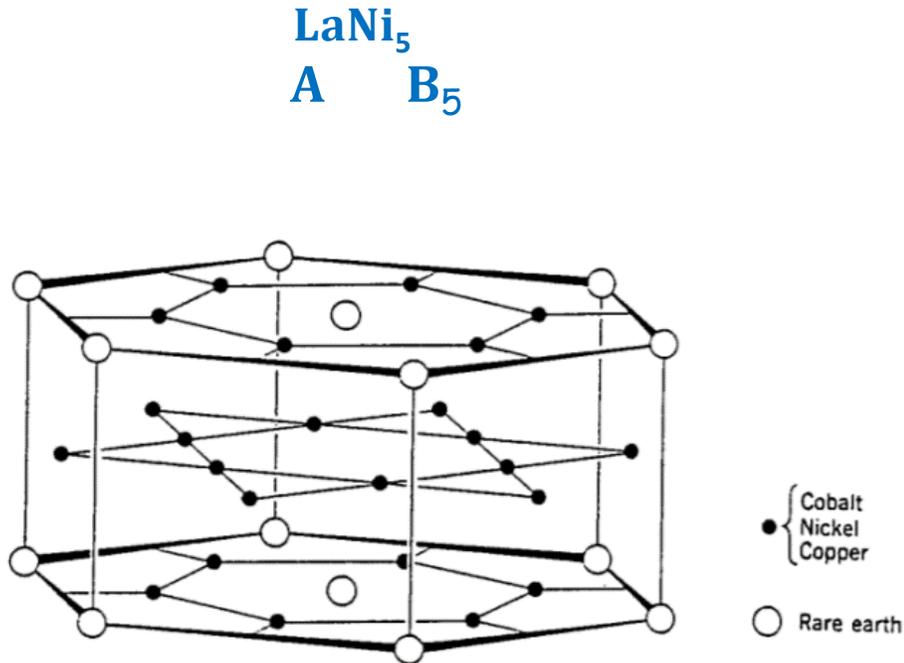
Il $TiMn_{1,5}$ è l'unico composto intermetallico con proprietà termodinamiche più adatte per un accoppiamento di celle a combustibile, ma dati specifici in letteratura non sono facili da trovare.

TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI:

stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_x
per la formazione degli MH

È il più studiato per le sue proprietà di idrogenazione:

- i. assorbe circa 1,0 H/M (LaNi_5H_6) e ha la maggiore capacità di idrogenazione rispetto ad altri AB_5 vicino alla pressione atmosferica;
- ii. la sua pressione di plateau è molto vicina alla pressione ambiente a temperatura ambiente offrendo, prima di qualsiasi modifica, la possibilità di un semplice stoccaggio reversibile dell'idrogeno;
- iii. LaNi_5 si scioglie in modo congruente e quindi è facilmente prodotto dalla scala di laboratorio fino alla scala industriale mediante fusione.

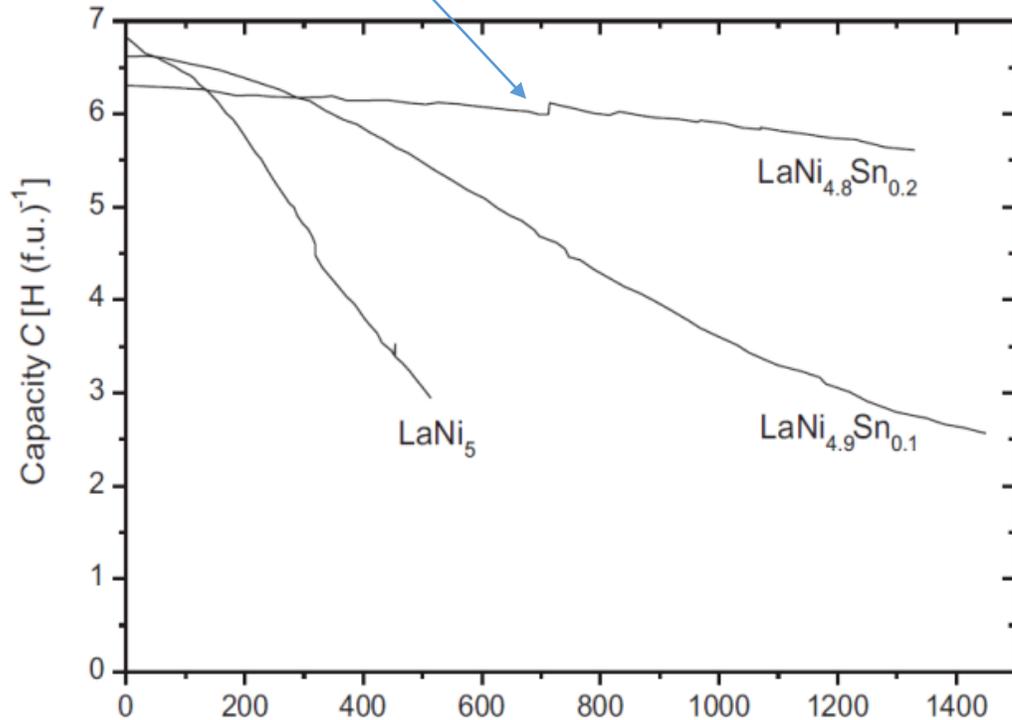


Può essere considerato il composto base per le applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno.

TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_5 per la formazione degli MH



Da ritenere il composto base per le applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno.

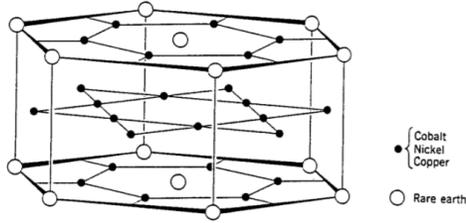


$LaNi_5$ è davvero pessimo nel conservare la capacità di stoccaggio durante il ciclo.

La sostituzione con alcuni elementi (come Ge e Sn) consente di migliorare considerevolmente il comportamento ciclico.

Grafico della capacità di stoccaggio dell'idrogeno in funzione dei cicli di assorbimento-desorbimento.

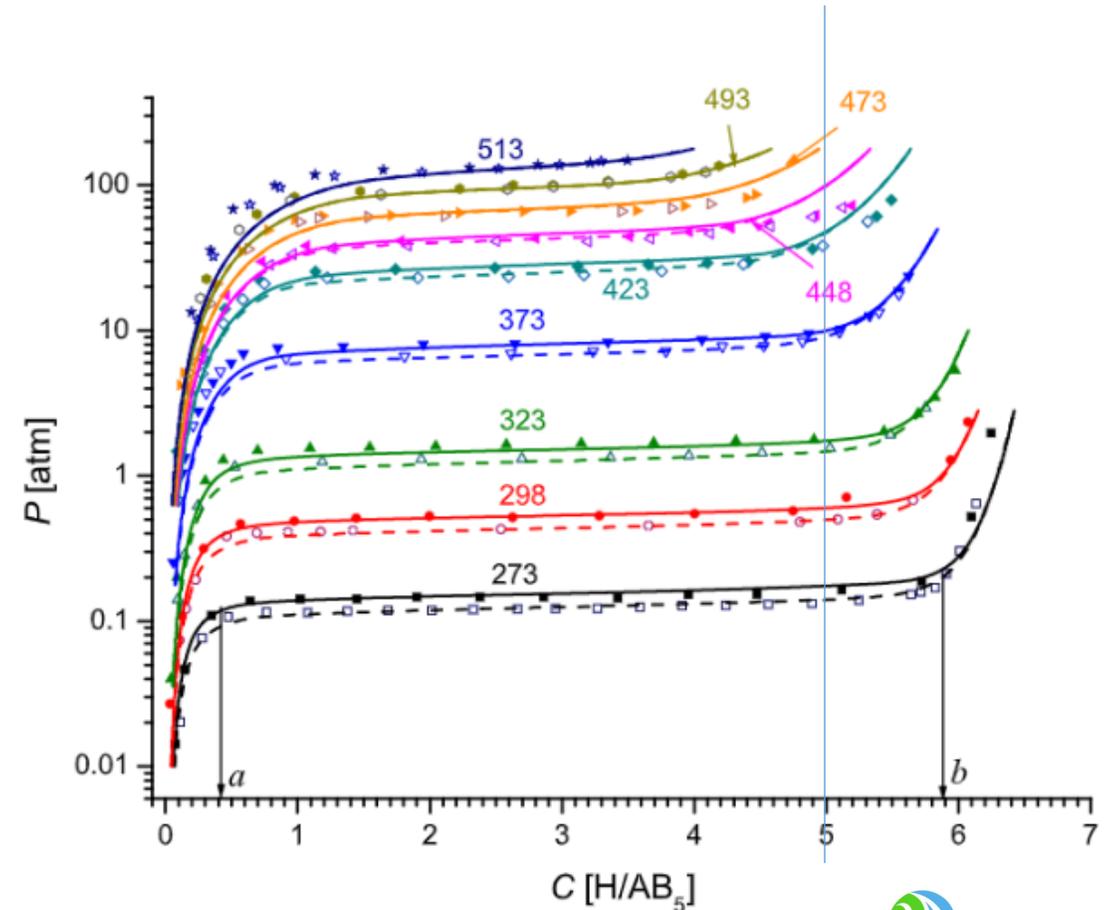
TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: stato dell'arte in riferimento alle strutture cristalline AB_x per la formazione degli MH



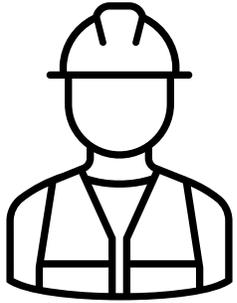
Da ritenere il composto base per le applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno.

Questo idruro perde solo il 2,2% della H-capacità dopo 1000 cicli A/D con idrogeno puro, con una **perfetta conservazione della struttura cristallina e della cinetica**, e una leggera riduzione dell'isteresi dovuta ad un abbassamento del plateau di pressione di assorbimento.

Criticità per il desorbimento da eseguire a 0,5 bar, quasi in condizioni di vuoto



TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI



LA RICCA LETTERATURA SCIENTIFICA EVIDENZIA COMPORTAMENTI DEGLI IDRURI, IMPIEGABILI PER LO STOCCAGGIO DI H₂ CHE CI SUGGERISCONO DI:

- PREPARARCI ATTENTAMENTE A CONOSCERNE LE CRITICITA' DI PRODOTTO IN ESERCIZIO.
- CONDIVIDERNE, NELLA COMUNITA' DEI PRODUTTORI E UTILIZZATORI, GLI ASPETTI TECNICI CORRELATI AI CONTROLLI PERIODICI DEI CONTENITORI DI STOCCAGGIO DEI SISTEMI IDRURI METALLICI (MH).
- CAPIRE ATTENTAMENTE LE RELAZIONI TRA QUESTI MATERIALI E I REQUISITI DI SICUREZZA DELLE ATTREZZATURE/IMPIANTI CHE SARANNO PRODOTTI E IMMESSI SUL MERCATO



TECNOLOGIA A IDRURI METALLICI: alcuni elementi impiantistici

Per individuare in quali condizioni di processo il carico/scarico di idrogeno risulti più efficace è necessario

- ✓ misurare e controllare accuratamente i flussi di idrogeno e le pressioni di processo
- ✓ impostare i setpoint e i valori di misurazione e registrare accuratamente i dati per fini analitici
- ✓ individuare e/o adottare soluzioni validate per l'immissione controllata di idrogeno gassoso all'interno del serbatoio
- ✓ disporre di tecniche analitiche di verifica degli eventuali avvelenamenti dell'idruro e contaminazioni esterne

#H2Puglia2030

LA STRATEGIA REGIONALE PER L'IDROGENO

Linee di lavoro proposte dai componenti
dell'Osservatorio Regionale:



- l'impiego, nel trasporto leggero, delle celle a combustibile, oltre che ad applicazioni nei motori a combustione interna. Tale ultima soluzione determina una più economica e rapida transizione verso la mobilità ad idrogeno ed una migliore compatibilità di questi settori industriali alle attuali attitudini manifatturiere italiane e alla migliore e facile reperibilità delle materie prime;
- un coordinamento tra iniziative di produzione idrogeno e quelle di realizzazione delle stazioni di rifornimento in modo da garantire un approvvigionamento di idrogeno rinnovabile con una logistica ottimizzata;
- le stazioni di rifornimento H2 per TPL che siano anche aperte al pubblico per massimizzare i volumi di vendita e ridurre i costi operativi;
- l'implementazione scale-up di tecnologie già identificate e testate in scala "laboratorio" ma ancora non completamente mature su dimensioni importanti, accoppiando tecnologie innovative di elettrolisi e di storage;
- l'ampliamento della localizzazione geografica degli interventi inerenti la mobilità all'intero territorio regionale;

CASI PRATICI: ESPERIENZE DA VALORIZZARE

.....da 20 anni la Marina Militare Italiana adotta sui sommergibili U212 della classe Todaro la propulsione elettrica, basata sulle fuel cell a idrogeno e ossigeno...

ci siamo detti...

Le tecnologie Militari sono generalmente anticipatrici di applicazioni innovative, affidabili e adattabili ad impieghi civili.

Studiamo gli aspetti tecnologici dei loro processi per comprenderne la eventuale trasferibilità in materiali, attrezzature/impianti, analisi e procedure di sicurezza a soluzioni che ci vedranno impegnati sia per le verifiche di legge che per autorizzazioni preliminari a proposte di investimento per nuove installazioni (NOF) ecc .



Dobbiamo essere pronti ad accompagnare i protagonisti della transizione energetica

ESPERIENZE DA VALORIZZARE

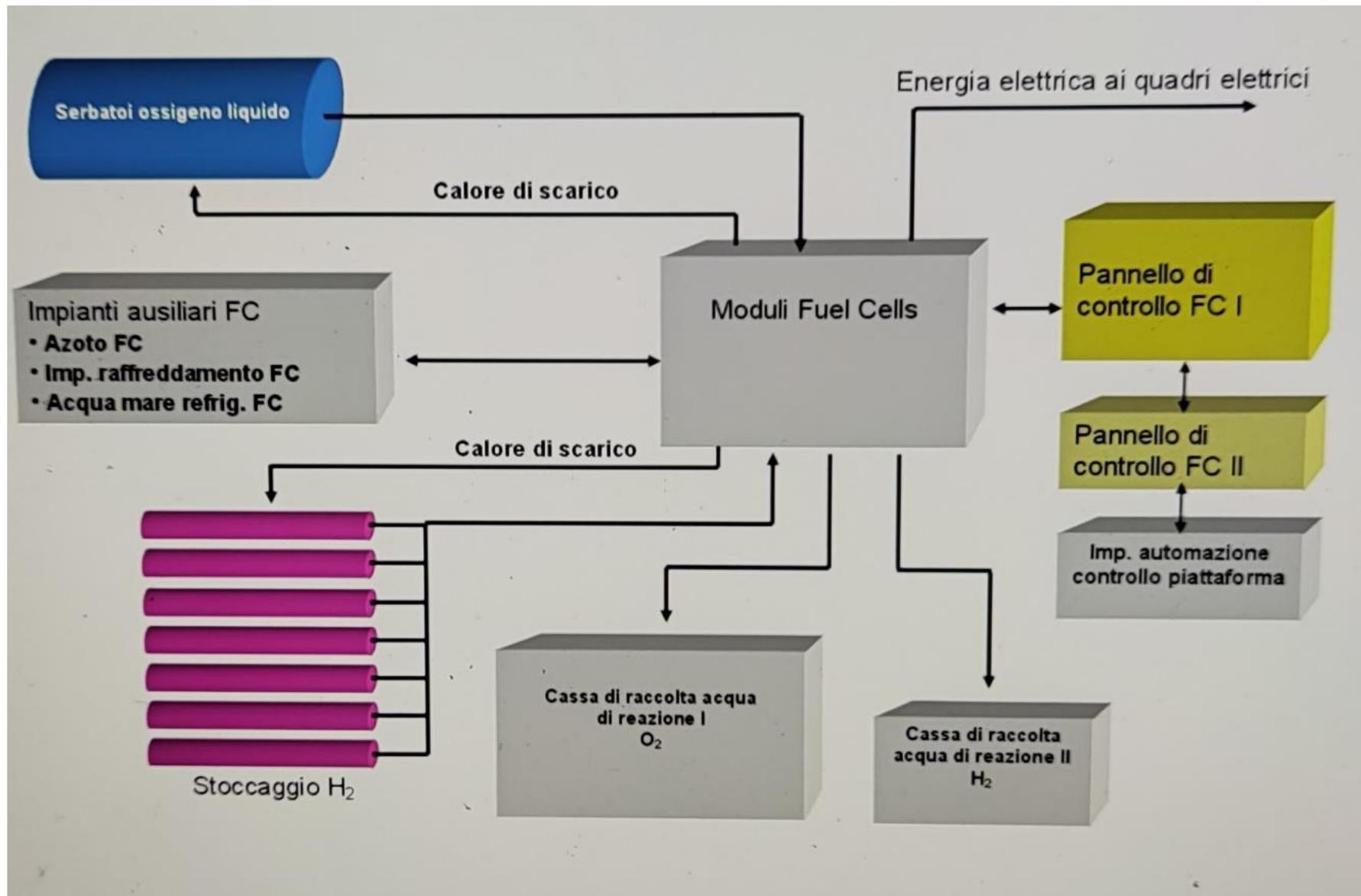
La Direzione Generale degli Armamenti navali ha pubblicato il
documento non classificato
NAV-50-6830-0001-20-01B000

**NORME PER LE OPERAZIONI DI RIFORNIMENTO DI
REAGENTI PER SOMMERSIBILI CLASSE TODARO
ED. 2006**



Dobbiamo essere pronti ad accompagnare i protagonisti della transizione energetica

ESPERIENZE DA VALORIZZARE:



SCHEMA DELL'ALLESTIMENTO PER IL RIFORNIMENTO DI IDROGENO GASSOSO NELLE BOMBOLE CONTENENTI IDRURI METALLICI -

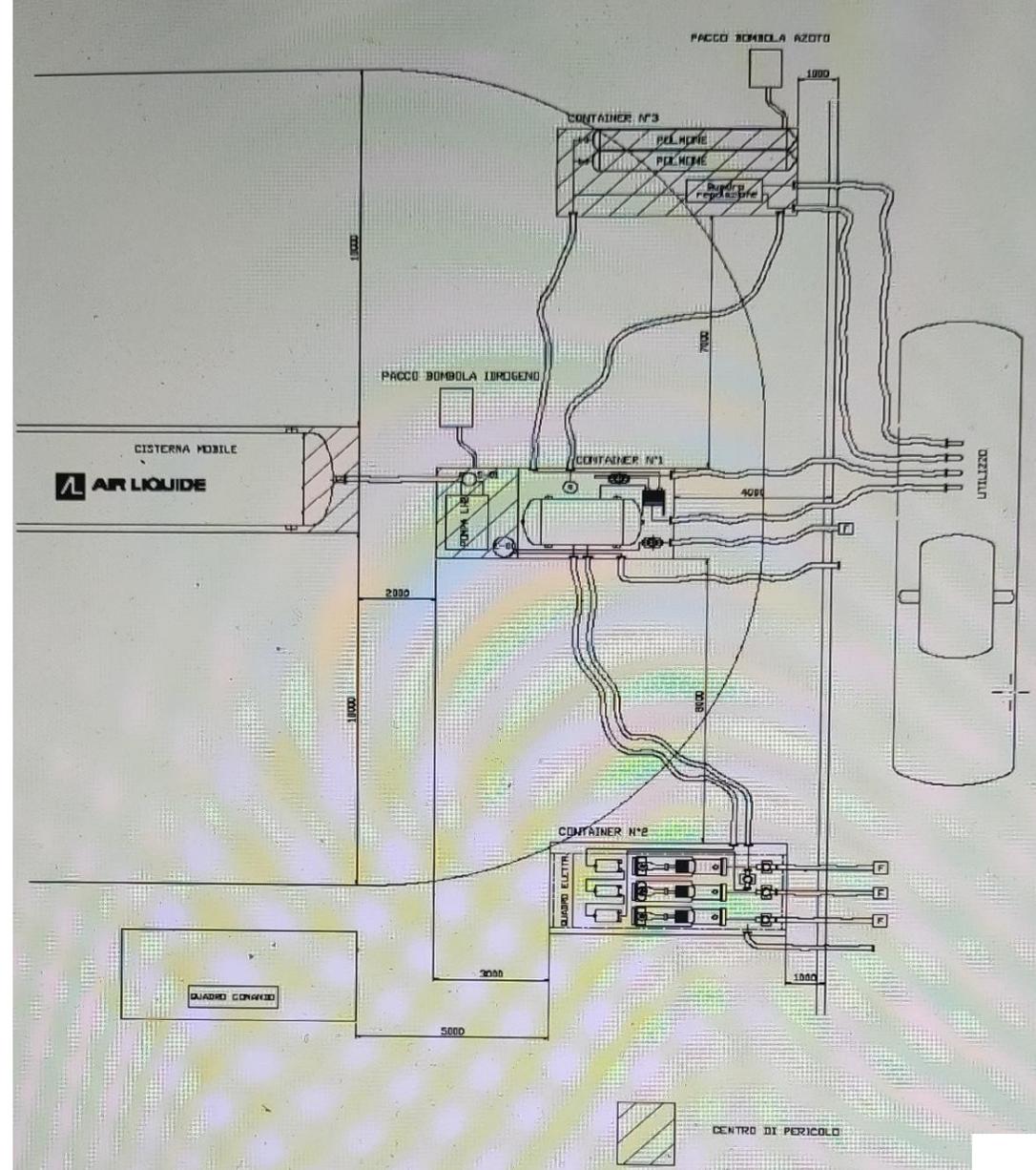
CONDIZIONI DI MASSIMA
CAPACITA' DI CARICA

PRESSIONE MASSIMA DI CARICA =
64 bar

TEMPERATURA DI CARICA = 5°C

PUREZZA H₂ = 99,999 vol% (purezza
5,0)

MATERIALE DEL CONTENITORE:
ACCIAI AUSTENITICI E LORO
VARIANTI (es. AMANOX 1.3964)



REQUISITI IMPIANTISTICI PER LO SVOLGIMENTO DELLE OPERAZIONI DI RIFORNIMENTO

OPERAZIONI DI RIFORNIMENTO

- PROCESSO ESOTERMICO - necessita di un sistema di refrigerazione esterno al recipiente in dotazione alla stazione di rifornimenti

OPERAZIONI DI PRELIEVO

- PROCESSO ENDOTERMICO - somministrazione di calore da prelevare da impianto dedicato

ELEMENTI PECULIARI:

- Le tubazioni attraversate da idrogeno sono incamiciate con circolazione forzata di azoto in pressione nelle intercapedini.
- La soluzione garantisce la massima sicurezza nel tempo, in quanto non esistono pericoli di fughe di gas in pressione nè fuoriuscite accidentali di idrogeno gassoso.

Cap. 4 Acquisizione dei reagenti

- Ricognizione del sito
- Consegna della stazione di rifornimento
- Allestimento della stazione di rifornimento
- Fornitura dei reagenti
- Disallestimento della stazione di rifornimento
- ...

L'ANNESSO 3 DELLA NAV-50-6830-0001-20-01B000

INDIVIDUAVA GIA' UN CONTESTO NORMATIVO DI RIFERIMENTO - ESTREMAMENTE INTERESSANTE ED ORGANICO PER TUTTI GLI ASPETTI CHE ALLORA SONO STATI ESAMINATI E GESTITI AI FINI DELLA SICUREZZA IN ESERCIZIO

ISO 11114-4: transportable gas cylinders - compatibility of cylinders and valve materials with gas contents - part 4: test method for hydrogen compatibility with metals

ISO 14687:1999/Cor 1:2001 hydrogen fuel - product specification

IGC Doc 15/96: EIGA «gaseous hydrogen stations»

IGC Doc 75/01/e/rev EIGA «Determination of safety distance»

IGC Doc. 06/02 «safety in storage, handling and distribution of liquid hydrogen»

ESPERIENZE DA VALORIZZARE

Naturalmente alcuni documenti sono stati aggiornati e pubblicati in revisioni successive o integrati da altre norme tecniche che è utile qui citare:

IGC Doc 75/21/rev.1 EIGA «Methodology for determination of safety and separation distances»

UNI ISO 16111:2022 «Transportable gas storage devices - hydrogen absorbed in reversible metal hydride»

«GRUPPI DI IDRURO METALLICO» (definizione da UNI ISO 16111:2022)

La **UNI ISO 16111:2022** «Transportable gas storage devices - hydrogen absorbed in reversible metal hydride» **si applica a:**

- Gruppi di capacità non superiore a 150 litri
- Pressione massima sviluppata non superiore a 25MPa

La norma non è applicabile a gruppi di idruro che devono essere impiegati per stoccaggio di H₂ combustibile sui veicoli.

CONCLUSIONI

ARGOMENTI CHE DEFINISCONO AMBITI DI LAVORO PER L'ANALISI DEI RISCHI DA IMPIEGO DEI SISTEMI IDRURIO METALLICO

Alcune definizioni importanti

- Sollecitazione limite di progetto
il progetto della parete del recipiente deve tenere conto della pressione del gas e della pressione esercitata dalla espansione delle leghe di assorbimento del gas
- Massima pressione sviluppata (MDP)
massima pressione relativa del gas sviluppata internamente, alla capacità soglia e all'equilibrio in condizioni di normale funzionamento

La norma recita:

«Il recipiente può contenere - componenti interni - che possono essere impiegati per....»:

- Trasferimento di calore
- Prevenire gli spostamenti dell'idruro metallico o della lega di assorbimento dell' H_2
- Limitare l'eccessivo stress sulla parete del mantello dovuto alla dilatazione dell'idruro

ELEMENTI DELLA DOCUMENTAZIONE A CORREDO DELLE ATTREZZATURE «SISTEMI IDRURO METALLICO»

I FABBRICANTI DEVONO FORNIRE A CORREDO DEL PRODOTTO GRUPPO MH

SCHEDA DATI PER LA SICUREZZA

MANUALE UTENTE

- Generalità
 - Procedure di riempimento e rabbocco
 - Ispezione preliminare del riempimento iniziale e per i rabbocchi
 - Specifiche di caricamento
 - Attrezzature (da utilizzare per il riempimento, il rabbocco dei gruppi di idruri per evitare il sovraccarico)
 - Ispezione e test dopo l'iniziale riempimento e i rabbocchi
 - Ispezioni periodiche e collaudi

NORME, LINEE GUIDA, METODOLOGIE PER LE VERIFICHE DI PRODUZIONE ED ESERCIZIO

- ✓ Revisione dello stato dell'arte relativamente a prodotti (attrezzature di lavoro quali recipienti, elettrolizzatori, impianti integrati) da immettere sul mercato (MARCATURE CE, ATEX ETC.).
- ✓ Individuazione di soluzioni tecnologiche per lo svolgimento dei controlli periodici di affidabilità dei sistemi idruro metallico.
- ✓ Messa a punto di modelli di simulazione degli scenari di danno associabili a rilasci dalle attrezzature/impianti a servizio dei sistemi idruro per il loro impatto con la compatibilità territoriale (ERIR comunali D.M. 9/5/2001)

INAIL

"Sicurezza e tutela ambientale nel processo di produzione dell'idrogeno come vettore energetico: analisi delle problematiche connesse allo stoccaggio e al trasporto e aspetti di sicurezza legati all'utilizzo dei recipienti con idruri metallici".

GRAZIE PER LA VOSTRA ATTENZIONE.