

## PRODUZIONE DI IDROGENO VERDE DA SUBSTRATI ORGANICI: UN FOCUS SUL PERICOLO DI FORMAZIONE DI ATMOSFERE POTENZIALMENTE ESPLOSIVE

**INTRODUZIONE** - Un tema portante dell'attività di ricerca del Laboratorio X "Sicurezza delle tecnologie per lo sviluppo ecosostenibile" del DIT è l'analisi degli aspetti di sicurezza connessi con i processi di produzione di biocombustibili, che svolgono

un ruolo chiave ai fini dell'attuazione della transizione energetica, che potrebbe essere favorita anche dall'utilizzo dell'idrogeno ( $H_2$ ), poiché esso è in grado di immagazzinare grandi quantità di energia all'interno del suo legame chimico. A ciò va aggiunto che la Commissione Europea lo considera una "priorità fondamentale" per l'attuazione della transizione energetica in Europa. Un dato molto rilevante, che ci consente di comprendere il grande vantaggio, derivante dal suo impiego come combustibile, è la sua elevata densità di energia massica (143 MJ/kg). Infatti, l'energia prodotta da 1 kg di  $H_2$  è circa pari a quella ricavabile da quasi 4 kg di benzina. È, però, fondamentale evidenziare che solamente "l'idrogeno verde", viene considerato una fonte rinnovabile e pertanto può contribuire fattivamente alla sostituzione dei vettori energetici fossili. Le strade percorribili per produrre  $H_2$  verde sono sostanzialmente due: l'elettrolisi, in cui si impiega l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, e la produzione biologica (bioidrogeno), sfruttando principalmente la fermentazione di substrati organici. La prima modalità è ancora penalizzata da costi elevati (circa 6-7 €/kg  $H_2$  prodotto rispetto ad 1,25-1,5 € richiesti per ricavare 1 kg di  $H_2$  grigio), mentre la seconda è in fase di sviluppo e studio su scala pilota. La produzione di bioidrogeno (bio- $H_2$ ) attraverso la Dark Fermentation (fermentazione in assenza di luce) di biomasse o rifiuti organici presenta vari vantaggi ambientali rispetto alla sua generazione mediante l'elettrolisi dell'acqua. Infatti, la Dark Fermentation (DF) utilizza risorse rinnovabili o rifiuti (la loro frazione organica), che necessitano obbligatoriamente di trattamento [6]. La produzione biologica di  $H_2$  da fonti rinnovabili è un ramo emergente rispetto alle tecnologie basate sull'utilizzo di combustibili fossili. Pertanto, la maturità di questo processo è ancora relativamente acerba, così come la comprensione degli aspetti chiave, che possono incrementare la sua produzione, è ancora incompleta [6]. Tuttavia, la DF risulta particolarmente attrattiva sia per lo sfruttamento di risorse rinnovabili che per i costi contenuti. Considerando il fatto che uno dei principali pericoli, legati alla produzione di bio- $H_2$ , è la possibile formazione di atmosfere potenzialmente esplosive, derivanti da rilasci accidentali, il fact sheet evidenzia alcune criticità e propone approcci, frutto degli studi condotti, che possono risultare particolarmente utili ai fini della corretta classificazione delle zone

ATEX (aree con pericolo di esplosione), la quale è un obbligo spettante al datore di lavoro (art. 293, comma 1 del d.lgs. 81/08) e può essere effettuata attraverso i dettami della Norma Tecnica CEI EN 60079-10-1.

### LA PRODUZIONE DI BIOIDROGENO: LA DARK FERMEN- TATION

La produzione biologica di idrogeno consiste nella conversione microbiologica di acqua, luce solare e/o substrati organici in  $H_2$  combustibile, mediante l'azione degli enzimi idrogenasi o nitrogenasi. La produzione di bio- $H_2$  può essere fotobiologica, utilizzando alghe verdi, batteri fotosintetici o cianobatteri, oppure può avvenire tramite fermentazione in assenza di luce (dark fermentation), utilizzando batteri eterotrofi [7]. I batteri fotosintetici, utilizzando l'energia luminosa, riescono a convertire gli acidi organici e altri substrati organici in  $H_2$  e  $CO_2$ . Al contrario, i batteri, che effettuano fermentazione in assenza di luce, trasformano zuccheri, amidi e altri carboidrati e substrati organici facilmente fermentabili in  $H_2$  e  $CO_2$ , unitamente ad acidi organici, alcoli e altri sottoprodotti [7]. La DF rappresenta la tecnologia più promettente ed utilizzata anche perché ben si accoppia alla valorizzazione del carbonio organico di scarto, la cui fermentazione porta alla produzione di idrogeno. Infatti, la fermentazione acidogenica è un processo anaerobico, operato da batteri fermentativi (quali ad es. Enterobacteriaceae e Clostridiaceae), che generalmente posseggono l'enzima idrogenasi [9], capace di catalizzare la reazione reversibile di riduzione dei protoni presenti nell'acqua ad  $H_2$  gassoso. Per aumentare le rese produttive di  $H_2$ , con particolare riferimento all'accoppiamento del processo con il trattamento e la simultanea valorizzazione di matrici di scarto, si possono investigare diverse strategie, che includono sia la natura del substrato prescelto, sia lo studio dell'effetto della variazione dei parametri operativi (pH, temperatura, tempo di residenza idraulico, etc.) sulla prestazione dei reattori di fermentazione [9]. Inoltre, la DF può essere inserita nel contesto dei processi anaerobici a due fasi, con i quali la frazione non convertibile in  $H_2$  può essere recuperata come biometano. Concludendo, la DF è sicuramente un processo promettente per la produzione di bioidrogeno, ma ci sono ancora sfide da affrontare, come l'ottimizzazione delle condizioni di fermentazione e la gestione dei sottoprodotti. La ricerca mira a migliorare l'efficienza e la sostenibilità di questo processo per renderlo una fonte pratica di idrogeno "verde".

### IDROGENO: PARAMETRI DI ESPLOSIVITÀ

Ai sensi del Regolamento CE n° 1272/2008 l'idrogeno è caratterizzato dall'indicazione di pericolo H 220 (gas altamente infiammabile) [8] ed una sua intrinseca caratteristica di pericolosità è l'ampia estensione del suo

campo di infiammabilità, che è compreso tra il 4% v/v ed il 77% v/v (concentrazioni volumetriche in aria). Ciò può determinare la formazione di miscele potenzialmente esplosive in caso di rilasci. Un fondamentale parametro, che indica la reattività di un combustibile, è la velocità laminare di fiamma (laminar burning velocity), che rappresenta la velocità, alla quale il fronte di fiamma si propaga nella miscela incombusta. Come riportato in tabella 1, molti combustibili hanno una velocità laminare della fiamma inferiore a 1 m/s [5], ma essa può superare i 3 m/s in caso di vettori energetici molto reattivi, come l'idrogeno.

**Tabella 1** Parametri di esplosività di alcuni gas

Gas	Limiti di infiammabilità (v/v %)	Temperatura di autoignizione (°C)	Velocità laminare di fiamma (m/s)
Metano	5 - 15	595	0,448
Etano	3 - 15,5	515	0,476
Propano	2,1 - 9,5	470	0,464
Etilene	2,7 - 34	425	0,735
Idrogeno	4 - 77	560	3,25
Propilene	2 - 11,7	455	0,512
Acetilene	1,5 - 100	305	1,55

### PRODUZIONE DI BIODIDROGENO: LA VALUTAZIONE DEL LIMITE INFERIORE DI INFIAMMABILITÀ DELLA MISCELA GASSOSA AI FINI DELLA CLASSIFICAZIONE DELLE ZONE ATEX

Nella produzione di bio-H<sub>2</sub> mediante DF nel reattore di fermentazione viene prodotta una miscela gassosa infiammabile, in cui sono presenti prevalentemente idrogeno ed anidride carbonica (il metano è presente in percentuale estremamente ridotta). Alcuni componenti (flange, valvole, guardia idraulica, etc.) dell'impianto, in caso di anomalie di funzionamento [2], potrebbero diventare potenziali sorgenti di emissione (SE) della miscela di gas, contenente H<sub>2</sub>. Pertanto, deve essere applicata la Norma Tecnica CEI EN 60079-10-1 per valutare se la SE sia in grado di generare una zona pericolosa (Figura 1) o non pericolosa relativamente alla formazione di atmosfere potenzialmente esplosive. Questa procedura di classificazione [1], indicata dal suddetto Standard tecnico, si basa sulla determinazione dei tre seguenti parametri (Figura 2):

- 1) Grado di emissione della SE;
- 2) Disponibilità della ventilazione;
- 3) Grado di diluizione.

Questa ultima grandezza indica la capacità della ventilazione (naturale o artificiale) di diluire la concentrazione del composto infiammabile ad un livello sicuro. Per valutare il grado di diluizione si utilizza il grafico (Figura 3), riportato nella Norma, precedentemente citata. Lungo l'asse delle ascisse è presente il parametro Q<sub>c</sub> (caratteristica volumetrica della SE), espresso in m<sup>3</sup>/s e ricavabile mediante la seguente espressione [1]:

$$Q_c = \frac{W_g}{\rho_g \cdot LFL} \quad 1)$$

in cui:

- W<sub>g</sub> (kg/s) è la portata massica rilasciata del gas/vapore infiammabile;
- ρ<sub>g</sub> (kg/m<sup>3</sup>) rappresenta la densità del gas/vapore infiammabile;
- LFL (v/v %) indica il limite inferiore di infiammabilità della sostanza infiammabile.

**Figura 1** Segnaletica indicante una zona con possibile formazione di un'atmosfera potenzialmente esplosiva.



Pertanto, il parametro LFL recita un ruolo chiave nella corretta valutazione del grado di diluizione (equazione 1).

**Figura 2** Classificazione delle zone ATEX

Grado di emissione	Efficacia della Ventilazione						
	Diluizione Alta			Diluizione Media			Diluizione Bassa
	Buona	Adeguata	Scarsa	Buona	Adeguata	Scarsa	Buona, adeguata o scarsa
Continuo	Non pericolosa (Zona 0 NE) <sup>a</sup>	Zona 2 (Zona 0 NE) <sup>a</sup>	Zona 1 (Zona 0 NE) <sup>a</sup>	Zona 0	Zona 0 + Zona 2	Zona 0 + Zona 1	Zona 0
Primo	Non pericolosa (Zona 1 NE) <sup>a</sup>	Zona 2 (Zona 1 NE) <sup>a</sup>	Zona 2 (Zona 1 NE) <sup>a</sup>	Zona 1	Zona 1 + Zona 2	Zona 1 + Zona 2	Zona 1 oppure Zona 0 <sup>c</sup>
Secondo <sup>b</sup>	Non pericolosa (Zona 2 NE) <sup>a</sup>	Non pericolosa (Zona 2 NE) <sup>a</sup>	Zona 2	Zona 2	Zona 2	Zona 2	Zona 1 e persino Zona 0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Zona 0 NE, 1 NE oppure 2 NE indica una zona teorica nella quale, in condizioni normali, l'estensione è trascurabile.

<sup>b</sup> Il luogo classificato zona 2 creato da una sorgente di emissione di grado secondo potrebbe eccedere le condizioni attribuibili ad un'emissione di grado primo o continuo; in questo caso, dovrebbe essere applicata la distanza maggiore.

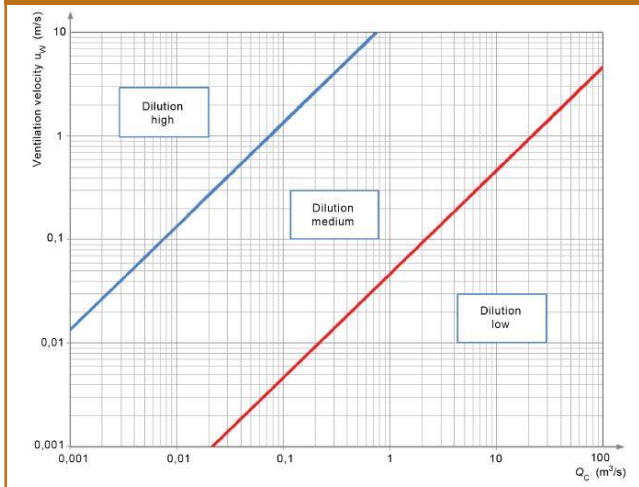
<sup>c</sup> Sarà zona 0 se la ventilazione è così debole e l'emissione è tale che, in pratica, un'atmosfera esplosiva per la presenza di gas esiste virtualmente in continuazione (avvicinandosi cioè ad una condizione di "assenza della ventilazione").

<sup>d</sup> significa "circondata da".

La disponibilità della ventilazione negli spazi chiusi naturalmente ventilati non deve mai essere considerata buona.

Ai fini della classificazione delle zone ATEX, una criticità riscontrabile in caso di rilasci di miscele gassose infiammabili, come quella prodotta nel reattore di fermentazione, è il fatto che il valore del LFL non è riportato in letteratura, ma, deve essere ricavato in funzione dello scenario esaminato, in quanto dipende dalla concentrazione volumetrica dei gas nella miscela, che deve essere misurata da appositi rilevatori.

Figura 3 Valutazione del grado di diluizione



Le ricerche svolte hanno evidenziato che un approccio particolarmente utile per calcolare il LFL di miscele di gas è basato sull'applicazione di modelli, comparando i risultati ottenuti al fine di ridurre il margine di errore e rendere, quindi, più rigorosa la valutazione del grado di diluizione e la classificazione delle zone Atex.

Ciò ha degli indubbi benefici dal punto di vista della sicurezza, perché una più accurata classificazione rende più precisa la scelta delle attrezzature di lavoro, che possono essere utilizzate nelle aree Atex, evitando che esse possano diventare sorgenti efficaci di innesco. Particolarmente funzionali per il calcolo del limite inferiore di infiammabilità delle miscele gassose sono l'equazione di Le Chatelier [4] ed il modello "Group Method" [3], elaborato dall' American Institute of Chemical Engineer (AiChE).

#### RIFERIMENTI NORMATIVI E BIBLIOGRAFICI

- [1] CEI (2023) "CEI EN 60079-10-1: classificazione dei luoghi - atmosfere esplosive per la presenza di gas".
- [2] Lauri R (2022). Biomethane production: pressure Influence on classification of Atex zones. Chemical Engineering Transactions, 91: 73-78.
- [3] Liekhus KJ, Zlochower IA, Cashdollar KL, Djordjevic SM, Loehr C (2000). Flammability of gas mixtures containing volatile organic compounds and hydrogen. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 13: 377-384
- [4] Mashuga CV, Crowl D (2000). Derivation of Le Chatelier's mixing rule for flammable limits. Process Safety Progress, 19: 112-117.
- [5] Moussa RN, Moussa N, Dionisi D (2022). Hydrogen production from biomass and organic waste using dark fermentation: an analysis of literature data on the effect of operating parameters on process performance. Processes, 10:156.
- [6] Nguemna L, Lauri R, Incocciati E, Pietrangeli B, Majone M, Micolucci F, Gottardo M, Valentino F (2022). Acidogenic fermentation of food waste and sewage sludge mixture: effect of operating parameters on process performance and safety aspects, Process Safety and Environmental Protection, 163: 158-166.
- [7] Niel EWJ (2016). Biological processes for hydrogen production. Anaerobes in Biotechnology, 156:155-193.
- [8] Regolamento (CLP) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 31 Dicembre 2008.
- [9] Yadav M, Joshi C, Paritosh K, Thakur J, Pareek N, Kumar Masakapalli S, Vivekanand V (2022). Reprint of organic waste conversion through anaerobic digestion: a critical insight into the metabolic pathways and microbial interactions. Metabolic Engineering, 71: 62-76.