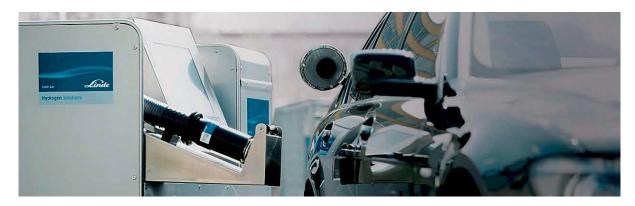


RS23 - Proprietà e rischi dell'idrogeno



1. Introduzione

L'idrogeno, simbolo chimico H2, è l'elementopiù abbondante nell'universo: costituisce il 92% di ciò che si conosce.



È un gas incolore ed inodore, non percepibile dai sensi umani, classificato come "estremamente infiammabile normativa sulle sostanze pericolose" dalla ed in grado di formare miscele potenzialmente esplosive con l'aria.

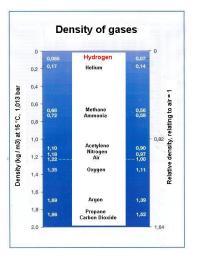
2. Proprietà chimico- fisiche

2.1. Proprietà fisiche

È il gas con la molecola più piccola e più leggera (densità: 84 g/m3 a 15°C e 1 bar), si sposta molto velocemente verso l'alto e riesce a penetrare nei materiali normalmente impermeabili ai gas.

L'idrogeno è molto leggero anche allo stato liquido (densità: 70 g/l a -253°C e 1 bar); evapora velocemente e forma circa 845 litri di gas per ogni litro di liquido. Il gas appena evaporato, freddo, ha densità simile a quella dell'aria e si diffonde orizzontalmente, ma

all'aumentare della temperatura la sua densità diminuisce e si muove verso l'alto.



2.2. Proprietà chimiche

L'infiammabilità è la proprietà chimica più importante dell'idrogeno.

Uno dei primi studi effettuati sull'idrogeno aveva evidenziato che questo gas è in grado di "esplodere" con l'ossigeno formando acqua: a questa proprietà si deve il nome idrogeno, ossia "che genera acqua".



L'idrogeno reagisce con tutti gli agenti ossidanti, come l'ossigeno, il cloro, il protossido d'azoto etc., ed in tutti i casi le reazioni sono accompagnate da un elevato

sviluppo di calore. In presenza di una fonte di innesco le reazioni possono diventare esplosive, soprattutto se avvengono in ambienti chiusi

L'energia richiesta per innescare l'idrogeno in aria è molto bassa: ne basta circa 1/10 rispetto a quella necessaria per il GPL, pari ad esempio a quella di una scintilla generata dall'urto contro un oggetto di un particella di polvere trasportata dall'idrogeno stesso.

La fiamma dell'idrogeno è molto calda e pallida, alla luce del giorno potrebbe non essere visibile.



I limiti di infiammabilità in aria sono: 4,0%÷75,6%.

L'infiammabilità delle miscele di gas inerti con idrogeno dipende sia dalla concentrazione di H₂ sia dal tipo di gas inerte:

- miscele con azoto → infiammabili se la concentrazione di idrogeno è superiore al 5,7%;
- miscele con argon → infiammabili se la concentrazione di idrogeno è superiore al 2,9%;
- miscele con elio → infiammabili se la concentrazione di idrogeno è superiore al 2,9%.



RS23 - Proprietà e rischi dell'idrogeno

I valori sopra riportati sono stati determinati per via teorica e sono riportati nella norma ISO 10156.

I componenti delle miscele con idrogeno non si separano per effetto della gravità; in caso di fuga, quindi, non si ha un accumulo di idrogeno in alto ed un accumulo del gas inerte più in basso, ma la miscela si muove come un insieme nell'aria ambiente, spostandosi verso l'alto o verso il basso a seconda della sua densità complessiva.

2.3. L'effetto corrosione

L'idrogeno è in generale un gas non corrosivo.

Alcuni materiali metallici però, quando entrano in contatto con idrogeno in certe condizioni, possono essere soggetti a infragilimento e/o corrosione da stress.

L'effetto in entrambi i casi è la riduzione della duttilità e della resistenza alla trazione del materiale

I fattori da tenere in considerazione sono i seguenti:

- temperatura, pressione e contaminanti dell'idrogeno
- tipo di materiale metallico e sua struttura (discontinuità, porosità, ...)
- distribuzione degli sforzi sul materiale



Per questo motivo le bombole in acciaio per idrogeno compresso sono costruite con una lega particolare.

Per maggiori dettagli sull'argomento si possono consultare i seguenti documenti, scaricabili dal sito www.eiga.org:

- IGC Doc 15 Gaseous hydrogen stations,
- IGC Doc 100 Hydrogen cylinder and transport vessels,
- IGC Doc 121 Hydrogen transportation pipelines

3. Effetti fisiologici e protezione dell'ambiente

L'idrogeno non è **né tossico né nocivo**, non ha alcun effetto fisiologico, ma se inalato in alta concentrazione può causare asfissia per sostituzione dell'ossigeno dell'aria.

I sintomi dell'asfissia possono includere vertigini, nausea, perdita di mobilità e di conoscenza (per maggiori dettagli fare riferimento alla RS 01 Atmosfere sotto ossigenate). In ogni caso, deve essere vietato l'accesso alle persone in ambienti in cui la concentrazione di idrogeno è alta, perché il rischio di esplosione è molto elevato.



<u>Nota</u>: il limite per rischio di asfissia con idrogeno è H₂>17%, ma il limite per rischio incendio/esplosione è H₂>4%.

Quindi prima che si crei una atmosfera sott'ossigenata pericolosa, con molta probabilità è già avvenuta una esplosione!

L'idrogeno liquido o quello gassoso appena evaporato possono causare ustioni da freddo se vengono a contatto con la pelle o con gli occhi; lo stesso può accadere in caso di contatto con tubazioni o apparecchiature non adeguatamente isolate che contengono idrogeno liquido (per maggiori dettagli fare riferimento alla *RS 03 Ustioni da freddo*).

L'idrogeno **non provoca danni all'ambiente**; se rilasciato in atmosfera non danneggia lo strato d'ozono e non contribuisce all'effetto serra. La sua combustione produce solo acqua, non anidride carbonica né polveri o altri prodotti pericolosi.

4. Produzione, stoccaggio e trasporto

L'idrogeno è l'elemento più diffuso nell'universo, ma sulla Terra non esiste nella sua forma elementare; per questo motivo deve essere prodotto con processi industriali piuttosto costosi:

- steam reforming (facendo reagire idrocarburi con acqua in un forno ad alta temperatura)
- elettrolisi dell'acqua

Viene di solito stoccato e trasportato a temperatura ambiente in forma gassosa a 200 bar, in bombole singole o assemblate in pacchi, o in bomboloni fissati in modo inamovibile su un contenitore per gas ad elementi multipli (carro bombolaio o trailer); in alternativa può essere stoccato e trasportato a pressione ambiente, sotto forma di liquido criogenico in contenitori termicamente isolati.



. I rischi principali

5.1. Incendio

Una perdita di idrogeno può facilmente innescarsi, anche con deboli scintille (di origine elettrica, elettrostatica o meccanica).

Una perdita di idrogeno compresso innescata produce una fiamma invisibile, molto stretta e direzionale, che concentra energia su una piccola superficie.

A causa della sua bassa densità e viscosità vi è rischio di fuga dai circuiti e da materiali normalmente impermeabili agli altri gas.



RS23 - Proprietà e rischi dell'idrogeno

5.2. Esplosione

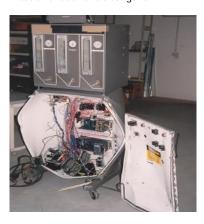
L'idrogeno può formare miscele potenzialmente esplosive con aria, ossigeno ed altri gas comburenti.

Si possono generare esplosioni ad esempio in caso di:



- · presenza di aria in un circuito;
- · ritorni di ossigeno dal cannello;
- ritorni di fiamma lungo le tubazioni sprovviste di adeguati dispositivi di sicurezza:
- · fughe di gas in ambienti chiusi.

Una esplosione causata da idrogeno può avere luogo in <u>spazi confinati</u> (es.: piccole stanze non aerate, container, recipienti), per miscelazione con aria o ossigeno.



5.3. Basse temperature (idrogeno liquido)

L'idrogeno liquido può essere pericoloso per la sua bassa temperatura (-253 °C a 1 bar):

- Ustioni da freddo
- Infragilimento di materiali (es.: gomma, plastica, acciai al carbonio)

- Condensazione di aria, arricchimento di ossigeno (l'azoto ri-evapora prima dell'ossigeno)
- Congelamento di umidità, blocco apparecchiature o dispositivi (es.: valvole di sicurezza)
- Congelamento di aria, possibile creazione di atmosfere esplosive (LH2 / ossigeno congelato a una temperatura <-212°C)

5.4. Evaporazione idrogeno liquido

Evaporazione di idrogeno liquido all'interno di un serbatoio criogenico può creare un incremento di pressione, e quindi un rilascio dalle valvole di sicurezza.

L'emissione di idrogeno liquido, o di idrogeno appena evaporato, in atmosfera può creare pericoli di:

- incendio esplosione (vedi paragrafo 5.1 e 5.2)
- infragilimento per basse temperature (vedi par. 5.5)
- dense nebbie



5.5. Infragilimento dei materiali

Per quanto detto al paragrafo 2.3, l'idrogeno ad alta pressione può rendere fragili materiali normalmente duttili, provocando un effetto corrosione che risulta molto pericoloso.

6. Precauzioni e consigli

6.1. Precauzioni di carattere generale

 Nei luoghi di lavoro e stoccaggio deve essere vietato fumare, accendere fiamme e produrre scintille. I divieti devono essere riportati in cartelli affissi alle pareti.







I luoghi di stoccaggio ed i mezzi di trasporto devono essere ben aerati.

- Nei luoghi di stoccaggio inoltre:
 - devono essere presenti mezzi di estinzione incendi in numero adequato all'entità del rischio;
 - deve essere evitata l'esposizione diretta ai raggi solari con l'ausilio di persiane incombustibili;
 - non devono essere stoccati gas incompatibili (ossigeno ed altri comburenti).
- I recipienti non devono essere esposti all'azione diretta dei raggi solari e a temperature superiori a 50 °C.

6.2. Materiali

Temperatura e pressione di esercizio e il rischio di infragilimento sono parametri essenziali per la scelta dei materiali adeguati per le installazioni.

In linea generale, a temperatura ambiente vanno bene acciaio, rame, ottone, alluminio. L'idrogeno è incompatibile con la ghisa.

Per quanto riguarda le connessioni:

- Sono preferibili giunture saldate, per una maggior garanzia di tenuta; eventuali giunture a vite, quando necessarie, devono garantire una adeguata tenuta.
- Per idrogeno gassoso: metalli comuni e materiali organici (es.: gomma e plastica).
- Per idrogeno liquido: acciaio resiliente o rame (non usare acciai al carbonio, gomma, plastica).



RS23 - Proprietà e rischi dell'idrogeno



6.3. Localizzazione delle sorgenti di gas (es. bombole, pacchi, trailer)

- L'installazione deve essere visibile e accessibile per controlli.
- Installazione all'aperto è preferibile, almeno per le sorgenti.
- Le linee non devono essere interrate.
- La linea di distribuzione deve essere intercettabile da una zona sicura.
- Per installazioni interne devono essere previste ventilazione e monitoraggio.
- È vietato costituire depositi in locali sotterranei.
- Gli sfiati devono essere all'aperto, ad una altezza adequata, e devono essere identificati.



6.4. Installazioni

Per connessioni flessibili:

- da usare solo per connessioni non permanenti
- impiegare materiali adequati (es.: il teflon non va bene in quanto permeabile all'idrogeno)
- se le connessioni sono in inox, occorre prevenire:
 - stress da piegatura
 - contaminazione interna da acqua ricca di cloro o sali

Per installazioni in piccoli ambienti confinati occorre garantire:

le tenute delle linee (controllare periodicamente la tenuta dei circuiti; per la ricerca delle perdite utilizzare acqua

una fiamma)

- l'installazione di rilevatore di fughe
- una adeguata ventilazione

Infine le connessioni non in uso devono essere tappate in modo adeguato e le tubazioni devono essere protette da vibrazioni.



Sorgenti di innesco

Al fine di evitare la presenza di sorgenti di innesco, occorre:

- Classificare e identificare le zone a rischio di esplosione, ai sensi della normativa vigente. In tali zone:
 - l'impianto elettrico, se presente, 6.8. deve essere di tipo antideflagrante
 - le apparecchiature in uso devono essere marcate Ex (Dir. ATEX) di categoria adeguata per le zone identificate
- Effettuare lavori a caldo (es.: saldatura, taglio, smerigliatura) solo in ambienti privi di idrogeno.
- Collegare a terra le parti metalliche degli impianti.
- Installare adeguate protezioni dalle scariche atmosferiche e dalle cariche elettrostatiche

Nota: fughe di idrogeno possono essere innescate da sorgenti di innesco poco prevedibili (es.: telefono cellulare, flash di una fotocamera, scintille per piccoli urti meccanici o formazione di cariche elettrostatiche)

Operatività

Prima dello start-up occorre verificare tutte le tenute (flussando prima con azoto e poi con idrogeno, alla pressione di esercizio).

Prima della messa in servizio occorre inertizzare le linee con azoto. Ciò equivale a eliminare l'aria dalle linee stesse. Il contenuto di ossigeno deve essere <1%. Per idrogeno liquido deve essere usato elio anziché azoto.

Prima dell'apertura di una linea o apparecchiatura, occorre metterla

saponosa o appropriati tensioattivi, mai sicurezza. Ciò equivale a eliminare l'idrogeno, la cui presenza deve essere <1%.

> Le installazioni devono sempre lavorare in sovra-pressione, per evitare l'ingresso di aria.

Impiego di bombole, pacchi e 6.7. trailer

Durante l'impiego di recipienti contenenti idrogeno compresso occorre:

- Tenere le valvole chiuse quando il recipiente non è in uso.
- Controllare regolarmente le tenute.
- Particolare attenzione deve essere posta nell'eliminazione di perdite (non tirare ripetutamente un dado se c'è una perdita).
- Non rilasciare idrogeno dalla valvola di bombola/pacco prima di installare il riduttore di pressione (a volte è un'operazione consigliata per pulire l'attacco).
- In caso di fuga di gas: interrompere il flusso o convogliare il gas in luogo sicuro.

Evitare usi impropri

- Non usare idrogeno per gonfiare palloncini in quanto esiste il rischio che il palloncino possa esplodere.
- Non usare idrogeno per attivazioni pneumatiche o negli spray in quanto esiste un serio rischio di incendio ed esplosione.
- Non respirare idrogeno o atmosfere arricchite in idrogeno in quanto esiste il rischio di asfissia e di esplosione all'interno dei polmoni.

Emergenze 6.9.

Bombole coinvolte in un incendio

Se l'incendio proviene da altre fonti e lambisce una o più bombole di idrogeno, irrorare con acqua da posizione protetta ed estinguere con polvere chimica.

Se l'incendio proviene da una fuga di idrogeno, cercare di arrestare la perdita se l'operazione non presenta pericoli, operando con idonei mezzi di protezione. Non cercare di spegnere il fuoco se la perdita non è stata arrestata: potrebbe verificarsi riaccensione esplosiva.

Se il flusso di gas non può essere interrotto:

Lasciare bruciare tutto il gas contenuto nel recipiente (al chiuso valutare i rischi



RS23 - Proprietà e rischi dell'idrogeno

di propagazione dell'incendio e di creazione di un'atmosfera esplosiva)

- Prevenire l'accumulo di gas (garantire 8. una adequata ventilazione)
- Eliminare le eventuali sorgenti di innesco (es.: parti sotto tensione)
- Raffreddare i recipienti in pressione coinvolti/presenti (attivazione sprinkler, irrorazione con acqua da postazione protetta)
- Spegnere la fiamma solo se è necessario; tenere conto del rischio di ri-innesco (mezzi di estinzione ammessi: acqua, estintori a CO2, a polvere, a schiuma)
- In caso di installazione per idrogeno liquido, non spruzzare acqua su sfiati o valvole di sicurezza (il ghiaccio può bloccare tali dispositivi)

In caso di perdite

Arrestare la perdita se l'operazione non presenta pericoli, operando con idonei mezzi di protezione. Se ciò non fosse possibile, portare il recipiente in una zona isolata e lasciare che il gas si scarichi all'atmosfera

7. Gli impieghi principali

- Settore agroalimentare: idrogenazione dei grassi, produzione di oli alimentari
- Settore chimico: produzione di materie plastiche; sintesi di metanolo, ammoniaca etc.
- Trattamento acque: deossigenazione e purificazione dell'acqua potabile
- Industria petrolchimica: idrogenazione, desolforazione dei composti organici
- Industria metallurgica: trattamenti termici in atmosfere riducenti; brasature; sinterizzazioni



8. Evitare usi impropri

- Non usare idrogeno per gonfiare palloncini in quanto esiste il rischio che il palloncino possa esplodere.
- Non usare idrogeno per attivazioni pneumatiche o negli spray in quanto esiste un serio rischio di incendio ed esplosione.
- Non respirare idrogeno o atmosfere arricchite in idrogeno in quanto esiste il rischio di asfissia e di esplosione all'interno dei polmoni.

FARE RIFERIMENTO ALLE INFORMAZIONI CONTENUTE NELLA SCHEDA DI SICUREZZA

