

# Ricerca di Sistema elettrico



**Metodologie e strumenti volti alla valutazione e mitigazione del rischio di sistemi di accumulo e trasporto di idrogeno e blend (LA2.19)**

Paola Russo



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

METODOLOGIE E STRUMENTI VOLTI ALLA VALUTAZIONE E MITIGAZIONE DEL RISCHIO DI SISTEMI DI ACCUMULO E TRASPORTO DI IDROGENO E BLEND (LA2.19)

Paola Russo (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Sapienza Università di Roma)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: Progetto 1.3 "Progetto Integrato Tecnologie dell'idrogeno"

Linea di attività: LA2.19

Responsabile del Progetto: *Luca TURCHETTI, ENEA*

Responsabile Linea di Attività: DICMA, Sapienza Università di Roma

Mese inizio previsto: Gennaio 2022

Mese inizio effettivo: Gennaio 2022

Mese fine previsto: Giugno 2023

Mese fine effettivo: Giugno 2023

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Valutazione e mitigazione del rischio di sistemi di accumulo e trasporto di idrogeno e blend"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Paola Russo

## Indice

1	RISULTATI ATTESI .....	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....	15
4	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	16
5	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	17
6	EVENTI DI DISSEMINAZIONE .....	21
7	BIBLIOGRAFIA.....	22

## 1 Risultati attesi

I risultati attesi sono:

- determinazione delle condizioni di stoccaggio dell'idrogeno (tra quelle analizzate) che presentano maggiore rischio;
- valutazione dell'eventuale rischio aggiuntivo dell'idrogeno rispetto al gas naturale nel trasporto in gasdotti.

I risultati andranno nella direzione di contribuire alla costituzione di un quadro normativo in coerenza con le linee guida e le strategie definite a livello europeo e internazionale, favorendo le innovazioni tecnologiche e lo sviluppo competitivo per la filiera dell'idrogeno con benefici e ricadute in termini di decarbonizzazione del sistema energetico nel suo complesso.

L'obiettivo finale è quello di fornire supporto tecnico-scientifico agli enti preposti alla definizione di standard e norme di qualità, sicurezza e certificazione della filiera dell'idrogeno.

## 2 Risultati ottenuti

### 2.1 *Determinazione delle condizioni di stoccaggio dell'idrogeno (tra quelle analizzate) che presentano maggiore rischio*

Per raggiungere tale risultato si è proceduto attraverso il raggiungimento dei seguenti obiettivi intermedi, come descritto in dettaglio nel seguito:

- analisi dei problemi di sicurezza delle principali tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno (fuori terra);
- identificazione degli strumenti per l'analisi di rischio di stoccaggi di idrogeno (fuori terra);
- confronto tra i rischi di diverse condizioni di stoccaggio dell'idrogeno (fuori terra).

Per lo stoccaggio di idrogeno gassoso ad alta pressione l'analisi quantitativa del rischio ha mostrato che i parametri che determinano maggiore rischio sono la capacità e la pressione di stoccaggio. In generale, è stato riscontrato che il rischio aumenta con l'aumentare della capacità di stoccaggio sia perché aumentano le conseguenze degli scenari di incendio e esplosione in termini di durata totale del rilascio e conseguentemente di distanza di danno, sia perché aumenta la frequenza di rilascio aumentando il numero di componenti dello stoccaggio stesso (bombole, valvole, raccordi). Inoltre, è stato osservato un aumento significativo del rischio se l'idrogeno viene immagazzinato ad alta pressione perché un aumento della pressione di stoccaggio aumenta la portata di gas rilasciata in caso di perdita e quindi le distanze di danno.

Per lo stoccaggio di idrogeno liquido i dati specifici sull'affidabilità del sistema e la di frequenza di guasto di componenti specifici per l'idrogeno liquido sono limitati. Per cui l'analisi condotta si è limitata all'analisi delle conseguenze, in particolare, per il *worst case* scenario corrispondente alla rottura catastrofica di un carro bombolaio nel caso di idrogeno gassoso e di un serbatoio per l'idrogeno liquefatto, con conseguente rilascio di idrogeno e successivo innesco. Nel caso di incendio l'effetto della radiazione termica sulle persone e sugli edifici circostanti è stato calcolato a maggiore distanza per l'idrogeno gassoso che per l'idrogeno liquido; mentre nel caso di un'esplosione originata da idrogeno liquido gli effetti della sovrappressione sono risultati più severi rispetto all'idrogeno gassoso a causa della formazione di una pozza di LH<sub>2</sub>.

#### 2.1.1 *Analisi dei problemi di sicurezza delle principali tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno (fuori terra)*

Lo stoccaggio di grandi quantità di idrogeno per lunghi periodi di tempo è un passo fondamentale nella costruzione dell'infrastruttura Power to gas, che regolerà il consumo e la produzione di idrogeno e garantirà la continuità della fornitura ai clienti.

L'idrogeno può essere immagazzinato fisicamente come gas compresso (cGH<sub>2</sub>) o come liquido criogenico (LH<sub>2</sub>). I sistemi di stoccaggio dell'idrogeno gassoso richiedono tipicamente recipienti a gas compresso resistenti fino a 700 bar di pressione. Lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido richiede temperature estremamente basse perché il suo punto di ebollizione a 1 atm di pressione è di -253°C. L'LH<sub>2</sub> è comunemente impiegato per lo stoccaggio stazionario e il trasporto di idrogeno. L'idrogeno può anche essere immagazzinato nei materiali: sulle superfici dei solidi (per adsorbimento) o all'interno dei solidi (per assorbimento) (Molkov, 2012).

Il modo più comune per immagazzinare l'idrogeno come gas compresso o come liquido criogenico è in bombole o serbatoi metallici o compositi. La tecnologia crio-compressa è un'altra utile alternativa che consiste nello stoccaggio di idrogeno ad alta pressione e bassa temperatura.

#### Stoccaggio di idrogeno come gas compresso

I problemi principali con lo stoccaggio dell'idrogeno come gas compresso sono la quantità di energia necessaria per il processo di compressione, i problemi di sicurezza inerenti allo stoccaggio dell'idrogeno a pressioni così elevate e i costi aggiuntivi, ed il peso delle bombole progettate per immagazzinare l'idrogeno ad alte pressioni. Problemi come la permeazione e l'infragilimento sono proporzionali alla pressione del gas, quindi, a pressioni più elevate questi possono presentare un problema maggiore.

Per quanto riguarda i problemi di sicurezza, a causa delle piccole dimensioni della sua molecola, l'idrogeno è soggetto a perdite/fughe. Prevalentemente i rilasci/perdite di idrogeno hanno origine da valvole e connessioni (HyFacts Project). I rilasci possono non essere innescati o innescati (incendio /esplosione). Sebbene una rottura completa di un tubo o di un contenitore sia un evento raro, dovrebbe essere considerato come uno scenario credibile nel peggiore dei casi. Un rilascio di idrogeno attraverso un dispositivo di limitazione della pressione (PRD) o dalla rottura di un tubo risulta in un getto di gas ad alta pressione. La Tabella 1 riassume le tipologie di perdite e le componenti che possono essere soggette a fughe di idrogeno (EIGA, 2007).

**Tabella 1. Tipologie di perdite e scenari sviluppati dall'EIGA (2007)**

Componente	Tipo di perdita
Tubazioni	Perforazione, rottura
Flangia	Guasto della guarnizione, movimento termico, crepe nel materiale
Giunti saldati	Frattura nella saldatura
Giunti brasati	Crepa nella saldatura, fusione della saldatura
Giunto ad unione	Movimento termico, fuga
Giunto a vite	Fuga, problemi al sigillante, crepa, spaccatura del materiale
Connessione tra tubi	Perdita da guarnizione, spaccatura del materiale, errore umano
Valvola	Perdita dallo stelo, perdita dalla guarnizione, rottura dell'incastellatura a seguito di un impatto
Tubi flessibili	Rottura da perforazione
Strumentazione	Rottura dell'elemento
Regolatori	Rottura del diaframma, perdita dalla guarnizione, rottura a valle (sovrapressione)
Valvole soleinodali	Perdita dalla guarnizione
Pompe	Perforazione, perdita dalla guarnizione
Cilindro/vessel	Perforazione, rottura, permeazione

L'idrogeno rilasciato può bruciare in diverse modalità di combustione, tra cui *flash fire*, *jet fire*, deflagrazione, detonazione, ecc. Gli incendi di idrogeno possono variare da microfiamme con una portata in massa di  $10^{-9}$  kg/s a fiamme ad alta portata (centinaia di kg/s). I rilasci di idrogeno possono bruciare come fiamme a diffusione laminari o fiamme turbolente non premiscelate a seconda del numero di Reynolds (Re) al foro di uscita della perdita. Le fiamme possono essere controllate dalla galleggiabilità e dalla quantità di moto. La maggior parte dei rilasci pericolosi di idrogeno avverrà in un regime dominato dalla quantità di moto. I *jet fires*, cioè le fiamme a getto, possono essere, a seconda delle condizioni di uscita del rilascio, subsonici (numero di Mach  $M < 1$ ), sonici e supersonici altamente sotto-espansi (*under-expanded jet fires*). Negli scenari in cui è possibile una rottura catastrofica del serbatoio di stoccaggio con l'immediato rilascio di idrogeno nell'atmosfera circostante si possono formare *fireball*, cioè delle "sfere di fuoco" di grandi dimensioni (decine di metri). La presenza di ostacoli, superfici e confinamenti influisce notevolmente sui *jet fires*.

Per quanto riguarda il flusso di calore radiativo, è necessario far notare che una fiamma a idrogeno emette una radiazione infrarossa minima e praticamente nessuna radiazione visibile. A causa dell'assenza di bande di radiazione di CO<sub>2</sub> e del forte assorbimento da parte del vapore acqueo ambientale, il rapporto tra la lunghezza di fiamma visibile e infrarosso è 0,88 e il rapporto tra la lunghezza della fiamma ultravioletta e infrarossa è 0,78 (Houf and Schefer, 2007). Dal confronto della radiazione termica prodotta da idrogeno (200 bar), CNG (200 bar) e GPL (10 bar) risulta che la radiazione termica del *jet fire* d'idrogeno è leggermente inferiore a quella del CNG ed entrambe sono significativamente inferiori alla radiazione termica di una fiamma GPL. A causa della combustione incompleta, CNG (gas naturale compresso) e GPL (gas di petrolio liquefatto) producono CO<sub>2</sub>, CO, fuliggine e altri prodotti, che hanno un effetto maggiore sulla radiazione

rispetto all'idrogeno. Questo fenomeno spiega perché la combustione dell'idrogeno sia caratterizzata da effetti termici inferiori rispetto ad altri comuni combustibili, anche se la temperatura supera quella di una fiamma a metano. Ad ogni modo, i flussi di calore convettivo e radiativo rimangono ancora importanti e devono essere valutati per la protezione della vita, del patrimonio e dell'ambiente.

Se invece la perdita avviene da un foro di diametro inferiore al diametro critico (circa 1 mm) la fiamma può spegnersi (fenomeno di blow-out) con conseguente possibilità di accumulo di idrogeno e successiva deflagrazione e transizione deflagrazione-detonazione (DDT) con onde di pressione e effetti termici devastanti.

Analogamente se l'innesco dell'idrogeno rilasciato non è immediato (jet fire), ma ritardato può avvenire una deflagrazione o una detonazione. Le deflagrazioni all'aperto, in assenza di ostacoli, si propagano con velocità subsoniche e possono generare sovrappressioni (pressione superiore a quella atmosferica) di circa 10 kPa. Le deflagrazioni in ambienti chiusi (es contenitori) e/o confinati possono portare a sovrappressioni più significative. Durante la deflagrazione, la pressione cresce in modo praticamente uniforme all'interno di un contenitore. La deflagrazione in un contenitore può essere attenuata con un sistema di sfiato che rappresenta la tecnica di mitigazione delle esplosioni più economica e diffusa.

I seguenti fattori possono influenzare la gravità delle deflagrazioni: i) la composizione della miscela idrogeno-ossidante). Le miscele idrogeno-aria vicine alla velocità massima di combustione sono più inclini all'accelerazione della fiamma, con conseguente sovrappressione più elevata. La pressione massima di deflagrazione della miscela stechiometrica idrogeno-ossigeno in un recipiente chiuso è superiore di circa il 20% alla pressione massima di esplosione della miscela stechiometrica idrogeno-aria. ii) L'uniformità della miscela idrogeno-ossidante. Le miscele non uniformi hanno conseguenze più gravi rispetto alle miscele uniformi con la stessa massa iniziale di idrogeno. iii) Il livello di confinamento (cioè pareti e soffitto). iv) Il grado di congestione (l'effetto degli ostacoli).

La detonazione, in cui l'onda di pressione e l'onda di combustione sono accoppiate, si propaga con una velocità supersonica. La velocità dell'onda di detonazione dipende dalla stechiometria della miscela idrogeno-aria e varia da 1.600 a 2.000 m/s. Anche le sovrappressioni sono molto più elevate: circa 1.500 kPa. La detonazione è lo scenario peggiore per un incidente con l'idrogeno. L'intervallo di detonabilità dell'idrogeno in aria è compreso tra 11 e 59 vol. % (Alcock et al., 2001), più ristretto e compreso nell'intervallo di infiammabilità di 4-75 vol. %. Vale la pena notare che i limiti di detonabilità non sono caratteristiche fondamentali della miscela, poiché dipendono fortemente dalle dimensioni dell'impianto sperimentale in cui vengono misurati.

#### Stoccaggio di idrogeno come liquido criogenico

Nell'ambito del progetto PRESLHY è stata effettuata una revisione della letteratura esistente sui fenomeni fisici associati al LH<sub>2</sub> (D2.2 "Analisi dello stato dell'arte", 2018). Su questa base, per definire i diversi scenari di pericolo e le conseguenze associate, viene considerato solo lo stoccaggio di LH<sub>2</sub>.

La Tabella 2 riassume questi eventi, con le cause iniziali e le potenziali conseguenze finali.

Riguardo agli scenari possibili, si può evidenziare che alcuni di essi sono specifici dell'idrogeno liquido, altri dello stato gassoso o simili. Il comportamento del rilascio di idrogeno liquido, e quindi le conseguenze associate, dipenderà dalla pressione iniziale. Questo è il motivo per cui nella Tabella 2 per ogni scenario ed evento temuto vengono forniti dettagli sulla pressione e sullo stato dell'idrogeno.

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 sovrappressione dovuti all'accensione. Uno 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 (Cirrone et al., 2019).

Nel caso di un rilascio di LH<sub>2</sub> 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. Solitamente la condensazione dell'umidità atmosferica aggiungerà anche acqua alla nube di miscela, rendendola visibile e ancora più densa.

Tabella 2. Descrizione dei possibili scenari e pericoli del LH<sub>2</sub>

Scenario	Principali condizioni	Conseguenze
<b>1 – Esplosione del serbatoio alla pressione operativa (P<sub>w</sub>) (incendio / impatto frammenti)</b>	100% gas H <sub>2</sub> - 10 bar – contenitore tipo I	Sovrappressione e proiezione di frammenti
<b>2 – Evento accidentale con il serbatoio di LH<sub>2</sub> (caso di incendio) a 2P<sub>w</sub></b>	Esplosione del serbatoio di LH <sub>2</sub> Flash-fire	“BLEVE” con effetti termici
<b>3 – Danneggiamento del serbatoio (apertura o perforazione)</b>	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 sovrappressione nel caso di innesco della miscela infiammabile
<b>4 - Perdita dalle tubazioni tra il serbatoio e la pompa</b>	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 sovrappressione nel caso di innesco della miscela infiammabile
<b>5 – Perdita dalle tubazioni tra la pompa ed il vaporizzatore atmosferico</b>	1000 bar, liquido * rilascio pressurizzato bifase con le caratteristiche di un getto di gas ad elevata pressione	Comportamento simile al getto di gas ad elevata pressione e sovrappressione nel caso di innesco
<b>6 - Esplosione del serbatoio di LH<sub>2</sub> alla pressione di rottura (P<sub>R</sub>)</b>	100% gas - 10 bar, tipo I	Sovrappressione e proiezione di frammenti

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

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. Pertanto, le conseguenze in caso di accensione di questa nube infiammabile potrebbero essere più severe 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 - produrrà le conseguenze più rilevanti in caso di accensione, o quale sarà la conseguenza della combinazione di questi due fenomeni fisici.

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

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.

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'LH<sub>2</sub> che, sebbene immagazzinato criogenicamente, è anche

a pressione modesta. Sebbene i serbatoi di LH<sub>2</sub> 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 un BLEVE con una fireball a causa di uno sfiato inadeguato della pressione. Sono disponibili pochi studi sperimentali sui BLEVE da LH<sub>2</sub> (Pehr, 1996). Per cui anche i modelli analitici e teorici proposti in letteratura (Ustolin and Paltrinieri, 2020; Ustolin et al., 2020) per valutare le conseguenze di un BLEVE in termini di pressione e rischi termici non sono estesamente validati.

### Stoccaggio di idrogeno in materiali solidi

Contrariamente alle opzioni di stoccaggio di cGH<sub>2</sub> e LH<sub>2</sub>, la perdita accidentale del confinamento può verificarsi solo se i materiali vengono riscaldati portando a un rilascio di idrogeno. I pericoli e i problemi di sicurezza associati agli stoccaggi solidi sono quindi i seguenti:

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

#### 2.1.2 Identificazione degli strumenti per l'analisi di rischio di stoccaggi di idrogeno (fuori terra)

Tra le varie tecnologie ad idrogeno analizzate in letteratura è stato riscontrato la presenza di un numero significativo di studi rivolti all'analisi di rischio delle stazioni di rifornimento dei veicoli fuel cell (FCHV) e quindi ai sistemi di stoccaggio in esse utilizzati.

Gye et al. (2019) e Honselaar, Pasaoglu e Martens (2018) hanno effettuato una valutazione quantitativa del rischio per l'autorizzazione di stazioni di rifornimento di idrogeno rispettivamente in Corea (Gye et al., 2019) e nei Paesi Bassi (Honselaar, Pasaoglu e Martens, 2018). I loro studi mostrano che i rischi principali per gli HRS sono principalmente le perdite dai carri bombolai e dai filtri del carburante. Per prevenire gli incidenti nelle stazioni di rifornimento di idrogeno, sono stati impiegati metodi di valutazione del rischio per convalidare la sicurezza del modello di stazione di idrogeno e i risultati hanno mostrato che l'impatto fatale è direttamente correlato alle dimensioni della perdita (Jeon et al., 2023). In spazi limitati, la ventilazione si è dimostrata un punto chiave per ridurre la concentrazione di idrogeno e ridurre i rischi dell'idrogeno rilasciato (Qian et al., 2020).

I dati raccolti nell'ambito del progetto MultHyFuel sono stati utilizzati per effettuare un'analisi statistica. Al fine di evidenziare quali sono le metodologie e gli strumenti più utilizzati per la valutazione del rischio, nonché gli scenari critici e le relative barriere di sicurezza.

Per quanto riguarda i metodi di valutazione del rischio, quelli più comunemente utilizzati per l'idrogeno sono HAZID (HAZards Identification), HAZOP (HAZard and Operability) e QRA (Quantitative Risk Assessment). Inoltre, l'analisi statistica delle valutazioni del rischio presenti in letteratura ha permesso di evidenziare che le metodologie utilizzate per la valutazione del rischio sono diverse da un Paese all'altro e che alcuni Paesi (non l'Italia) hanno requisiti normativi relativi ai metodi di valutazione del rischio da utilizzare (ad esempio i Paesi Bassi con l'uso del QRA).

Per quanto riguarda i criteri di accettazione del rischio, esistono due approcci:

- approccio semi-quantitativo con l'uso di una matrice
- approccio quantitativo con l'uso di un rischio medio individuale o di una matrice.

Mentre alcuni Paesi hanno stabilito i criteri di accettazione del rischio nel quadro normativo (ad esempio, Paesi Bassi o Francia) questo non è stato fatto in Italia.

I database più comunemente citati per le frequenze delle perdite sono il BEVI/Purple Book e il database dei Sandia National Laboratories (HyRAM), il primo non è specifico per l'idrogeno come risulta invece l'HyRAM. Per quanto riguarda il software di modellazione, PHAST è lo strumento di modellazione delle conseguenze

più frequentemente utilizzato, ma a causa della specificità dell'idrogeno, viene utilizzato anche HyRAM o l'analisi fluidodinamica computazionale (CFD), quest'ultima nel caso di specifici scenari o configurazioni (ad es. per esplosioni confinate).

Per quanto riguarda le apparecchiature a maggior rischio esse risultano i distributori, i sistemi di stoccaggio e i compressori. L'analisi degli incidenti che hanno coinvolto le HRS in Giappone e negli Stati Uniti confermano l'analisi della letteratura: i distributori, i compressori e i sistemi di stoccaggio sono le apparecchiature maggiormente interessate dagli incidenti

In particolare, per quanto riguarda lo stoccaggio di idrogeno, dall'analisi degli scenari a rischio più elevato, è stato osservato che lo scenario critico più comune è una perdita da un serbatoio. La classificazione di rischio più elevata può essere spiegata dall'alta frequenza di piccole perdite sugli accessori di stoccaggio, a una perdita sulle valvole, alla rottura delle tubazioni degli strumenti.

L'idrogeno una volta rilasciato può essere innescato e dare luogo a:

- Jet fire in caso di innesco immediato del gas infiammabile rilasciato;
- UVCE (esplosione non confinata) e flash fire in caso di innesco ritardato di una nube infiammabile;
- VCE (esplosione confinata) in caso di perdita di idrogeno in uno spazio ristretto che porta ad esplosione in caso di innesco ritardato.

Inoltre, è stato possibile stabilire un elenco, sebbene non esaustivo, di barriere di sicurezza relative a scenari critici per la sicurezza di stoccaggi di idrogeno, quali: pareti tagliafuoco, i rilevatori di gas e di incendio con le relative valvole di arresto automatico di sicurezza e le valvole di intercettazione come parte di un SIF (Safety Instrumented Function).

Per quanto riguarda l'analisi di rischio di sistemi di stoccaggio di idrogeno liquido, recentemente, lo strumento HyRAM è stato ampliato per includere modelli fisici deterministici del comportamento dell' $LH_2$  (Ehrhart et al., 2020). Tuttavia, HyRAM 3.0 necessita ancora di nuovi dati e modelli probabilistici per i pericoli e gli scenari di guasto specifici dei sistemi  $LH_2$ . In generale, i dati documentati sulla frequenza e la probabilità di guasto specifici dei sistemi a idrogeno sono limitati. Di conseguenza, il numero di valutazioni del rischio che riguardano specificamente gli scenari  $LH_2$  è limitato. Inoltre, queste analisi si concentrano maggiormente sull'analisi delle conseguenze, in parte a causa della mancanza di dati specifici sull'affidabilità del sistema o sulla frequenza dei guasti (Lowesmith et al., 2014; Yoo et al., 2021). Lowesmith et al. (2014) hanno esplorato i rischi legati alla liquefazione, allo stoccaggio e al trasporto dell' $LH_2$ . Al-shanini et al. (2014) hanno sviluppato un'analisi approfondita degli scenari di incidente per una stazione di rifornimento di  $LH_2$ . Recentemente, Yoo et al. (2021) hanno presentato un confronto completo delle valutazioni del rischio dell'idrogeno liquefatto e gassoso, incentrato sull'analisi delle conseguenze.

Per quanto riguarda invece i serbatoi di stoccaggio di idrogeno a base di idruri, un solo lavoro è stato trovato in letteratura che sviluppa una valutazione quantitativa del rischio (QRA) ma esso riguarda lo stoccaggio a bordo dei veicoli leggeri a celle a combustibile, con particolare attenzione ai pericoli derivanti da potenziali collisioni veicolari che colpiscono i serbatoi di idrogeno basati su idruri (Khalil, 2015).

### 2.1.3 Confronto tra i rischi di diverse condizioni di stoccaggio dell'idrogeno (fuori terra).

La valutazione quantitativa del rischio (QRA) di sistemi di stoccaggio di idrogeno non è stata studiata a fondo, sebbene sia stata applicata con successo a vari componenti dell'economia dell'idrogeno, come la produzione di idrogeno e le stazioni di rifornimento di idrogeno (come già discusso nel paragrafo precedente).

Recentemente, i risultati dell'analisi di rischio quantitativa condotta da Le et al. (2023) hanno mostrato che la capacità e la pressione di stoccaggio hanno la maggiore influenza sul rischio di un sistema di stoccaggio di idrogeno gassoso ad alta pressione. Viceversa, l'effetto della portata massica e della temperatura sono meno significativi. In generale, è stato riscontrato che il rischio aumenta con l'aumentare della capacità di stoccaggio, per due ordini di motivi: in primo luogo, l'analisi delle conseguenze ha dimostrato che per uno stoccaggio di maggiore capacità aumentano le conseguenze degli scenari incidentali (incendio o esplosione), in termini di durata totale del rilascio e conseguentemente di distanza di danno (ad esempio la massima sovrapressione nel caso di un'esplosione può riscontrarsi fino a una distanza che va da 10 a 40 m se la

pressione di stoccaggio aumenta da 100 a 700 bar); in secondo luogo, in un sistema di più grande capacità la presenza di più componenti (ad es. bombole, raccordi, valvole, tubi) determina anche un aumento della frequenza di rilascio (perdita di gas). D'altra parte, i risultati della QRA rivelano un aumento significativo delle conseguenze se l'idrogeno viene immagazzinato ad alta pressione perché un aumento della pressione di stoccaggio aumenta la portata di gas rilasciata in caso di perdita.

Lo studio, in conclusione, ha evidenziato l'importanza della conduzione dell'analisi del rischio e l'importanza di considerare i costi associati alla mitigazione del rischio nella progettazione del sistema di stoccaggio dell'idrogeno.

Per i sistemi di stoccaggio di idrogeno liquido, dallo studio della letteratura è stato possibile identificare gli scenari di rischio ad essi legati nonché le principali modalità di guasto (Correa-Jullian e Groth, 2022). In particolare, i principali eventi di guasto che determinano il rischio più elevato di rilascio di idrogeno liquido sono: a) un malfunzionamento del sistema di valvole di sicurezza del serbatoio di stoccaggio di idrogeno liquido dovuto alle temperature criogeniche; b) un guasto della valvola pneumatica tra il serbatoio di stoccaggio e la pompa criogenica. A partire da questi eventi di guasto e il conseguente rilascio di idrogeno liquido è stato definito un albero degli eventi (ETA) che include oltre agli scenari già individuati per l'idrogeno gassoso (jet fire, flash fire, UVCE) anche gli scenari tipici per l'idrogeno liquido, quali: pozza di liquido criogenico e nube (plume) criogenica.

I risultati dello studio hanno evidenziato che le frequenze di perdita e di guasto dei diversi componenti specifici per l'idrogeno liquido (attualmente non disponibili) sono fondamentali per valutare correttamente il rischio. Infatti, fino ad oggi, l'analisi si è concentrata sulle perdite stimate da dati industriali relativi a gas diversi dall'idrogeno e su quelli, in numero limitato, specifici dell'idrogeno gassoso. D'altra parte, è emersa la necessità di sviluppare di modelli fisici che descrivano l'effetto dei tassi di evaporazione sulle probabilità di innesco della perdita.

Un confronto tra le modalità di stoccaggio dell'idrogeno come gas in pressione e liquido criogenico può al momento quindi essere basato solo sull'analisi delle conseguenze. Yoo et al. (2021) hanno considerato il *worst-case* scenario corrispondente alla rottura catastrofica di un carro bombolaio, ad esempio, nel caso di idrogeno gassoso e di un serbatoio per l'idrogeno liquefatto, con conseguente rilascio di idrogeno e possibile incendio o esplosione. Nel caso di un incendio generato da idrogeno gassoso l'effetto della radiazione termica sulle persone e sugli edifici circostanti è stato calcolato a maggiore distanza rispetto a quello di idrogeno liquido, mentre nel caso di un'esplosione originata da idrogeno liquido gli effetti della sovrappressione sono risultati più severi rispetto all'idrogeno gassoso a causa della formazione di una pozza di LH<sub>2</sub>.

## 2.2 Valutazione dell'eventuale rischio aggiuntivo dell'idrogeno rispetto al gas naturale nel trasporto in gasdotti.

Per la valutazione del rischio aggiuntivo dovuto all'utilizzo di idrogeno rispetto al gas naturale nel trasporto in gasdotti si è proceduto attraverso i seguenti obiettivi intermedi:

- Analisi dell'effetto dell'idrogeno sulle proprietà chimico-fisiche di blend idrogeno-gas naturale
- Analisi del comportamento di rilasci di blend idrogeno-gas naturale
- Analisi comparativa di rischio dell'idrogeno rispetto al gas naturale nel trasporto in gasdotti

I risultati dell'analisi di rischio per gasdotti ad alta pressione di idrogeno e metano hanno mostrato che solo gli scenari di innesco immediato del gas rilasciato, jet fire, sono adatti per un'analisi comparativa. Ciò è dovuto in gran parte all'incertezza della posizione dell'accensione nel caso di innesco ritardato, per scenari quali flash fire ed esplosione, e quindi al gran numero di variabili che dovrebbero essere considerate per produrre risultati attendibili. D'altra parte, i modelli semplificati generalmente utilizzati dai software per la modellazione delle deflagrazioni e l'incapacità dei software di modellare le detonazioni limitano qualsiasi interpretazione significativa dei risultati delle esplosioni.

Nel worst case scenario di completa rottura della tubazione per tre diversi livelli di pressione, l'analisi comparativa per lo scenario di jet fire ha mostrato che l'aumento del rischio per l'idrogeno è trascurabile rispetto al gas naturale, essendo l'intensità massima della radiazione termica simile per i due gas.

Inoltre, il rischio dell'idrogeno si riduce a una distanza maggiore dal punto di rilascio, dove il modello prevede una fiamma di metano più lunga.

Un ruolo importante per le conclusioni raggiunte rivestono i dati di probabilità di accensione utilizzati per l'analisi e che sono limitati per l'idrogeno.

### 2.2.1 Analisi dell'effetto dell'idrogeno sulle proprietà chimico-fisiche di blend idrogeno-gas naturale

Le proprietà dell'idrogeno differiscono da quelle del metano. L'idrogeno ha un'energia di accensione di 0,017 mJ (Molkov, 2012), notevolmente inferiore all'energia di accensione del metano, pari a 0,47-0,50 mJ (Cui et al., 2016) del metano. I limiti di infiammabilità dell'idrogeno sono stati misurati e riportati con metodi diversi, ossia dal 4% al 75% (Molkov, 2012), più ampi di quelli del metano, ossia dal 4% al 17% (Miao et al., 2011).

Queste due differenze significative devono essere tenute in considerazione nelle linee guida sulla sicurezza. L'introduzione dell'idrogeno nella rete del gas può portare a un aumento della probabilità di accensione delle miscele idrogeno-metano.

L'aggiunta di idrogeno al gas naturale influenza direttamente diverse proprietà del gas: densità, potere calorifico inferiore (LHV), potere calorifico superiore (HHV), indice di Wobbe, numero di metano, velocità laminare di fiamma e limiti di infiammabilità inferiore e superiore (LFL e UFL). Inoltre, l'aggiunta di idrogeno al gas naturale ha come effetto la variazione del consumo di energia dei turbocompressori presenti nelle stazioni di compressione presenti lungo i gasdotti.

Deymi-Dashtebayaz et al. (2019) hanno studiato come variano densità relativa, potere calorifico, limiti di infiammabilità ed energia richiesta dai compressori per cinque gas naturali con composizione differente all'aumentare della concentrazione di idrogeno dall' 1 al 10%vol:

Poiché il gas naturale è composto principalmente da metano, il valore della densità relativa dipende significativamente dalla sua frazione molare nel gas naturale. A parità di concentrazione di idrogeno, il gas naturale con la maggior frazione molare di metano è quello che possiede la densità relativa inferiore (0.56 vs 0.71 per concentrazioni di metano del 98.6%vol vs 79%vol). Poiché la densità dell'idrogeno è minore di quella del gas naturale (di circa nove volte), l'aumento della concentrazione di idrogeno in blend causa una riduzione della densità relativa della miscela (da 0.56 a 0.51 per miscele da 1 a 10%vol in H<sub>2</sub>-gas naturale (98.6%vol di metano)). Inoltre, nella maggior parte dei casi la densità decresce linearmente all'aumentare della concentrazione di idrogeno, ma piccole deviazioni dal modello lineare possono essere riscontrate a causa dell'alta concentrazione di altri componenti quali ad esempio il solfuro di idrogeno (6% vol H<sub>2</sub>S).

Il potere calorifico superiore (HHV) dell'idrogeno è di 13 MJ/Nm<sup>3</sup>, mentre quello del gas naturale è di circa 40 MJ/Nm<sup>3</sup> ed essendo, quindi, la densità energetica dell'idrogeno inferiore di circa 3 volte di quella del gas naturale, l'immissione di idrogeno nel gas naturale riduce l'energia termica che arriva all'utenza a portata volumetrica costante. Analogo discorso anche per il potere calorifico inferiore (LHV) dell'idrogeno che è minore di quello del gas naturale.

Per quanto riguarda i limiti di infiammabilità inferiore (LFL) e superiore (UFL), l'aggiunta di idrogeno alla miscela aumenta entrambi all'aumentare della concentrazione di idrogeno, anche se in maniera differente: l'aggiunta del 10%vol di idrogeno influenza maggiormente l'UFL rispetto al LFL, ad esempio per un gas naturale con 98.6%vol di metano UFL aumenta da circa 14 a 14.6%. Tali risultati sono confermati anche a più alte concentrazioni di H<sub>2</sub>: per un gas naturale con UFL pari a 16.8% l'aggiunta di concentrazioni di idrogeno del 20, 40, 60, 80%vol fino a 100%vol determina un incremento dell'UFL, rispettivamente, a 20.9%, 26%, 33.9%, 47% e 76.5 (Miao et al., 2011)

L'indice di Wobbe (W) è un indice dell'intercambiabilità dei gas combustibili poiché, indipendentemente dal potere calorifico, due miscele gassose diverse con lo stesso W sviluppano la stessa potenza termica nel bruciatore. Per questo motivo, l'indice di Wobbe è di gran lunga il parametro più importante. Se H è il potere

calorifico del gas e  $d$  è la densità relativa ( $\frac{\rho_{gas}}{\rho_{aria}}$ ), l'indice di Wobbe può essere definito come:  $W = \frac{H}{\sqrt{d}}$ .

L'aggiunta di idrogeno al gas naturale diminuisce leggermente l'indice di Wobbe (ad esempio, con il 10% di H<sub>2</sub> l'indice di Wobbe diminuisce di circa il 3%, passando da 15.4 a 15 kWh/m<sup>3</sup> (Deymi-Dashtebayaz et al., 2019); aumentando la concentrazione di H<sub>2</sub> ulteriormente fino al 20 e al 30%vol la diminuzione dell'indice dei wobbe raggiunge il 5.2% e il 7.9% (de Santoli et al., 2017)

La velocità laminare di fiamma è un parametro caratteristico della combustione di una miscela infiammabile. Se le condizioni fluidodinamiche della miscela infiammabile davanti al fronte di fiamma sono laminari, la velocità con cui il fronte di fiamma avanza rispetto ai gas incombusti dipende solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile, oltre che dalla sua composizione e dalla temperatura e pressione ambiente, e prende il nome di velocità laminare di fiamma.

All'aumentare della percentuale di idrogeno aggiunta al metano la velocità laminare di fiamma (0,4 m/s) aumenta; in particolare, si ha un aumento di circa il 5% per un blend al 10% vol di idrogeno che raggiunge circa il 20% per un blend al 30%vol di idrogeno (Cammarota et al., 2009, Hu et al., 2009; Huang et al., 2006, Miao et al., 2008).

### 2.2.2 Analisi del comportamento di rilasci di blend idrogeno-gas naturale

L'analisi della letteratura su blend idrogeno-metano ha evidenziato che **nel caso di dispersione** la miscela ha comportamenti diversi in base al rapporto di miscela.

Dal punto di vista sperimentale, Marangon e Carcassi (2014) hanno dimostrato che, all'aumentare della quantità di idrogeno in una miscela con metano, le caratteristiche della dispersione cambiano. Quando il contenuto di idrogeno aumenta, il pennacchio complessivo ha un movimento più verticale, mentre le miscele con più metano non si disperdono allo stesso modo verso l'alto. Ciò è stato dimostrato utilizzando dei sensori di ossigeno all'interno di una cella di prova. Mejia et al. (2020) hanno condotto esperimenti con vari raccordi e componenti del gas naturale per capire il comportamento dell'idrogeno e del gas naturale a seguito di una perdita. È stato dimostrato che quando il flusso si stabilizza e non è più influenzato dalle transizioni, il rapporto di perdita volumetrica dell'idrogeno rispetto al gas naturale è di circa 1,4 a pressioni inferiori a 5 kPa. Quando il rapporto L/D è molto più piccolo, l'effetto delle transizioni flusso sonico-subsonico gioca un ruolo maggiore e questo fa sì che il rapporto di perdita di idrogeno rispetto al gas naturale sia più vicino a 2,25-2,30 per pressioni pari o inferiori a 5 kPa. Lowesmith e Hankinson (2009) hanno allestito una cella di prova per studiare la dispersione di miscele di idrogeno e metano, utilizzando rapporti di miscela del 10%/90%, 20%/80% e 50%/50% di idrogeno e metano. I risultati di questo studio concordano con quelli di Mejia et al. (2020) e dimostrano che una maggiore concentrazione di idrogeno in una miscela produce un tasso di rilascio complessivo più elevato.

Tutti questi esperimenti dimostrano che ci sono differenze nel rilascio e la dispersione di blend quando si aggiunge l'idrogeno al gas naturale. Il fatto che tasso di perdita volumetrica di una miscela aumenta con il

contenuto di idrogeno è dovuto alle differenti proprietà dei gas che compongono la miscela che fanno sì che l'idrogeno puro abbia una velocità sonica molto più elevata e un minore accumulo a livello del suolo rispetto al metano puro.

Anche attraverso la modellazione con la CFD e altri strumenti di calcolo, sono state valutate le caratteristiche di dispersione dell'idrogeno e del gas naturale

Wilkening e Baraldi (2007), utilizzando un codice disponibile in commercio chiamato CFD-ACE per studiare le dispersioni di idrogeno e metano utilizzando simulazioni sia 2D che 3D, hanno dimostrato che l'idrogeno ha una dispersione verticale maggiore rispetto al metano, che tende ad accumularsi più vicino al suolo. Gli autori affermano che è più probabile che le fonti di accensione siano a terra e che questa informazione è utile per l'analisi del rischio. Inoltre, i risultati delle simulazioni indicano una nube infiammabile più ampia per l'idrogeno rispetto al metano.

Per quanto riguarda invece gli eventi di accensione immediata che portano ad un jet fire, Lowesmith e Hankinson (2012) hanno condotto esperimenti di incendio a getto verticale ad alta pressione su larga scala utilizzando una miscela di idrogeno e gas naturale. Partendo da gas naturale (93% di metano, 5% di etano, 0,3% di propano e 1,7% di azoto), è stata preparata una miscela di idrogeno/gas naturale al 22%/78%, rilasciata a 70 bar attraverso un foro di 150 mm. La frazione irradiata nei primi 100 s per il jet fire della miscela è stata misurata pari 0,29 mentre per il gas naturale pari a 0,30. Il che dimostra che una miscela 22%/78% di idrogeno/gas naturale ha un flusso di calore complessivo molto simile a quello di un incendio a getto al 100% di gas naturale. Successivamente Lowesmith e Hankinson (2013) hanno condotto esperimenti di jet fire ad alta pressione su larga scala, con una fiamma a getto orizzontale. In totale sono stati effettuati sei test, tre con una miscela di idrogeno e gas naturale e tre con solo gas naturale. La miscela era costituita da idrogeno/gas naturale al 24%/76%, con 3 diverse dimensioni del diametro di rilascio. I risultati hanno dimostrato che il flusso di calore di un jet fire di idrogeno/gas naturale è molto simile a quello del solo gas naturale, ma le interazioni della fiamma intorno agli oggetti generano un carico di calore maggiore per la miscela. Tale risultato è importante per comprendere le interazioni della fiamma di queste miscele con gli oggetti quando si esegue l'analisi del rischio.

Per quanto riguarda i modelli di jet fire di idrogeno e gas naturale, Witkowski et al. (2018) hanno analizzato il processo di compressione e trasporto di miscele di gas naturale/idrogeno attraverso i gasdotti esistenti. Sono stati stabiliti i raggi di flusso di calore di jet fire per una serie di rapporti di miscela diversi, dimostrando che il jet fire di metano ha un flusso di calore complessivo più elevato e contribuisce maggiormente al rischio di incendio del getto rispetto all'idrogeno. Wang et al. [22] hanno utilizzato il codice CFD open source FireFOAM per studiare la lunghezza della fiamma e il comportamento del calore radiante di idrogeno e di miscele di metano e idrogeno, dal confronto con i dati sperimentali tale software è risultato adeguato per predire il comportamento di jet fire di blend (errore <16% per la lunghezza di fiamma, < 8% per la frazione radiante)

### 2.2.3 Analisi comparativa del rischio di idrogeno e gas naturale nel trasporto in gasdotti

L'approccio adottato per l'analisi di rischio si basa sul concetto di rischio individuale specifico del luogo (LSIR) per un'apparecchiatura teorica (OECD, 2023). Per questo è stata effettuata una modellazione delle conseguenze su una selezione di scenari predefiniti, con LSIR calcolato per i recettori statici a intervalli prestabiliti dal gasdotto. Gli scenari sono stati selezionati per catturare sia gli eventi con maggiori conseguenze e minore frequenza, sia quelli con minori conseguenze e maggiore frequenza.

È stata ipotizzata un'altezza di rilascio di 1 m dal suolo. Il rilascio è stato definito come una perdita di contenimento teoricamente illimitata di idrogeno a 10°C con la durata del rilascio limitata a 1 ora.

Per coprire le reti di distribuzione a bassa (LP) e alta (HP) pressione sono state scelte le seguenti pressioni LP = da 0,1 a 8 barg e HP = circa 60 barg. Infine, è stata assunta una rottura completa della tubazione da 10 pollici (254 mm).

Si noti che questo è significativamente più grande di quello comunemente utilizzato per il gas naturale; tuttavia, i risultati sono molto conservativi sulla base del fatto che non vi è alcuna garanzia che la pressione possa essere mantenuta con un'estremità aperta. Ciò significa, tuttavia, che anche l'uso di un foro trasversale

del 10% è molto conservativo. Pertanto, sono stati utilizzati i dati di letteratura (Health and Safety Executive, 2019) per determinare non solo i tassi di cedimento, ma anche le dimensioni dei fori modellati, ossia un terzo di diametro (85 mm), 25 mm e 4 mm.

Il software di modellazione delle conseguenze utilizzato è PHAST. PHAST (Process Hazard Analysis Software Tool) è un pacchetto software utilizzato per l'analisi delle conseguenze dei rilasci chimici. Utilizza i dati chimici e i parametri incorporati, insieme ai dati di scenario e meteorologici forniti dall'utente, per prevedere gli effetti infiammabili e tossici di rilasci atmosferici progettati e accidentali.

Si noti che PHAST è stato originariamente sviluppato per la modellazione degli idrocarburi e non modella le detonazioni (cioè solo le deflagrazioni). Tuttavia, gli sviluppatori di PHAST ne prendono atto e forniscono una guida per gli utenti di questo software nel caso di idrogeno. Nell'analisi di rischio considerata è stata utilizzato PHAST per modellare i rischi di radiazione termica e di sovrappressione da esplosione derivanti da rilasci delle sostanze presenti nel sito (idrogeno o metano).

I risultati dell'analisi di rischio comparativa per gasdotti ad alta pressione di idrogeno e metano, riportati nel report dell'OECD (2023) hanno mostrato che solo i risultati degli scenari di innesco immediato del gas rilasciato, jet fire, sono adatti per un'analisi comparativa. Ciò è dovuto in gran parte all'incertezza della posizione dell'accensione nel caso di innesco ritardato, per scenari quali flash fire ed esplosione, e quindi al gran numero di variabili che dovrebbero essere considerate per produrre risultati attendibili. D'altra parte, i modelli semplificati generalmente utilizzati dai software per la modellazione delle deflagrazioni e l'incapacità dei software di modellare le detonazioni limitano qualsiasi interpretazione significativa dei risultati delle esplosioni.

I risultati per jet fire di idrogeno e metano mostrano in tutti i casi che, in prossimità del punto di rilascio, la differenza tra i risultati è trascurabile. Tuttavia, dato che le distanze di danno del metano sono maggiori, il rischio individuale a distanza è maggiore di quello dell'idrogeno.

In conclusione, i risultati dell'analisi comparativa per lo scenario di jet fire mostrano che l'aumento del rischio per l'idrogeno è trascurabile rispetto al gas naturale. Inoltre, il rischio dell'idrogeno si riduce a una distanza maggiore dal punto di rilascio, dove il modello prevede una fiamma di metano più lunga.

Un ruolo importante per le conclusioni raggiunte rivestono i dati di probabilità di accensione utilizzati per l'analisi e di limitata disponibilità per l'idrogeno.

### 3 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le maggiori criticità che sono state riscontrate riguardano la valutazione quantitativa del rischio per stoccaggi di idrogeno liquido.

Attualmente la valutazione del rischio può essere solo qualitativa a causa dei problemi riscontrati per consentire una valutazione quantitativa del rischio, quali:

- La mancanza di dati quantitativi sulla frequenza dei guasti e sulla probabilità di accensione.
- La mancanza di modelli disponibili che possano essere applicati ai rilasci di LH<sub>2</sub>.
- La mancanza di dati sperimentali su larga scala per lo sviluppo e la validazione di modelli per la valutazione dei rilasci di LH<sub>2</sub>.
- L'incapacità di modellare esplosioni in cui il potenziale di DDT (Deflagration to Detonation Transition) è significativo.

Per affrontare adeguatamente i nuovi scenari legati al LH<sub>2</sub>, è necessaria l'analisi dell'affidabilità dei componenti per supportare la stima delle frequenze di perdita a temperature criogeniche (es pompe criogeniche). Ciò è particolarmente rilevante per le valvole, dispositivi di limitazione della pressione, strumentazione o altri componenti che non sono strettamente classificati per temperature criogeniche.

Al momento non ci sono studi sperimentali, a conoscenza degli autori, rivolti allo studio della fisica dei guasti nei componenti dell'idrogeno, incorporando fenomeni come l'infragilimento da idrogeno e i modelli di fatica. Va notato che la ricerca sulla fisica dei guasti sarebbe particolarmente vantaggiosa per i componenti con durata di vita limitata, come guarnizioni, tubi flessibili e altri elementi di collegamento che sono fattori chiave per la sicurezza, nonostante il fatto che gran parte della ricerca sulla sicurezza basata sulla fisica nell'idrogeno abbia ampiamente focalizzato sulla progettazione del serbatoio di stoccaggio sia per idrogeno gassoso che liquido.

I progressi raggiunti negli ultimi anni nei modelli di rilascio, dispersione, innesco e sovrappressione dell'idrogeno basati sulla fisica e sui danni hanno consentito di migliorare le procedure QRA e ulteriori progressi consentiranno una migliore QRA. È necessario però lo sviluppo di modelli fisici che descrivano l'effetto dei tassi di evaporazione sulle probabilità di accensione. La probabilità che una perdita mostri evaporazione, pozza criogenica o pennacchio criogenico nel caso di rilasci di LH<sub>2</sub> è rilevante per questi scenari. Inoltre, le rispettive probabilità di accensione sono fondamentali per le procedure di valutazione del rischio e soprattutto nell'analisi delle conseguenze per distinguere le diverse classi di gravità a seconda della proporzione gassoso/liquido dei rilasci idrogeno. Ciò porta alla necessità di quantificare i dati di probabilità di tasso di evaporazione dell'idrogeno, di tasso di rilascio e di probabilità di accensione, che al momento non sono disponibili ma fanno riferimento all'idrogeno gassoso.

Per quanto riguarda invece i serbatoi di stoccaggio di idrogeno a base di idruri, un solo lavoro è stato trovato in letteratura che sviluppa una valutazione quantitativa del rischio (QRA) per i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno ma esso riguarda lo stoccaggio a bordo dei veicoli leggeri a celle a combustibile, con particolare attenzione ai pericoli derivanti da potenziali collisioni veicolari che colpiscono i serbatoi di idrogeno basati su idruri (Khalil, 2015).

## 4 Sintesi delle attività svolte

L'attività svolta ha riguardato dapprima lo studio delle tecnologie attualmente disponibili per lo stoccaggio (fuori terra) dell'idrogeno e dei problemi di sicurezza ad esse relative. Quindi è proseguita con lo studio dello stato dell'arte sulle metodologie e sugli strumenti utilizzati per la valutazione del rischio di sistemi di stoccaggio dell'idrogeno allo scopo di definire le condizioni di stoccaggio che presentano il minor rischio.

Dagli studi rivolti ad indagare l'impatto dei diversi parametri di progettazione di uno stoccaggio di idrogeno è emerso che la capacità e la pressione di stoccaggio hanno la maggiore influenza sul rischio di un sistema di stoccaggio di idrogeno gassoso ad alta pressione. Viceversa, l'effetto della portata massica e della temperatura sono meno significativi.

Infine, sono state valutate le implicazioni per la sicurezza del trasporto di idrogeno e blend di idrogeno-gas naturale in gasdotti. Sono state definite le principali differenze tra proprietà fisiche del gas naturale e dell'idrogeno rilevanti ai fini della sicurezza. L'analisi comparativa per gasdotti ad alta pressione di idrogeno e metano condotta nello scenario di jet fire ha mostrato che l'aumento del rischio per l'idrogeno è trascurabile rispetto al gas naturale.

## 5 Dettaglio delle attività svolte

L'attività svolta ha dapprima riguardato lo studio delle opzioni attualmente disponibili per lo stoccaggio (fuori terra) dell'idrogeno e dei problemi di sicurezza ad esse relativi.

L'attività è proseguita con lo studio dello stato dell'arte sulle metodologie e sugli strumenti utilizzati per la valutazione del rischio di sistemi di accumulo dell'energia basati sullo stoccaggio dell'idrogeno allo scopo di definire le condizioni di stoccaggio (fuori terra) che presenta il minor rischio.

L'attività si è poi incentrata sugli studi che mediante analisi di rischio si sono rivolti ad indagare e discutere in dettaglio l'impatto dei diversi parametri di progettazione, quali: le dimensioni dello stoccaggio, la portata massica, la pressione e la temperatura di stoccaggio, sul rischio di un sistema di stoccaggio (fuori terra) di idrogeno.

Nell'ambito del trasporto in gasdotti sono state valutate le implicazioni per la sicurezza del trasporto di idrogeno e blend di idrogeno e gas naturale. È stato effettuato un confronto tra le proprietà fisiche del gas naturale e dell'idrogeno, con particolare attenzione alle differenze che possono essere importanti ai fini della sicurezza. Inoltre, è stata condotta una revisione della letteratura sullo stato attuale delle conoscenze sul comportamento di perdite di miscele idrogeno-gas naturale, in particolare per quanto riguarda la dispersione e i jet fire. L'analisi della letteratura ha identificato i lavori sperimentali e di modellazione che hanno studiato gli eventi di perdita di blend idrogeno e gas naturale a diversi rapporti di miscela.

Inoltre, è stata analizzata una valutazione comparativa del rischio condotta per gasdotti ad alta pressione per il trasporto di idrogeno e metano, con l'obiettivo di stabilire un livello approssimativo di rischio e dimostrare i diversi rischi associati all'idrogeno e al metano (OECD, 2023).

### 5.1 Sistemi di stoccaggio dell'idrogeno (fuori terra)

Sono disponibili numerose tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno fuori terra e potrebbero essere classificate nei seguenti gruppi:

- Stoccaggio gassoso compresso
- Stoccaggio liquefatto
- Stoccaggio solido

Sono stati sviluppati e utilizzati quattro tipi di contenitori per il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno come gas compresso:

- Tipo I: questi serbatoi in metallo sono solitamente realizzati in acciaio o alluminio. Sono in grado di resistere a una pressione massima stimata di 175 bar (alluminio) fino a 200 bar (acciaio). Vengono utilizzati per stoccare l'idrogeno in forma liquida e gassosa.
- Tipo II: questi serbatoi in metallo sono realizzati in alluminio ma sono dotati di avvolgimenti del filamento attorno al cilindro in metallo. Questi possono essere costituiti da fibra di vetro/aramide o fibra di carbonio. A seconda del materiale, sono in grado di tollerare una pressione massima di 299 bar.
- Tipo III: composti da materiali compositi con rivestimento in metallo, questi serbatoi sono in grado di resistere a pressioni ancora più elevate. Ad esempio, un serbatoio in alluminio/aramide può tollerare una pressione di 438 bar. Un composito in alluminio/carbonio, invece, può resistere a pressioni fino a 700 bar.
- Tipo IV: questi serbatoi non sono fatti di metallo. Sono realizzati interamente in fibra di carbonio con un rivestimento in polimero. Sono in grado di tollerare una pressione massima di 700 bar anche se pesano meno di altri tipi.

Nel 2014 è stato prodotto il primo prototipo di serbatoio di tipo V. È un contenitore completamente composito senza rivestimento.

Le bombole possono avere diverse dimensioni, capacità (da 20 a 300 L) e pressioni (200-700 bar) e per alcune applicazioni possono essere collegate in un fascio o raggruppate in un canestro per il trasporto.

A causa delle ridotte dimensioni delle sue molecole, l'idrogeno tende a fuoriuscire facilmente attraverso alcuni materiali, crepe o giunti scadenti dei serbatoi di stoccaggio, al contrario di altri gas comuni a pressioni equivalenti. Sebbene l'idrogeno sia generalmente non corrosivo e non reagisca con i materiali utilizzati per i

contenitori di stoccaggio, a determinate condizioni di temperatura e pressione può diffondersi nei reticoli metallici causando un fenomeno noto come "infragilimento da idrogeno". Inoltre, nel caso di incendi, i materiali compositi utilizzati per i serbatoi di stoccaggio possono degradarsi e può verificarsi una perdita di contenimento dell'idrogeno. Nel peggiore dei casi, ciò può portare a una rottura catastrofica del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno, generando un'onda d'urto seguita da una fireball e proiezione di frammenti/missili volanti. Per questo motivo, i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno devono essere progettati e mantenuti secondo elevati standard di sicurezza per garantire l'integrità del contenitore.

Sia i serbatoi di tipo I che di tipo II sono utilizzati per applicazioni stazionarie dati i pesi elevati e le grandi dimensioni. Gli esempi di serbatoi di stoccaggio che possono essere trovati nelle applicazioni fisse includono un carro bombolaio o pacchi bombole.

La pressione alla quale deve essere immagazzinato l'idrogeno influisce principalmente sullo spessore delle pareti del contenitore di stoccaggio, sulla dimensione/peso dei contenitori, sulla scelta dei materiali e sui costi. Solitamente, per la progettazione e la realizzazione di serbatoi di stoccaggio d'idrogeno vengono utilizzati tre tipi di materiali: metalli (alluminio o acciaio), polimeri (polietilene ad alta densità o poliammide) e fibre di carbonio impregnate con resine termoindurenti o termoplastiche. I metalli non dovrebbero né consentire la permeazione dell'idrogeno né essere soggetti a infragilimento da idrogeno, soprattutto se devono subire cicli di pressione/temperatura durante la loro vita.

L'idrogeno liquido 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>.

L'idrogeno liquido richiede una tecnologia di stoccaggio criogenico, come speciali contenitori isolati termicamente, e richiede una manipolazione speciale comune a tutti i combustibili criogenici. Il serbatoio di stoccaggio LH<sub>2</sub> è un recipiente Dewar, a doppia parete, isolato sottovuoto, realizzato con leghe di acciaio leggero. Non c'è permeazione, poiché il serbatoio a doppia parete mantiene il vuoto tra le pareti. L'apporto di calore intrinseco dall'ambiente può però portare al riscaldamento e all'ebollizione dell'LH<sub>2</sub> all'interno del serbatoio. Quando la pressione nel recipiente di stoccaggio rimane costante, la formazione di vapori prodotti dall'ebollizione di LH<sub>2</sub> è indicata come boil-off. Questi vapori possono essere rilasciati attraverso lo sfiato. I moderni serbatoi per la produzione di idrogeno liquido riducono al minimo le perdite di boil-off (Decker, 2019). Tuttavia, è stato calcolato che circa l'1% dell'idrogeno liquido al giorno andrà perso a causa del boil-off durante lo stoccaggio dell'idrogeno presso una stazione di rifornimento (Krieg et al, 2012) ipotizzando un periodo di conservazione medio di circa tre giorni. Per gli stoccaggi più piccoli (< 100 m<sup>3</sup>) vengono utilizzati anche serbatoi a pressione a parete singola con rivestimento isolante multistrato (il cosiddetto MLI).

Anche con i contenitori isolati termicamente è difficile mantenere una temperatura così bassa e l'idrogeno si disperde gradualmente. Inoltre, l'idrogeno liquido condivide molti degli stessi problemi di sicurezza dell'idrogeno gassoso, oltre a essere abbastanza freddo da liquefare o addirittura solidificare l'ossigeno atmosferico, con conseguente rischio di esplosione.

L'idrogeno può anche essere immagazzinato all'interno della struttura o sulla superficie di alcuni materiali solidi. Questa opzione di stoccaggio non richiede né alte pressioni né basse temperature come nei due metodi precedenti; questo offre vantaggi per quanto riguarda la sicurezza dei materiali. Questa tecnologia, attualmente in fase di ricerca e sviluppo, non richiede alte pressioni o basse temperature.

Negli ultimi anni sono stati studiati nuovi idruri intermetallici con varie composizioni. Ciò consente di ampliare lo spettro di selezione degli idruri metallici per l'immagazzinamento dell'idrogeno. Nuovi approcci di sintesi hanno permesso di esplorare anche idruri metallici del passato con una nuova prospettiva sulle loro proprietà caratteristiche. La sinergia di Mg e intermetallici, i recipienti ibridi ad alta pressione, la macinazione reattiva e la miscela di diverse strutture cristalline hanno mostrato miglioramenti nel superare le limitazioni del passato. Tuttavia, è necessario lavorare ulteriormente per ottimizzare gli effetti sinergici, con l'obiettivo di trovare un modello in grado di determinare la composizione ottimale per gli idruri metallici adatti alle applicazioni stazionarie. Inoltre, è necessario esplorare il design ottimale del sistema per creare un'integrazione termica tra cella a combustibile e idruro intermetallico. La sfida principale per raggiungere

gli obiettivi delle applicazioni stazionarie è la mancanza di comprensione di quale metodo o processo sia favorevole per migliorare le proprietà del materiale di stoccaggio dell'idrogeno. Alcune aree devono ancora essere esplorate per capire come i processi (ad esempio, la ricottura, la fresatura a sfere e la forte deformazione plastica) influenzino negativamente le proprietà del metallo idruro (Modi et al., 2021).

## 5.2 Metodologie e strumenti per la valutazione del rischio di stoccaggi di idrogeno (fuori terra)

Tra le varie tecnologie ad idrogeno analizzate in letteratura è stato riscontrato la presenza di un numero significativo di studi rivolti all'analisi di rischio delle stazioni di rifornimento dei veicoli fuel cell (FCHV) e quindi ai sistemi di stoccaggio in esse utilizzati. (Alazemi e Andrews, 2015).

In particolare, il progetto MultHyFuel si propone di studiare come le stazioni di rifornimento di idrogeno possano essere integrate in modo pertinente e sicuro nelle immediate vicinanze, accanto ad altri carburanti convenzionali e alternativi per la mobilità H<sub>2</sub>. Il Deliverable 3.2 contiene uno stato dell'arte dei metodi e delle pratiche di valutazione del rischio per le stazioni di rifornimento HRS e convenzionali. Esso è stato realizzato in due fasi: prima lo stato dell'arte dei metodi di valutazione del rischio per le HRS e poi per le stazioni di rifornimento convenzionali. A tal fine, sono stati raccolti dati da pubblicazioni scientifiche (dal 2008 al 2021), feedback dei membri del consorzio, revisioni della sicurezza e rapporti condotti da organizzazioni esterne.

L'analisi ha permesso di identificare:

- i metodi di valutazione del rischio utilizzati
- i criteri e la rappresentazione del rischio (matrice del rischio/curve FN)
- le fonti utilizzate per la valutazione della frequenza delle perdite e degli incidenti
- i metodi di calcolo e gli strumenti utilizzati per determinare le distanze di danno
- gli scenari critici per la sicurezza
- le principali barriere di sicurezza per gli scenari critici

## 5.3 Analisi di rischio di stoccaggi di idrogeno (fuori terra)

Ci sono pochissimi studi che hanno indagato sistematicamente i rischi dello stoccaggio di idrogeno, nonostante sia spesso menzionato o sottinteso come un fattore chiave per la commercializzazione e l'adozione delle tecnologie ad idrogeno.

Ogbonnaya et al. (2021) hanno effettuato una valutazione dell'affidabilità e dei rischi operativi di un sistema integrato fotovoltaico (PV) e di accumulo di energia mediante idrogeno. Wu et al. (2021) hanno condotto un'analisi qualitativa dei rischi di un progetto ibrido (Hybrid Energy Storage Systems, HESS) vento-fotovoltaico-idrogeno. Sono stati identificati quattro gruppi di rischio: rischio economico, rischio tecnico, rischio ambientale e rischio di sicurezza. Tra i quattro gruppi di rischio, sulla base della ricca esperienza e delle conoscenze professionali degli esperti, il fattore di peso più elevato (0,50 su 1,00) è stato attribuito al rischio sicurezza. Hadeef et al. (2020) hanno utilizzato una matrice di rischio per valutare il rischio di un sistema di energia rinnovabile integrato con stoccaggio ad idrogeno. Lo studio ha rilevato che l'incendio e l'esplosione sono i rischi maggiori per tutti gli scenari esaminati.

Uno dei pochi studi di letteratura rivolto a valutare la sicurezza dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno conducendo una valutazione quantitativa del rischio è quello recentemente pubblicato di Le et al. (2023). In particolare, lo studio ha analizzato e discusso l'effetto sul rischio di un sistema di stoccaggio (fuori terra) di idrogeno ad alta pressione dei diversi parametri di progettazione, quali: le dimensioni dello stoccaggio, la portata massica, la pressione e la temperatura di stoccaggio. Lo studio ha previsto un'analisi quantitativa del rischio, a partire dalla raccolta dei dati e l'identificazione dei pericoli, l'analisi delle frequenze di accadimento degli scenari di incendio ed esplosione (mediante l'Event Tree Analysis), l'analisi delle conseguenze e l'analisi dei rischi (mediante i software PHAST e SAFETI). Nell'analisi delle conseguenze, il modello Millers e il modello Multi-Energy del TNO sono stati utilizzati per modellare rispettivamente il rischio di *jet fire* e di esplosione.

Per quanto riguarda lo stoccaggio di idrogeno liquido, sono stati identificati gli scenari rilevanti e i dati di probabilità attualmente disponibili relativi ai rischi specifici di rilascio di idrogeno liquido (Correa-Jullian e

Groth, 2022). L'analisi FMEA (Failure Mode and Effect analysis) e strumenti di modellazione QRA tradizionali come i diagrammi di sequenza degli eventi (ESD) e Fault Tree Analysis (FTA) sono stati utilizzati per identificare, classificare e modellare gli scenari di rischio legati al rilascio di LH<sub>2</sub>. Sulla base di questa analisi, gli scenari e i dati di affidabilità necessari per la QRA e richiesti per i vari componenti di uno stoccaggio di LH<sub>2</sub> sono stati identificati con lo scopo di migliorare la futura valutazione della sicurezza e dei rischi di questi sistemi di stoccaggio.

Attualmente, gli studi sono prevalentemente basati sull'analisi delle conseguenze non essendo disponibili frequenze di guasto e probabilità di accensione.

#### *5.4 Analisi di rischio comparativa dell'idrogeno rispetto al gas naturale nel trasporto in gasdotti.*

E' stata analizzata una valutazione comparativa del rischio condotta per gasdotti ad alta pressione per il trasporto di idrogeno e metano, con l'obiettivo di stabilire un livello approssimativo di rischio e dimostrare i diversi rischi associati all'idrogeno e al metano (OECD, 2023).

Per la QRA, la modellazione delle conseguenze è stata effettuata su una selezione di scenari predefiniti con il calcolo del rischio individuale per i recettori statici a diverse distanze dal gasdotto. Questi scenari sono stati selezionati per dimostrare i casi peggiori sia dal punto di vista delle conseguenze (eventi tipicamente a bassa frequenza) che della frequenza (eventi tipicamente a bassa conseguenza).

## 6 Eventi di disseminazione

Russo P. (2023) An Introduction to Hydrogen Safety, Presentazione all'Hydrogen Summer School, ENEA Casaccia Research Center - June 9, 2023

## 7 Bibliografia

- Alazemi, J. and Andrews, J. (2015) 'Automotive hydrogen fuelling stations: An international review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, pp. 483–499. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.08>
- Alcock, JL, Shirvill, LC and Cracknell, RF (2001). Comparison of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable report of European FP5 project EIHP2, May 2001. Available from: [http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData\\_on\\_H2\\_and\\_ComparativeFuels\\_S..pdf](http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S..pdf) [accessed on 02.12.20].
- Al-Shanini A., Ahmad A., Khan F. (2014) Accident modelling and safety measure design of a hydrogen station. *Int J Hydrogen Energy* 39(35), 20362-70.
- Cammarota F., Benedetto A., Di Sarli V., Salzano E. and Russo G. (2009) Combined effects of initial pressure and turbulence on explosions of hydrogen-enriched methane/air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 22 ( 5), 607–613
- Cirrone D.M.C., Makarov D., Molkov V. (2019) Simulation of thermal hazards from hydrogen under-expanded jet fire. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(17), 8886-8892.
- Correa-Jullian C., Groth K.M. (2022) Data requirements for improving the Quantitative Risk Assessment of liquid hydrogen storage Systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 4222- 4235
- Cui G., Zeng W., Li Z., Fu Y., Li H., Chen J. (2016) Experimental study of minimum ignition energy of methane/air mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fuel* 175, 257-63. doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.025.
- Decker L., Liquid hydrogen distribution technology. Presentation at the HYPER Closing Seminar, Brussels (2019).
- de Santoli L., Paiolo R., Lo Basso G. (2017) An overview on safety issue related to hydrogen and methane blend applications in domestic and industrial use. *Energy Procedia* 126 , 297-304.
- Deymi-Dashtebayaz M., Ebrahimi-Moghadam A., Pishbin S. and Pourramezan, M. (2019). Investigating the effect of hydrogen injection on natural gas thermo-physical properties with various compositions. *Energy*, 167, 235-245.
- Ehrhart B.D., et al. (2020) HyRAM - hydrogen risk assessment models. Sandia National Laboratories (9/30/2020), software available at:, Version 3.0. <http://hyram.sandia.gov>.
- EIGA, European Industrial Gases Association (2007). Determination of safety distances. IGC Doc 75/07/E.
- Gye, H.-R. et al. (2019) 'Quantitative risk assessment of an urban hydrogen refueling station', *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), pp. 1288–1298. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.035>.
- Hadef H., et al. (2020) Preliminary hazard identification for risk assessment on a complex system for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 45(20), 11855-65.
- Health and Safety Executive (2019) Failure Rate and Event Data for use within Risk Assessments (02/02/19). PCAG chp\_6K Version 14. HMSO. Accessed online at: <https://www.hse.gov.uk/landuseplanning/failure-rates.pdf>
- Honselaar M., Pasaoglu G. and Martens A. (2018) 'Hydrogen refuelling stations in the Netherlands: An intercomparison of quantitative risk assessments used for permitting', *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(27), pp. 12278–12294. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.111>.

- Houf, WG and Schefer, RW (2007). Predicting radiative heat fluxes and flammability envelopes from unintended releases of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32, pp. 136-151.
- Hu E., Huang Z., He J., Jin C. and Zheng J. (2009) Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (11), 4876–4888
- Huang Z., Zhang Y., Zeng K., Liu B., Wang Q., and Jiang D. (2006) Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures. *Combustion and Flame* 146 (1–2), 302–311
- HyFacts Project. Chapter R. Hydrogen releases and dispersion. Available from: <https://www.h2euro.org/hyfacts/category/education-training/> [accessed on 12.11.20].
- Jeon B. et al. (2023) Quantitative Risk Assessment of Hydrogen Refueling Station in Cheonan City of South Korea, *Energies*, 16(20), p. 7138. Available at: <https://doi.org/10.3390/en16207138>.
- Khalil Y.F. (2015) Risk quantification framework of hydride-based hydrogen storage systems for light-duty vehicles. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 38, 187-198
- Krieg D., Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff. *Series Energy&Environment Vol 144*, Research Center Jülich (2012).
- Le S.T., Nguyen T.N., Linforth S., Ngo T.D. (2023) Safety investigation of hydrogen energy storage systems using quantitative risk assessment, *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 2861- 2875
- Lowesmith B., Hankinson G., Spataru C. and Stobbart M. (2009) Gas build-up in a domestic property following releases of methane/hydrogen mixtures," *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 5932-5939.
- Lowesmith B. and Hankinson G. (2012) Large scale high pressure jet fires involving natural gas and natural gas/hydrogen mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* 90, 108-120.
- Lowesmith B. and Hankinson G. (2013) Large scale experiments to study fires following the rupture of high pressure pipelines conveying natural gas and natural gas/hydrogen mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* 91, 101-111.
- Lowesmith B.J., Hankinson G, Chynoweth S. (2014) Safety issues of the liquefaction, storage and transportation of liquid hydrogen: an analysis of incidents and HAZIDS. *Int J Hydrogen Energy* 39(35), 20516-21.
- Marangon A. and Carcassi M. (2014) Hydrogen - methane mixtures : dispersion and stratification studies. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (11), 6160-6168
- Mejia A. H., Bruwer J. and Kinnin M. M. (2020) Hydrogen leaks at the same rate as natural gas in typical low-pressure gas infrastructure," *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 8810-8826.
- Miao H., Jiao Q., Huang Z., and Jiang D. (2008) Effect of initial pressure on laminar combustion characteristics of hydrogen-enriched natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (14), 3876–3885
- Miao H., Lu L., Huang Z. (2011) Flammability limits of hydrogen-enriched natural gas. *International journal of hydrogen energy* 36(11), 6937-47. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.126.
- Modi P. and Aguey-Zinsou K-F. (2021) Room Temperature Metal Hydrides for Stationary and Heat Storage Applications: A Review. *Front. Energy Res.* 9:616115. doi: 10.3389/fenrg.2021.616115
- Molkov, V (2012). *Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II*. Available from: [www.bookboon.com](http://www.bookboon.com), free download e-book
- MultHyFuel (2021) Deliverable 3.2 Benchmarking of Risk Assessment Methodology Applied to Refuelling Stations( available online at [https://multhyfuel.eu/images/event-documents/deliverables/D32\\_-\\_State\\_of\\_the\\_art\\_-\\_Risk\\_assessment.pdf](https://multhyfuel.eu/images/event-documents/deliverables/D32_-_State_of_the_art_-_Risk_assessment.pdf))

OECD - Organisation for Economic Cooperation & Development (2023) Risk-based Regulatory Design for the Safe Use of Hydrogen. OECD Report <https://doi.org/10.1787/46d2da5e-en>

Ogbonnaya C., Abeykoon C., Nasser A., Ume C.S., Damo U.M., Turan A. (2021) Engineering risk assessment of photovoltaic-thermal-fuel cell system using classical failure modes, effects and criticality analyses. *Cleaner Environmental Systems*, 2, 100021.

Pehr K., Aspects of safety and acceptance of LH2 tank systems in passenger cars. *Int J Hydrogen Energy* 21(5) (1996) 387–395.

PRHYDE - Deliverable 2.2 (2021) State of the Art on Refuelling Risk Assessment.

Qian J. et al. (2020) A numerical study of hydrogen leakage and diffusion in a hydrogen refueling station', *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(28), pp. 14428–14439. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.140>

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (The Netherlands) (2020), Manual Risk Calculation Bevi. Version 4.2, Bilthoven: RIVM.

Ustolin F., Paltrinieri N. (2020) Hydrogen fireball consequence analysis. *Chemical Engineering Transactions* 82, 211–216.

Ustolin F., Paltrinieri N., Landucci G. (2020) An innovative and comprehensive approach for the consequence analysis of liquid hydrogen vessel explosions. *J Loss Prevention in the Process Industries* 68, 104323.

Wang C., Wen J., Chen Z. and Dembele S. (2014) Predicting radiative characteristics of hydrogen and hydrogen-methane jet fires using FireFOAM. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 20560-20569,

Wilkening H. and Baraldi D. (2007) CFD modelling of accidental hydrogen release from pipelines," *International Journal of Hydrogen Energy*, 32.

Witkowski A.R.A., Majkut M. and Stolecka K. (2018) Analysis of Compression and Transport of the Methane/Hydrogen Mixture in Existing Natural Gas Pipelines. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 166, 24-34.

Wu Y., Chu H., Xu C. (2021) Risk assessment of wind-photovoltaic hydrogen storage projects using an improved fuzzy synthetic evaluation approach based on cloud model: a case study in China. *J Energy Storage* 38, 102580.

Yoo B.H., Wilailak S., Bae S.H., Gye H.R., Lee C.J. (2021) Comparative risk assessment of liquefied and gaseous hydrogen refueling stations. *Int J Hydrogen Energy* 46(71), 35511-24.