



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi comparativa delle potenzialità di confinamento della CO₂
per via geologica e mineralogica all'interno del bacino
minerario del Sulcis

Raimondo Ciccu, Alessandro Mazzella, Caterina Tilocca



ANALISI COMPARATIVA DELLE POTENZIALITÀ DI CONFINAMENTO DELLA CO₂ PER VIA
GEOLOGICA E MINERALOGICA ALL'INTERNO DEL BACINO MINERARIO DEL SULCIS

Raimondo Ciccu, Alessandro Mazzella, Caterina Tilocca (Università degli Studi di Cagliari,
Dipartimento di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali

“ANALISI COMPARATIVA DELLE POTENZIALITÀ DI CONFINAMENTO DELLA CO₂ PER VIA GEOLOGICA E MINERALOGICA ALL'INTERNO DEL BACINO MINERARIO DEL SULCIS”



Responsabile della Ricerca:
Prof. Ing. Raimondo Ciccu

Gruppo di Ricerca:
Dott. Ing. Alessandro Mazzella
Dott. Ing. Caterina Tilocca

Cagliari, Settembre 2011

PARTE A

CONFINAMENTO GEOLOGICO DELLA CO₂

La parte A del rapporto si integra con l'attività svolta in precedenza e completa le informazioni fornendo i risultati delle sperimentazioni finalizzate a un primo accertamento della capacità di assorbimento della CO₂ da parte del carbone Sulcis.

Per un migliore collegamento con il precedente lavoro si richiamano le principali considerazioni già svolte nei precedenti rapporti con aggiunta di ulteriori valutazioni soprattutto sugli aspetti economici e normativi.

1. GENERALITA'

Più del 60% delle emissioni in atmosfera di CO₂ prodotte dall'uomo avvengono in grandi infrastrutture, quali centrali elettriche, raffinerie, impianti di trattamento gas ed altri impianti industriali.

Per cercare di ridurre le emissioni di gas-serra e in particolare della CO₂, esistono varie alternative possibili:

- Il contenimento dei consumi,
- l'aumento dell'efficienza energetica,
- l'utilizzo delle fonti rinnovabili,
- l'utilizzo dell'energia nucleare.

Queste soluzioni, ampiamente riconosciute, comportano però un radicale cambiamento nelle politiche energetiche, e necessitano quindi di un lungo periodo di attuazione.

Nell'ambito della ricerca scientifica ci si occupa sempre con maggiore frequenza dello stoccaggio geologico della CO₂, anche noto internazionalmente come CCS, che è l'acronimo di "Carbon Capture and Storage (o Sequestration)" e identifica tutti quei processi utilizzati per la cattura e lo stoccaggio permanente dell'anidride carbonica presente nei prodotti di combustione delle tradizionali centrali che utilizzano combustibili fossili.

La cattura della CO₂ comporta un effetto benefico per quanto riguarda l'inquinamento ambientale e in particolare l'effetto serra. Bisogna però considerare alcune barriere che si oppongono allo sviluppo della tecnologia CCS e in particolare:

- Costo di grandi progetti dimostrativi su larga scala (si parla di centinaia di milioni di dollari per un singolo impianto di potenza).
- Costi operativi.
- Dimostrazione di uno stoccaggio sicuro e permanente.
- Necessità di una struttura di regolazione, di politiche governative e di incentivi alla riduzione delle emissioni.
- Approvazione da parte della comunità.

La crescita di interesse per la ricerca in tema di sequestro e stoccaggio della CO₂ (CCS, Carbon Capture and Storage) testimonia il globale riconoscimento del potenziale di tale opzione. Questo insieme di tecnologie, utilizzato per confinare nel sottosuolo il carbonio in forma ossidata (CO₂) dopo che è stato combusto a partire dalla sua forma ridotta (CH₄, petrolio e carbone), si crede possa rappresentare una valida possibilità per rendere “sostenibile” l’utilizzo dei combustibili fossili.

Con il termine Carbon Sequestration si intende il processo nella sua globalità: esso comprende le fasi seguenti (figura 1.1.):

1. Cattura
2. Trasporto
3. Stoccaggio.

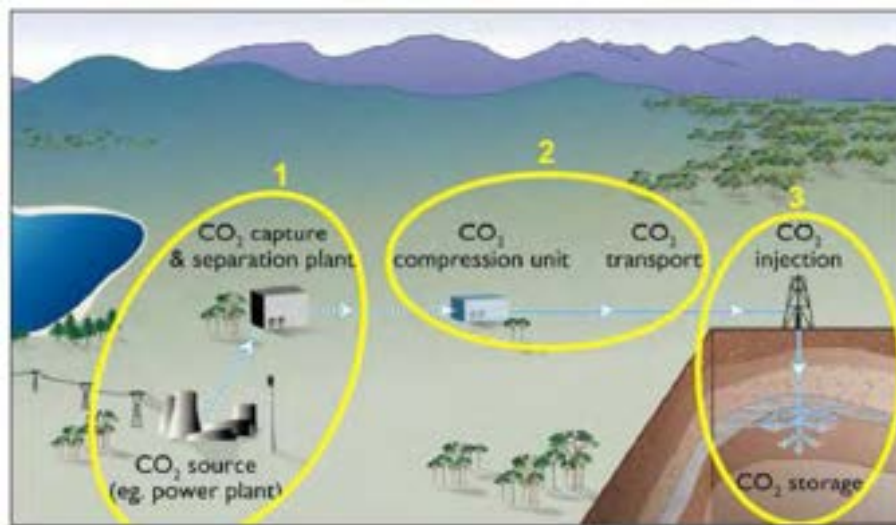


Figura 1.1. : Rappresentazione schematica del processo di CCS: 1 Cattura, 2 Trasporto, 3 Stoccaggio

1.1. LA CATTURA

Lo scopo della “cattura” è quello di produrre una corrente concentrata di CO₂ che possa essere trasportata e stoccata.

La cattura della CO₂ si realizza in modo più efficiente presso le fonti principali di emissione, quali: impianti per la produzione di energia elettrica, di cemento, di acciaio, di carta, nonché impianti petrolchimici, di fertilizzazione e processo dei gas.

Solo presso grandi fonti di emissione puntuali si ha la possibilità di costituire una soluzione tecnicamente ed economicamente percorribile per ridurre l’immissione di anidride carbonica.

Per le fonti diffuse, come le auto, gli aerei o gli allevamenti, e per la CO₂ già presente in atmosfera i metodi di sequestro più efficaci sono ancora quelli di tipo naturale: l’immagazzinamento biologico, mediante vegetali o alghe. Anche per questo tipo di sequestro si parla talvolta impropriamente di CCS.

Esistono molteplici fattori che possono influenzare la scelta della tecnologia di cattura. Essi

dipendono dal tipo di impianto e dal combustibile utilizzato:

- **Quantità:** è la reale massa o volume di CO₂. Nonostante le centrali elettriche costituiscano percentualmente la maggior fonte di emissione, il processo di cattura a partire da tali impianti risulta particolarmente oneroso, a causa delle basse concentrazioni di CO₂ nei flue gas (vedi “Qualità”). Le economie di scala possono tuttavia rendere questa opzione percorribile.
- **Qualità:** è la percentuale di contenuto nei flue gas (gas di scarico) e la sua composizione complessiva. Una bassa concentrazione di CO₂ comporta la necessità di maneggiare un grande volume di gas, e rende necessari macchinari grandi e costosi e inoltre necessita di utilizzare potenti solventi, la cui rigenerazione richiede grandi quantità di energia.
- **Pressione:** tanto più alta è la pressione a cui il flue gas viene emesso, tanto più bassi sono i costi di cattura, dal momento che una pressione più elevata comporta un volume minore. Con un’alta pressione è possibile utilizzare la cattura fisica, evitando così l’impiego di solventi che contribuiscono ad accrescere i costi operativi e richiedono una sistemazione ambientale dei residui di lavorazione. La pressione è anche un parametro importante per il trasporto, dal momento che la maggior parte dell’energia viene impiegata per la compressione del gas.

I metodi per la separazione della CO₂ dagli altri componenti di una corrente gassosa possono dividersi in due grandi categorie:

- quelli che prevedono di ottenere CO₂ sufficientemente pura (da utilizzare immediatamente);
- quelli che fanno reagire la CO₂ con qualche composto ed è quindi necessario prevedere lo smaltimento del composto ottenuto.

Alla prima appartiene il metodo “oxyfuel”, mentre i metodi di cattura in “pre-combustione” e “post-combustione” producono flussi di CO₂ combinata con altri composti.

Nei processi di generazione elettrica, quindi, la CO₂ può essere separata dagli altri effluenti sia con metodi di cattura in **pre-combustione**, grazie ad un trattamento del combustibile di origine fossile a monte della combustione, che con metodi di cattura in **post-combustione**, da applicare cioè sui fumi.

Esiste poi una terza possibilità, che è rappresentata dall'utilizzo di sistemi ad **ossi-combustione**, che impiegano come comburente ossigeno puro anziché aria, eliminando così alla fonte il nodo della compresenza di imponenti quantitativi di ossidi d'azoto, che dà luogo ad un flusso di CO₂ molto concentrata.

In via sperimentale sono stati presi in considerazione anche altri metodi di separazione, come il ricorso alle membrane, impiegabili sia da soli che in combinazione con altre tecniche di assorbimento, come opzioni a lungo termine per entrambe le applicazioni di cattura pre e post combustione.

In ogni caso, l'unità di cattura dell'anidride carbonica in un sistema di generazione di potenza richiede necessariamente un dispendio di energia che riduce l'efficienza del ciclo termodinamico. Per tale ragione le CCS sono associabili esclusivamente a centrali termoelettriche di moderna concezione, che possono raggiungere rendimenti pari o superiori al 45%.

I costi del processo di cattura rimangono la quota più significativa dei costi di CCS, in particolare

per quei processi che richiedono quantitativi rilevanti di energia per le modalità rigenerative.

Il processo di separazione comporta il costo maggiore, esso dipende sia dalla concentrazione di anidride carbonica nei fumi, sia dal tipo di processo; una valutazione di massima (Nguyen D.N. e Allison W. G, 2002) indica per il trattamento di fumi provenienti da centrali termoelettriche o da impianti petrolchimici un costo variabile da 30 a 70 \$(circa 20-50 €) per tonnellata di CO₂, mentre il costo del trasporto dell'iniezione della CO₂ pura varia da 5 a 20 \$/t (da 3,50 a 14 €/t circa) in funzione della distanza, della profondità, del volume e delle caratteristiche petrofisiche del serbatoio.

1.2. IL TRASPORTO

Dopo la cattura, la CO₂ va trasportata al sito di stoccaggio. Le prime condotte vengono utilizzate già all'inizio degli anni 70 nel recupero migliorato dell'olio (enhanced oil recovery, EOR).

Tale tecnologia viene considerata da molti esperti come il mezzo di trasporto economicamente più vantaggioso e affidabile quando grandi quantità di CO₂ devono essere trasportate. La condotta ha anche il vantaggio di assicurare un flusso stazionario, cioè un flusso continuo dalla sorgente di emissione al sito finale di stoccaggio.

Tutte le condotte per il trasporto di grandi quantità di CO₂ sono progettate per sopportare condizioni supercritiche, che si verificano quando la pressione supera **7,38 MPa**. Questo determina una elevata densità che consente di ottimizzare la capacità di trasporto del gas nella condotta.

Una densità elevata può essere ottenuta comprimendo la CO₂. La compressione deve, tuttavia, essere ridotta al minimo, per evitare costi energetici addizionali. E' anche necessario determinare accuratamente qualsiasi impurità nella CO₂, poiché queste possono avere un effetto rilevante sul valore di soglia al di sotto del quale la CO₂ evapora.

Le impurità che si presentano più facilmente sono H₂S (acido solforico), N₂ (azoto), e acqua, tutti elementi che contribuiscono a modificare le proprietà della CO₂.

La CO₂ in equilibrio con acqua forma un gas acido che genera corrosione, mentre sotto determinate condizioni di pressione e temperatura, che spesso si manifestano nei gasdotti, forma idrati che possono creare plugs.

Il massimo contenuto di acqua accettabile nel flusso di è di $0,4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, sebbene questo valore dipenda dalla quantità di altre impurità.

L'operatività di una condotta di CO₂ non è rischiosa. La CO₂ non è tossica fino a concentrazioni relativamente alte, sebbene la sua alta densità determini una sua permanenza al suolo che accresce il pericolo di asfissia.

Il pericolo di incendi da una rottura del condotto è pressoché inesistente. Gli aspetti di sicurezza rendono, in ogni caso, obbligatoria l'installazione di valvole di chiusura a intervalli regolari lungo il percorso e richiedono un efficiente sistema di individuazione delle perdite.

1.3.LO STOCCAGGIO

Al termine del trasporto, il biossido di carbonio deve essere definitivamente sottratto al contatto con l'atmosfera.

La CO₂ può essere sia confinata e sia riutilizzata (ad es. per produrre bibite gassate, o nelle serre per favorire la crescita delle piante).

Poiché il mercato per il riutilizzo della CO₂ è attualmente limitato, la maggior parte della CO₂ catturata dovrà tuttavia essere necessariamente confinata.

Essa può esserlo in formazioni geologiche, quali i giacimenti già sfruttati di petrolio e di gas, le falde acquifere saline profonde ed i depositi di carbone non coltivabili. La CO₂ può anche essere fissata da rocce di composizione silicatica formando carbonati minerali.

Delle varie opzioni, lo stoccaggio geologico sembra allo stato attuale la più promettente, sia perché poggia su solide basi, legate all'ingegneria mineraria e di processo, sia perché numerosi progressi si stanno compiendo in questo campo; risulta, inoltre, essere la forma di confinamento più nota, in quanto già sperimentata con successo, (e la sola presa in considerazione dalla normativa europea).

Sebbene non ancora sufficientemente «collaudate» (quindi, non ancora prese in considerazione a livello normativo), a livello scientifico si stanno esaminando anche altre alternative al fine di confinare l'anidride carbonica, verso le quali si va comunque indirizzando l'attenzione degli esperti e si sta impegnando la ricerca scientifica e sono lo stoccaggio nelle profondità marine (stoccaggio oceanico) e lo stoccaggio ottenuto mediante fissazione minerale (vedere schematizzazione figura 3.3).

1.3.1. Stoccaggio geologico

I criteri che permettono di individuare i siti geologici idonei allo stoccaggio dell'anidride carbonica sono di tipo socio-economico, geografico, ingegneristico e soprattutto geologico.

Sotto il profilo geologico, un potenziale sito di stoccaggio deve possedere adeguati requisiti di stabilità strutturale, volumetria, porosità, permeabilità, ed i fluidi che lo permeano devono restare isolati dall'atmosfera e dai corpi idrici superficiali (laghi, fiumi, mari) e sotterranei sensibili (acquiferi sfruttati dall'uomo).

Per accertare la sussistenza di tali requisiti sono indispensabili indagini accurate sulle caratteristiche strutturali e composizionali delle rocce al cui interno si intende iniettare il gas («rocce serbatoio» o reservoir), oltreché sul contesto tettonico, minerario, geotermico ed idrogeologico dell'area al cui interno il sito si trova.

In linea del tutto indicativa, un sito viene generalmente ritenuto adatto allo stoccaggio se è ubicato sufficientemente in profondità (oltre 800 m sotto la superficie), se lo spessore delle rocce idonee al contenimento del gas liquefatto è rilevante (nell'ordine o maggiore di 1000 m) e se sono disponibili spessori altrettanto rilevanti (centinaia di metri) di rocce impermeabili («rocce di copertura» o caprock) al di sopra dei livelli di iniezione.

Le rocce impermeabili hanno la funzione di impedire che l'anidride carbonica stoccata in profondità possa risalire verso la superficie a causa della sua elevata mobilità e ridotta densità.

Non possono essere perciò presi in considerazione per il confinamento quei siti che, pur avendo caratteristiche idonee sotto certi aspetti, per altri risultano sprovvisti di questa capacità di contenimento dei fluidi contenuti al loro interno.

Tali condizioni sfavorevoli sono generalmente riscontrate nei sistemi naturali contraddistinti dalla presenza di faglie o altre importanti discontinuità geologiche in grado di agire per i fluidi da via di risalita preferenziale verso la superficie.

Da ciò deriva che uno degli aspetti tecnicamente più rilevanti degli studi a supporto della fattibilità dello stoccaggio geologico dell'anidride carbonica è quello legato alla valutazione del grado di sicurezza dei siti, ovvero all'accertamento che le condizioni naturali siano tali da minimizzare i fenomeni di fuga dei fluidi (gas in particolare) eventualmente stoccati in profondità.

Attualmente, lo stoccaggio geologico riguarda prevalentemente quattro tipi di formazioni geologiche:

- 1. Reservoir petroliferi impoveriti**, dove l'iniezione dell'anidride carbonica permette un recupero ulteriore di petrolio mediamente stimato nel 20% del totale (tecnologia nota come EOR - Enhanced Oil Recovery) ed il gas immesso rimane intrappolato all'interno del giacimento; questi siti sono considerati sicuri per il confinamento geologico della CO₂, in quanto hanno già contenuto petrolio, gas naturale e spesso CO₂ per milioni di anni. Nel complesso, comunque, le potenzialità mondiali di confinamento geologico della CO₂ in giacimenti già sfruttati di petrolio e di gas sono cospicue: pari a circa 900 - 1.300 miliardi di tonnellate secondo le valutazioni IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), fino ad oltre 1.800 Gt secondo altri.
- 2. Reservoir di gas impoveriti**, per i quali, anche in questo caso, si ottiene un recupero del 20%. (Tecnologia EGR - Enhanced Gas Recovery);
- 3. Acquiferi salini profondi**, insediati in rocce silicatiche o carbonatiche o addirittura vulcaniche e intrusive (acque non potabili molto salate tipiche delle profondità terrestri): in sostanza, formazioni rocciose permeabili nelle quali l'anidride carbonica immessa riempie i vuoti esistenti e rimane intrappolata attraverso meccanismi di tipo fisico-chimico e mineralogico. L'idea di confinarvi la CO₂ trova quindi giustificazione nel fatto che la risorsa idrica in questione non potrà mai essere sfruttata per scopi civili e, quindi, il suo impiego quale contenitore di CO₂ non determina perdita di risorse. Inoltre in queste falde non ci sono organismi viventi e pertanto queste formazioni offrono un enorme potenziale di confinamento senza causare nessun problema ecologico né di compromissione delle risorse idriche: sono presenti nella maggior parte dei paesi, spesso vicine alle aree industriali in cui si producono grandi quantità di CO₂, e sono generalmente molto ampie. Per un corretta valutazione dei quantitativi di CO₂ stoccabili in un acquifero salino vi sono, tuttavia, numerose variabili da considerare. Infatti, le proprietà chimico fisiche dell'acqua e della CO₂ sono dipendenti da densità, viscosità e solubilità, che a loro volta dipendono da pressione, temperatura e salinità. La solubilità in acqua della CO₂ decresce all'aumentare sia della temperatura, sia della salinità. Inoltre, i quantitativi di CO₂ che possono essere disciolti in acqua dipendono dalle dimensioni e dalla forma dell'interfaccia gas/acqua.

Le reazioni chimiche di dissoluzione dei carbonati in presenza di CO₂ possono determinare l'aumento della porosità dell'acquifero e quindi un aumento dei quantitativi in esso stoccabili. Le reazioni con le rocce costituite da alluminosilicati possono anch'esse aumentare la capacità di stoccaggio per fissazione della CO₂ in composti stabili (mineral trapping).

Per quanto concerne invece la valutazione sull'idoneità di un acquifero salino allo stoccaggio della CO₂, le caratteristiche fisiche da considerare (oltre alla profondità che influenza i processi d'iniezione per le diverse condizioni di temperatura e pressione) sono principalmente due:

- la porosità, ovvero la capacità dello strato di contenere CO₂;
- la permeabilità, ovvero la capacità dell'acquifero di far fluire l'acqua e il gas al proprio interno e il grado di confinamento con gli acquiferi circostanti.

4. Strati di carbone profondi non coltivabili con i metodi tradizionali, nei quali l'anidride carbonica iniettata riempie i vuoti presenti nella matrice minerale dovuti alla sua porosità e fratturazione e disloca il metano presente, che può essere recuperato. (Tecnologie ECBM - Enhanced Coal Bed Methane).

Esistono nel mondo **giacimenti carboniferi** o porzioni di essi che non possono essere economicamente coltivati, essendo troppo esigui o troppo profondi. Generalmente essi contengono una certa quantità di gas metano. Quando si inietta in essi la CO₂, è stato verificato che essa presenta un assorbimento preferenziale con la superficie del carbone rispetto al metano che viene pertanto spiazzato e sostituito ad esso nella matrice di carbone.

Attraverso questa tecnica, il giacimento di carbone diventa un produttore di gas naturale, che può essere venduto per compensare i costi del confinamento della CO₂. Le vene carbonifere hanno contenuto metano per milioni di anni, quindi è molto verosimile che esse riescano a fissare la CO₂ e trattenerla per almeno decine di migliaia di anni.

Questa tecnica di confinamento è in fase di sperimentazione sul campo; a livello mondiale le capacità di stoccaggio geologico della CO₂ in miniere di carbone non altrimenti utilizzabili sono valutate in circa 150 miliardi di tonnellate.

E' importante il controllo e il monitoraggio di temperatura e pressione durante processi di assorbimento, per cui la capacità di stoccaggio della CO₂ può variare di molto da caso a caso. Di regola, comunque, si deve iniettare da 1 a 5 metri cubi di CO₂ per ottenere 1 m³ di metano.

Il particolare interesse dei primi due tipi di formazione geologica, ai fini dello stoccaggio dell'anidride carbonica, è data ovviamente dalla intrinseca certezza della loro capacità di confinamento, confermata dai milioni di anni durante i quali i giacimenti si sono formati e mantenuti.

Per quanto riguarda invece le formazioni saline profonde, che contengono acqua salata altamente mineralizzata non sono state considerate finora di nessun beneficio per gli esseri umani, l'elemento favorevole è da identificare nella loro grande capacità di stoccaggio e nella loro diffusione, mentre il fattore d'incertezza è allo stato di fatto rappresentato dalla scarsa conoscenza che si ha su queste strutture idrogeologiche, e sulla loro effettiva capacità di sconfinamento (Tabella 1.1.).

Opzione	Capacità di immagazzinamento [Gt]
Falde acquifere saline profonde	400 - 10.000
Giacimenti già sfruttati di petrolio e di gas	930
Depositi di carbone	30
Emissioni mondiali di CO₂	25 Gt di CO₂ all'anno

Tabella 1.1. : Capacità a livello mondiale delle varie opzioni per il confinamento della CO₂ (fonte: IEA-GHG, 2004).

1.3.2. Stoccaggio oceanico

Una prima alternativa è rappresentata dallo stoccaggio nelle profondità oceaniche, cui l'attenzione della ricerca scientifica si è indirizzata per le pressoché illimitate potenzialità di confinamento, relativamente al quale si prospettano almeno tre possibilità:

- Importante la constatazione iniziale che ad adeguate profondità (circa 1000 m sotto il livello del mare) l'anidride carbonica tende a solubilizzarsi nel mezzo;
- ove invece si sottoponga l'anidride carbonica a pressioni ancora superiori, cioè iniettandola direttamente sul fondo marino a profondità intorno ai 3000 metri, essa assumerebbe una densità superiore a quella dell'acqua, formando un «lago», nella profondità oceanica, che risulterebbe relativamente stabile, cioè soggetta ad un processo di dissoluzione molto lento, perciò non in grado di produrre effetti di acidificazione significativi.
Resta da risolvere dal punto di vista sia tecnico che economico il problema del trasferimento in profondità della CO₂ allo stato liquido per mezzo di tubazioni.
Lo smaltimento consisterebbe nel pompare il gas sotto qualche centinaio di metri di sedimenti, a 3 km di profondità, dove, come si è sopra detto, la bassa temperatura e la pressione basterebbero a liquefare la CO₂ che, in quello stato, sarebbe più densa dell'acqua marina e rimarrebbe confinata anche in caso di forti scosse sismiche;
- una terza opzione meritevole di approfondimento nell'ipotesi di confinamento marino, sarebbe quella della conversione dell'anidride carbonica in bicarbonati o idrati.

Al riguardo, è da tener presente che, così come nelle falde acquifere, anche nelle profondità marine la CO₂ ha il vantaggio di restare disciolta nell'acqua. A parte i costi, questa soluzione ha dalla sua parte l'infinita capacità di stoccaggio degli abissi oceanici, e il fatto che le correnti e gli scambi di acqua tra la superficie del mare e gli strati profondi sono molto limitati o comunque individuabili ed evitabili.

Tuttavia, non sono ben noti gli impatti di questo fluido con l'ecosistema marino profondo, in quanto non si conosce la reattività delle fasi fluide ed idrate con l'idrosfera e la biosfera.

Si sa infatti ancora troppo poco sull'ecosistema marino nel suo complesso, per poter escludere che non potranno esserci, a lungo termine, impatti negativi della presenza di CO₂ sulla fauna e sulla flora sottomarina, e quindi sulle catene alimentari che assicurano la sopravvivenza di gran parte dell'umanità. Né si può escludere che a lungo tempo vi siano variazioni chimico-fisiche presso i fondali prescelti.

1.3.3. Sequestro minerale

La soluzione del cosiddetto sequestro minerale risponde ad un approccio sostanzialmente diverso da quello dello stoccaggio geologico, (o marino); anziché «confinare» l'anidride carbonica in una formazione geologica, si procederebbe a «fissarla» attraverso un processo di carbonatazione minerale, riproducendo in sostanza a scala industriale e in forma accelerata le reazioni che in natura hanno condotto alla formazione del calcare e delle rocce carbonatiche, come le dolomiti.

Teoricamente (come è studiato in laboratorio), basterebbe far reagire la CO₂ catturata, con minerali contenenti ossidi di metalli alcalini, ottenendo i corrispondenti carbonati e silice. A tale scopo potrebbero essere utilizzati silicati naturali, come olivina o serpentino, ovvero residui industriali alcalini, come loppe d'altoforno o ceneri da impianti di combustione ed incenerimento.

La carbonatazione di minerali è una reazione chimica tra la CO₂ ed alcuni minerali naturali che contengono cationi bivalenti (per esempio, silicati di Ca, Mg, Fe); i prodotti della carbonatazione minerale sono solidi stabili, come dimostrano le formazioni già presenti in natura, in grado di garantire lo «stoccaggio» della CO₂ in maniera sicura e definitiva per tempi di scala geologica; e, in astratto, la disponibilità dei giacimenti mondiali di minerali a base di magnesio e calcio è così ampia che basterebbe a garantire il sequestro delle emissioni di CO₂ derivanti dalla combustione di tutte le riserve di combustibili fossili note, senza comportare i rischi propri dello stoccaggio geologico.

Questo metodo, ancora in fase di sperimentazione, ha un impatto potenzialmente positivo, in quanto i suoi sottoprodotti sono economicamente interessanti e dunque sarebbe possibile limitare considerevolmente la quantità di rifiuti finali al termine della produzione.

Tuttavia, la reazione chimica, sebbene sia esotermica, è molto lenta in condizioni naturali e necessita, per realizzarsi in tempi utili, di un impiego di energia tale da rendere questo metodo per lo stoccaggio della CO₂ poco attraente allo stato attuale dello sviluppo tecnologico.

1.4. COSTI DELLA CATTURA, TRASPORTO E CONFINAMENTO GEOLOGICO DELLA CO₂

Catturare la CO₂ nelle centrali elettriche comporta un consumo di energia supplementare, e quindi un aumento dei costi di produzione dell'elettricità. Tale aumento dipende dal tipo di centrale elettrica (a carbone o a gas) e dai costi del combustibile.

Vari studi, tra i quali quello del programma Greenhouse Gas R&D dell'Agenzia Internazionale per l'Energia, hanno indicato che la cattura di CO₂ aumenta i costi dell'elettricità da 1,3 a 3 centesimi di Euro per kWh.

Un diverso modo per esprimere questi costi è di riferirli alla quantità di CO₂ di cui si evita il rilascio nell'atmosfera. Attualmente la cattura di CO₂ ha un costo tra i 25 e i 60 €/t di CO₂ "evitata". Con il procedere delle ricerche ci si attende di dimezzare tali costi.

Si hanno inoltre le spese di trasporto che risultano relativamente modeste: trasportare in condotte la CO₂ per circa 100 km viene oggi a costare da 1 a 4 €/t di CO₂ e i costi di confinamento della CO₂ che dipendono fortemente dal tipo di serbatoio naturale in cui essa viene iniettata. In falde acquifere saline profonde o in giacimenti sfruttati di petrolio e di gas, i costi variano da 10 a 20 €/t di CO₂.

Se mediante l'iniezione di anidride carbonica, si recuperano petrolio o gas residuo, i benefici economici superano i costi, rendendo tale operazione conveniente.

1.5. RISCHI DELLA CATTURA E DEL CONFINAMENTO DELLA CO₂

Come per tutte le tecnologie, anche nella cattura e nel confinamento geologico della CO₂ esistono dei rischi.

Quelli principali sono connessi al trasporto ed al confinamento della CO₂: ogni sito di confinamento dovrà essere scelto lontano da aree a rischio sismico per assicurare che le formazioni geologiche siano stabili.

Negli U.S.A. esiste una estesa rete di condotte di CO₂ (3.100 km) e per essa la statistica degli incidenti indica dieci eventi dal 1990 al 2001 senza alcuna conseguenza per le persone. Sebbene, in linea di principio, un incidente possa avvenire quando la CO₂ viene trasportata in grande quantità, le conseguenze possono essere ridotte al minimo mediante misure di controllo e sicurezza ed il rischio di incidenti non è maggiore di quello nelle condotte di gas naturale, presenti in molti paesi europei.

Inoltre, non essendo la CO₂ esplosiva o infiammabile, come lo è il gas naturale, le conseguenze in caso di eventuali perdite sono da attendersi inferiori rispetto a quelle di gas naturale.

Il rischio principale correlato con il confinamento può manifestarsi in fase di iniezione della CO₂ in un pozzo difettoso, con conseguente fuga di CO₂ verso la superficie. Le probabilità di una simile fuoriuscita della CO₂ immagazzinata in un serbatoio naturale sotterraneo è estremamente ridotta e paragonabile alla fuga di gas naturale da un pozzo, evento peraltro piuttosto raro.

Molti istituti nel mondo sono attualmente impegnati in ricerche sui seguenti argomenti correlati ai rischi:

- studio dettagliato dei processi fisici e chimici nei serbatoi naturali;
- procedure di selezione dei siti per il sequestro, inclusa l'analisi dell'attività sismica (terremoti);
- strumenti e metodi per prevedere il comportamento della CO₂ a lungo termine;
- tecniche di monitoraggio e di controllo;
- metodi di valutazione e procedure di gestione del rischio;
- procedure ottimizzate e normative di sicurezza;
- integrità dei pozzi.

È importante, quindi, la scelta e la gestione dei siti. I criteri per la scelta sono concepiti in modo da garantire che vengano selezionati solo i siti che presentano un rischio minimo di fuoriuscita.

È necessario preparare un piano di monitoraggio per verificare che il comportamento della CO₂ iniettato sia quello previsto. Se, nonostante tutte le precauzioni adottate nella scelta del sito, ci fosse veramente una fuoriuscita di anidride carbonica, sarebbe necessario adottare dei provvedimenti correttivi per risolvere la situazione e ripristinare la sicurezza del sito.

Infine, in caso di fuoriuscita si applica la direttiva sulla responsabilità ambientale per la riparazione del danno ambientale a livello locale.

1.6. NORMATIVA EUROPEA SUL CCS

Il crescente interesse nei confronti delle tecniche di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica, ha promosso una serie di iniziative atte a sostenere la ricerca e lo sviluppo di tale tecnologia testimoniate anche dall'emissione della "Direttiva 2009/31/CE del 23 Aprile 2009 relativa allo Stoccaggio Geologico di Biossido di Carbonio"; tale direttiva nasce a fronte di diverse motivazioni, tra cui:

- l'obiettivo ultimo della convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, approvato con decisione 94/69/CE del Consiglio, è quello di stabilizzare le concentrazioni di gas a effetto serra nell'atmosfera a un livello tale da escludere qualsiasi pericolosa interferenza delle attività umane sul sistema climatico.
- la Comunità Europea si impegna conseguire tra il 2008 e il 2012 una riduzione dell'8% di emissioni di gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990, e del 50% entro il 2050.
- secondo stime preliminari si potrebbero stoccare 7 milioni di tonnellate di CO₂ entro il 2020 e fino a 160 milioni entro il 2030, ipotizzando una riduzione del 20% delle emissioni di gas a effetto serra entro il 2020.
- la cattura e lo stoccaggio geologico del biossido di carbonio (CCS) è una tecnologia che può contribuire a mitigare i cambiamenti climatici.
- promozione di azioni volte alla ricerca e allo sviluppo di tale tecnologia.
- il quadro normativo per la CCS intende assicurare che questa tecnologia sia utilizzata in modo sicuro sotto il profilo ambientale e attuare provvedimenti legislativi atti a gestire alcuni rischi ambientali connessi alla cattura e al trasporto di CO₂.

Il provvedimento adottato, fondato su 41 articoli, distribuito su otto capi e due allegati, inquadra un insieme di punti atti a regolamentare tutti gli aspetti amministrativi e tecnici e può essere così sintetizzato:

Capo 1

Riguarda l'oggetto, l'ambito di applicazione e l'apparato definitorio. In questa parte dell'articolato si stabilisce, nello specifico, che l'obiettivo dello stoccaggio geologico è il confinamento permanente del CO₂, mentre resta vietato il deposito nelle profondità marine (Stoccaggio oceanico).

Capo 2

Detta le disposizioni per la scelta dei siti, rimandando all'allegato I per le modalità d'accertamento della loro idoneità. Disciplina inoltre la materia dell'esplorazione e relative licenze e le prerogative degli Stati membri per la designazione delle aree disponibili allo stoccaggio, e per la definizione delle condizioni per l'utilizzo dei siti.

Capo 3

Disciplina la materia delle autorizzazioni allo stoccaggio e connesse procedure, prevedendo, in particolare, i contenuti della domanda, le condizioni per il rilascio dell'autorizzazione e i suoi contenuti. È altresì prescritto un preventivo invio alla Commissione delle domande di autorizzazione e annessa documentazione tecnico-progettuale, per un esame ed eventuale parere non vincolante.

Capo 4

Riguarda le disposizioni sulla gestione dei siti di stoccaggio, dalle garanzie finanziarie iniziali, ai provvedimenti in caso di rilasci di CO₂, dal monitoraggio alle obbligazioni in fase di chiusura o postchiusura dei depositi, fino al conclusivo trasferimento della responsabilità del sito in capo all'Autorità Competente, quando a giudizio di quest'ultima ne sussistano le condizioni.

Capo 5

Fissa disposizioni in materia di accesso al trasporto e allo stoccaggio della CO₂.

Capo 6

Riguarda disposizioni generali riguardanti le autorità competenti, e i loro adempimenti, la cooperazione transfrontaliera, le sanzioni, la comunicazione delle informazioni, le procedure di comitato, ecc.

Capo 7

Prevede le modifiche/integrazioni del quadro normativo concorrente, per la piena armonizzazione della nuova direttiva con la restante legislazione europea.

Capo 8

Prevede le usuali disposizioni finali, come la data di entrata in vigore della direttiva e il termine per l'attuazione da parte degli Stati membri.

Allegato I

Detta i criteri specifici ai fini della caratterizzazione del sito e della valutazione dei rischi di cui all'articolo 4.

Allegato II

Fornisce i criteri specifici per il monitoraggio di cui all'articolo 13

In particolare nell'allegato I, riguardante i "criteri per la caratterizzazione e la valutazione del potenziale complesso di stoccaggio e dell'area circostante", vengono definiti i criteri obbligatori per la selezione dei serbatoi geologici.

Nel dettaglio, la norma prevede che l'iter di selezione si espliciti attraverso i seguenti step operativi:

1 - Raccolta di dati riguardanti il sito: è richiesta una dettagliata conoscenza in merito a:

- Caratteristiche intrinseche del sistema di stoccaggio, ovvero:
 - condizioni geologiche;
 - condizioni idrogeologiche;
 - caratteristiche geometriche e volumetriche del serbatoio;
 - caratteristiche geochimiche e geomeccaniche;
 - condizioni di sismicità;

- presenza di vie naturali ed artificiali che potrebbero costituire vie per la fuoriuscita di CO₂.
- Caratteristiche dell'area circostante il complesso, ossia:
 - Domini circostanti il complesso di stoccaggio potenzialmente interessati;
 - Distribuzione della popolazione nella regione che insiste sul sito;
 - Vicinanza di risorse naturali di valore;
 - Attività nell'area circostante il complesso di stoccaggio e possibili interazioni con tali attività;
 - Vicinanza del sito alle possibili aree di produzione della CO₂ e presenza di adeguati reti di trasporto.

2 – Creazione di un modello terrestre geologico tridimensionale statico mediante utilizzazione di simulazioni al computer. Tali modelli devono caratterizzare il complesso in termini di:

- Struttura geologica della trappola fisica:
 - Caratteristiche geomocchaniche, geochimiche, di flusso della roccia serbatoio, carico litostatico (copertura, strati impermeabili, orizzonti porosi e impermeabili);
 - Caratterizzazione del sistema di fatturazione e presenza di eventuali vie di fuoriuscita antropogeniche;
 - Superficie ed estensione verticale del complesso di stoccaggio;
 - Volume dei vuoti (compresa la distribuzione della porosità);
 - Distribuzione dei fluidi nelle condizioni di riferimento;
 - Altre caratteristiche rilevanti;

3 – caratterizzare e valutare il sito sulla base di varie simulazioni di iniezione di CO₂:

- Caratterizzazione del comportamento dinamico di stoccaggio:
 - Possibili tassi di iniezione e caratteristiche dei flussi di CO₂;
 - Processi reattivi (modalità con cui la CO₂ reagisce con i minerali presenti);
 - Tipo di simulatore della roccia serbatoi utilizzato;
 - Simulazioni a breve e lungo termine (per determinare il comportamento della CO₂ nei decenni o millenni futuri);
- Il modello dinamico deve consentire di determinare i seguenti elementi:
 - Pressione e temperatura della formazione di stoccaggio quale funzione del tasso di iniezione e del totale cumulativo di iniezione nel tempo;
 - Superficie e diffusione verticale di CO₂ rispetto al tempo;
 - Natura del flusso di CO₂ nella roccia serbatoio;
 - Meccanismi e tassi di sequestro di CO₂ (compresi i punti di fuoriuscita egli strati impermeabili laterali e verticali);
 - Sistemi di sconfinamento secondari nell'ambito del complesso di stoccaggio globale;
 - Capacità di stoccaggio e gradienti di pressione nel sito di stoccaggio;
 - Rischio di fatturazione della formazione geologica e della copertura;
 - Rischio di penetrazione di CO₂ nella copertura;
 - Rischio di fuoriuscite dal sito di stoccaggio;

- Tasso di migrazione nei serbatoi aperti;
 - Tassi di impermeabilizzazione delle fratture;
 - Cambiamenti nella climatica dei fluidi delle formazioni e reazioni conseguenti;
 - Spostamento dei fluidi nella formazione;
 - Aumento della sismicità e deformazione a livello di superficie;
- **Caratterizzazione della sensibilità:** sono necessarie varie simulazioni per determinare la sensibilità della valutazione rispetto alle ipotesi operate sulle modellizzazioni. Le simulazioni comportano l'alterazione nel o nei modelli terrestri geologici e la modifica delle funzioni dei tassi e le ipotesi durante la modellizzazione dinamica.
 - **Valutazione dei rischi:** stima del livello di sicurezza ed integrità del sito a breve e lungo termine. Bisogna considerare i seguenti elementi:
 - Caratterizzazione dei pericoli, ossia la potenzialità che nel sito possano verificarsi:
 - Possibili vie di fuoriuscita
 - Stimare l'entità delle fuoriuscite
 - Parametri critici che incidono sulle possibili fuoriuscite
 - Effetti secondari dello stoccaggio di CO₂ compreso lo spostamento dei fluidi all'interno delle formazioni e nuove sostanze che si potrebbero formare
 - Fattori che potrebbero rappresentare un pericolo per la salute umana o per l'ambiente
 - **Valutazione dei pericoli**, ossia l'insieme di:
 - Valutazione dell'esposizione (sulla base di possibili fuoriuscite di CO₂ ed eventuale contatto con l'ambiente e la popolazione).
 - Valutazione degli effetti di tale interazione in funzione della sensibilità di specie , comunità o habitat particolari.
 - Caratterizzazione del rischio, cioè la valutazione della sicurezza.

2. TECNOLOGIA ECBM

2.1. GENERALITA'

Attraverso la tecnica chiamata Enhanced Coal Bed Methane (ECBM), che riguarda lo stoccaggio geologico di CO₂ in letti di carbone non coltivabili, con conseguente rilascio, per sostituzione, del metano presente nella struttura stessa del minerale, il giacimento di carbone diventa una fonte di gas naturale, il cui valore compensa i costi del confinamento della CO₂.

Il carbone contiene un sistema naturale di fratture chiamate "cleats" che ne aumentano la superficie specifica e conseguentemente la possibilità di contenere il CH₄; tali discontinuità determinano inoltre una certa permeabilità del sistema. Si può dire che il carbone stesso abbia un'affinità maggiore ad adsorbire CO₂ rispetto a quanta non ne abbia verso il metano. In particolare, il rapporto in moli della CO₂ adsorbibile rispetto al CH₄, varia da 1:1 per i carboni maturi, come l'antracite, a 10:1 per carboni giovani, soprattutto se non alterati.

I gas, quindi la CO₂ iniettata, possono essere infatti adsorbiti:

- sulle vaste superfici interne del carbone;
- nella struttura molecolare del carbone;
- all'interno dei pori.

La CO₂ in condizioni supercritiche (temperatura superiore a 31 °C e pressione superiore a 74 bar) iniettata nel sottosuolo fluisce attraverso il sistema di fratture degli strati di carbone e si diffonde nella matrice del combustibile per essere adsorbita sulle superfici dei micropori del carbone stesso, liberando al contempo il CH₄, che, come detto, presenta una minore affinità verso il carbone.

Questa tecnica di confinamento dell'anidride carbonica presenta un evidente vantaggio rispetto a quelle attuate in altri ambienti di stoccaggio come giacimenti di petrolio e di gas naturale, in quanto i giacimenti di carbone sono presenti in ogni continente e interessano circa i 2/3 delle nazioni.

2.2. FASI DEL PROCESSO ECBM

Nella tecnica CO₂-ECBM in genere si parte dall'applicazione della tecnica di produzione CBM, riducendo la pressione parziale di CH₄ nel carbone.

Successivamente viene iniettata la CO₂ che aumenta la rimozione del CH₄ per via dell'assorbimento preferenziale dell'anidride carbonica nel carbone rispetto al metano.

Il CH₄ viene quindi desorbito e la sua produzione aumenta di dieci volte circa rispetto a quella ottenibile con la tecnica classica CBM, adottata negli USA fin dagli anni '90 e che produce, a tutt'oggi, il 9% del metano USA.

Ai fini dell'applicazione delle tecnologie ECBM, è necessario effettuare una analisi dei seguenti fattori:

- criteri di valutazione per la selezione del sito;
- caratteristiche del carbone;
- stima della produzione di CH₄ e della capacità di confinamento della CO₂ e valutazioni economiche preliminari.

Nel dettaglio, un sistema ECBM è caratterizzato da diversi passi operativi principali:

- iniezione del biossido di carbonio, in condizioni supercritiche mediante opportuni pozzi di iniezione;
- intrappolamento delle molecole del gas iniettato all'interno della struttura del carbone;
- liberazione di variabili quantitativi di gas naturale eventualmente presente all'interno della matrice organica
- separazione delle componenti inquinanti il gas naturale (vapore acqueo, polveri, ecc...)

I processi chimico-fisici che governano l'estrazione del gas naturale imprigionato all'interno della matrice organica possono essere schematizzati in tre fasi distinte, come mostrato nel grafico riportato in Figura 2.1.:

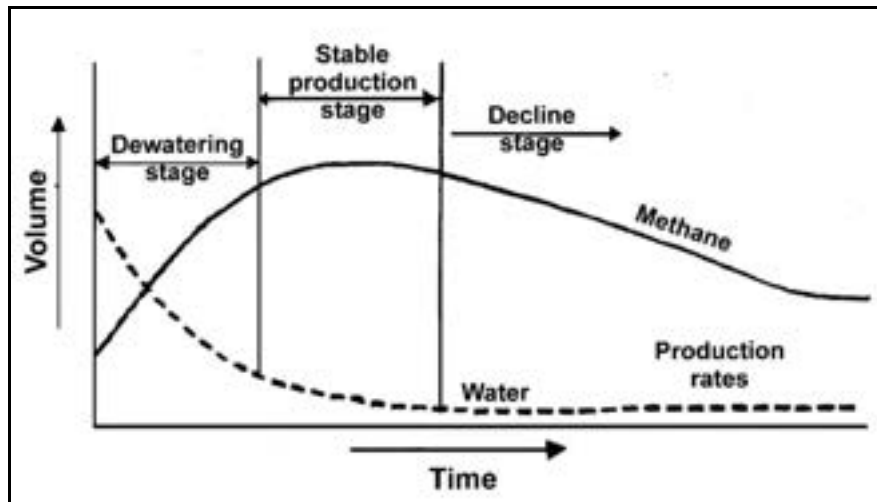


Fig 2.1.. : Schematizzazione dell'andamento del processo di ECBM in un corpo carbonifero. (White C.B., 2004)

La prima fase è l'evacuazione dell'acqua (dewatering) presente nel carbone. La forte riduzione della pressione idrostatica all'interno del serbatoio dovuta allo scavo del pozzo favorisce la risalita verso la superficie della miscela composta da acqua e gas.

Mentre il contenuto di umidità diminuisce, con la riduzione di pressione, il gas naturale desorbe velocemente dalla matrice porosa del carbone insinuandosi verso le fratture. Contemporaneamente al desorbimento del gas naturale, la struttura del carbone si contrae, le fratture si allargano, la permeabilità di queste cresce, ed il flusso di gas al loro interno aumenta;

Segue una seconda fase in cui la produttività del pozzo si mantiene abbastanza costante;

Infine una terza fase in cui la produzione di gas tende a decrescere sino ad assumere un valore minimo.

La produzione di metano può essere ulteriormente incrementata se all'interno di un pozzo di iniezione viene immessa l'anidride carbonica ad alta pressione (figura 2.2.), poiché:

- Una volta innescato il processo di desorbimento, si crea lo spazio sufficiente per poter introdurre il biossido di carbonio;
- La maggiore affinità chimica ed il processo di diffusione di Fick verso la matrice porosa di quest'ultima accelera il desorbimento del gas naturale residuo dalla matrice verso le fratture che viene poi spinta verso il pozzo ed in superficie a causa della pressione esercitata dalla CO₂ introdotta nel letto di carbone;

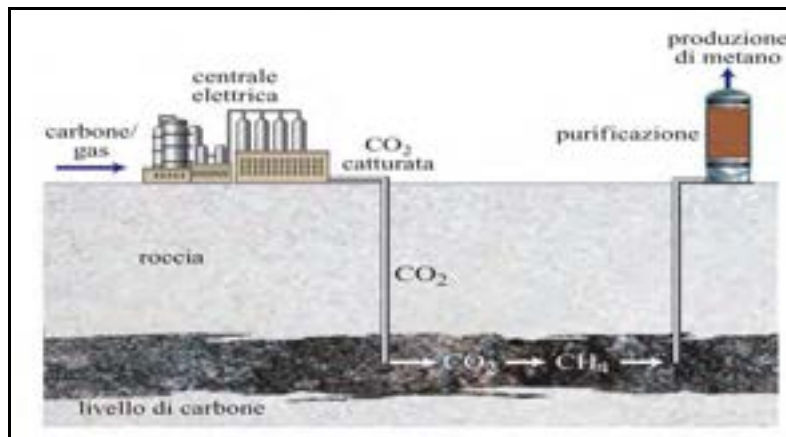


Figura 2.2. : Funzionamento schematico di un impianto CO₂-ECBM.

Il grafico riportato in figura 2.3. esprime l'andamento del tasso di recupero di metano in funzione del tempo trascorso dalla perforazione del pozzo e del gas iniettato. Dall'analisi delle curve riportate si evince come, a parità di tempo, la produzione di Metano risulti notevolmente incrementata nel caso di iniezione forzata di CO₂ rispetto alla tecnica tradizionale senza iniezione di gas.

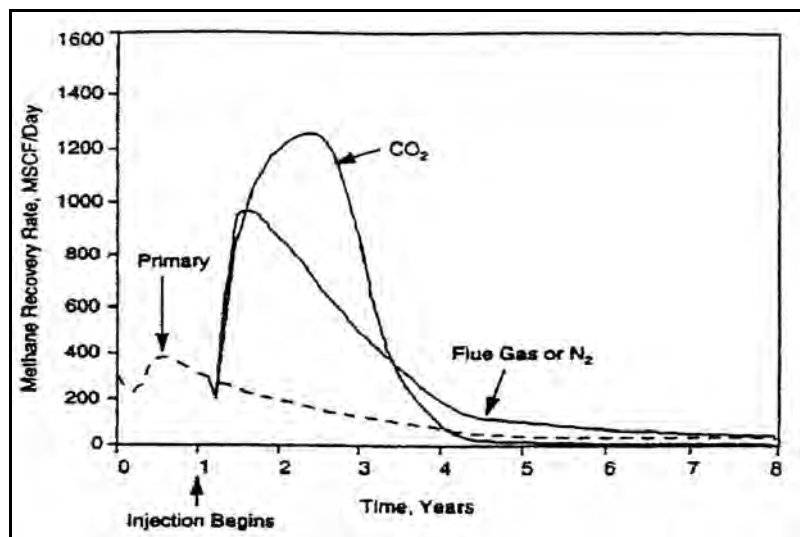


Figura 2.3. : Andamento del tasso di recupero di metano nel tempo.

Dalle premesse descritte in precedenza risulta evidente come, affinché sia garantita la riuscita tecnica di un progetto di CO₂-ECBM, i parametri che rivestono maggiore importanza sono:

- le caratteristiche intrinseche del carbone;
- le caratteristiche geologiche e giacimentologiche del reservoir che devono, unitamente alle caratteristiche delle formazioni incassanti, garantire la permanenza della CO₂ per un tempo sufficientemente lungo ed impedire pericolose migrazioni orizzontali e/o verticali incontrollate del gas iniettato;
- le caratteristiche ambientali al contorno.

2.3. CRITERI DI SELEZIONE DEI SITI

Il reservoir di carbone negli strati profondi del giacimento di applicazione delle ECBM dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- lateralmente continuo e stratigraficamente isolato, al fine di consentire il contenimento della CO₂ iniettata e di ottenere una efficiente distribuzione laterale del gas iniettato attraverso lo stesso;
- i letti di carbone dovrebbero essere contenuti fra strati di rocce impermeabili come le argille;
- i carboni dovrebbero avere il minimo numero di faglie e pieghe, o comunque minori complicazioni della struttura geologica; faglie ancora attive e fratturazioni possono essere causa, infatti, di migrazione di CO₂, sebbene i processi di diffusione e di convezione dei fluidi dal sottosuolo profondo verso la superficie siano molto lenti;
- adeguata permeabilità primaria (interna al carbone stesso) e secondaria (dei cleats di fratturazione);
- geometria del carbone: pochi e spessi letti di carbone sono preferibili a letti di carbone stratigraficamente dispersi (multipli e fini);
- condizioni di saturazione del GIP (Gas in Place, ossia il metano presente nel bacino): per un migliore rendimento nella estrazione di CH₄ con tecniche CO₂-ECBM, i carboni saturati con CH₄ sono preferibili a carboni sottosaturati (Law and Rice, 1993; Yee et al., 1993).
- profondità del carbone approssimativamente compresa tra 800 ed 1500 m, in prossimità della quale si ha massima produzione di idrocarburi (Figura 2.4.);

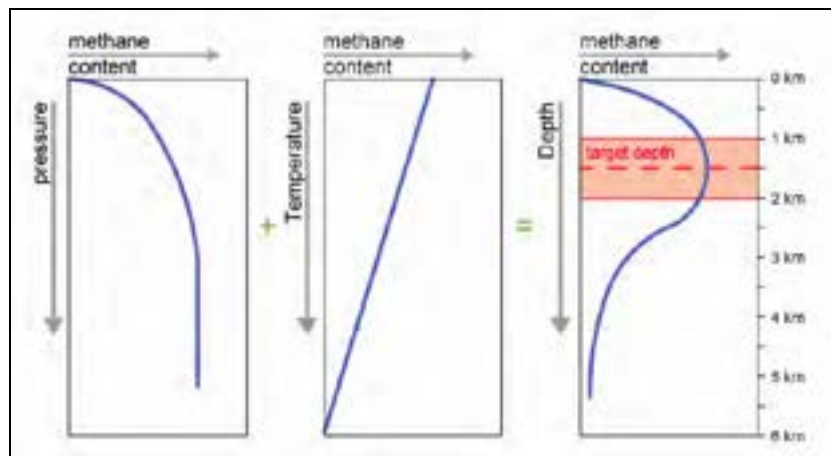


Figura 2.4.: Grafici sul contenuto di metano in funzione di: pressione, temperatura e profondità del bacino carbonifero. La produzione di idrocarburi è massima a 1500 mt di profondità (Law & Rice, 1993).

La selezione dei settori geologici idonei allo sviluppo di tecniche ECBM deve inoltre tener conto di:

- • caratteristiche del carbone (composizione, grado, macerali, ceneri, umidità, etc);
- • geochimica dei fluidi;
- • circolazione dei fluidi ed idrogeologia;

2.4. POTENZIALITÀ DI SEQUESTRO DELLA CO₂ DA PARTE DEL CARBONE

Molte proprietà del carbone sono importanti ai fini dell'assorbimento/desorbimento di gas.

Il problema è reso complicato dal fatto che il carbone grezzo è composto da una varietà di minerali inorganici e da materiali di origine organica disposti nello spazio tridimensionale secondo uno "stile" diverso a seconda della genesi del giacimento e delle successive vicissitudini geologiche. Tali caratteristiche possono inoltre modificarsi durante lo stesso processo di assorbimento/desorbimento.

La potenzialità di stoccaggio e il tasso di assunzione della CO₂ da parte del carbone sono inoltre influenzati da altre proprietà del carbone quali il rango, la composizione macerale, e il contenuto di umidità, ma anche dalle proprietà intrinseche del carbone, e dalla pressione e dalla temperatura in situ. Il relativo legame funzionale è rappresentato dalle **isoterme di assorbimento**.

Le principali caratteristiche chimico-fisiche che definiscono la capacità del carbone di trattenere gas al suo interno sono di seguito elencate.

2.4.1. POTERE CALORIFICO

Il potere calorifico del carbone dipende dallo stadio di sviluppo del processo di carbonizzazione della sostanza organica originaria e dal contenuto di materie minerali e dell'umidità.

Calcolato sulla sostanza secca e priva di ceneri il potere calorifico medio DAF (Dry Ash-Free) per le diverse categorie di combustibili è riportato nella tabella 2.1. seguente, in raffronto con quello di altri combustibili fossili di impiego corrente per la produzione di energia.

Tabella 2.1.: Potere calorifico dei principali combustibili fossili.

COMBUSTIBILI SOLIDI	Potere calorifico inferiore [kcal/kg]
Carbone Sulcis (Carbone sub-bituminoso)	5.000
Carbone (Antracite)	8.000
Carbone (Litantrace)	7.300
Lignite	4.500
Torba	4.000
Carbone di legna	8.000
Biocombustibile	6.120
Legna umida (40%)	2.300
Legna asciutta (15%)	3.490
ALTRI COMBUSTIBILI	Potere calorifico inferiore [kcal/kg]
Metano [m3]	8.500
Gasolio [l]	10.000
GPL [m3]	9.000 c
Energia elettrica [kWh]	860

Il potere calorifico non ha una diretta influenza sui fenomeni che avvengono durante il processo di iniezione della CO₂ e di rimpiazzo del metano ma contribuisce a completare le conoscenze sulle caratteristiche del carbone e in particolare sul rango e sulle proprietà ad esso collegate.

2.4.2. DENSITÀ

La misura della densità del carbone è particolarmente importante nella stima della quantità di CO₂ immagazzinabile perché in base ad essa si determina il volume dei vuoti.

Tuttavia la misura di una proprietà così semplice per la maggior parte delle sostanze solide riesce spesso difficile e incerta nel caso del carbone e risente della tecnica di determinazione adottata.

D'altro canto una misura affidabile e sufficientemente precisa della densità è necessaria e particolarmente importante per la definizione delle isoterme e per il calcolo delle quantità specifiche di CO₂ che possono essere immagazzinate negli strati di carbone.

Possono essere determinati tre diversi tipi di densità per il carbone riferite al materiale privo di umidità e di materie minerali:

- I. la densità reale (che prende in considerazione solo il volume della frazione solida priva di pori);
- II. la densità particellare (massa dell'unità di volume del solido inclusi pori e microfratture);
- III. la densità apparente (che prende in considerazione il volume totale del terreno, compresi quindi tutti gli spazi vuoti).

La densità reale viene misurata attraverso il dislocamento di un gas con bassa tendenza ad adsorbirsi sulla superficie. In genere viene usato l'elio che non penetra nei pori del carbone di dimensioni < di 4,2 Å a temperatura ambiente.

La densità reale può essere correlata al rango del carbone e in particolare al contenuto di C come indicato in figura 2.5.

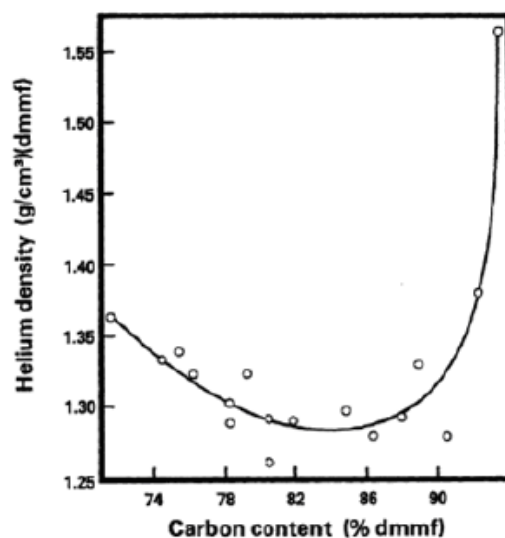


Figura 2.5. : Variazione della densità con elio dei carboni in funzione del contenuto di C (Mahajan e Meyers, 1982).

La densità particellare è in genere misurata attraverso l'analisi porosimetrica usando mercurio che viene forzato a penetrare i pori di dimensione decrescente, supposti di forma cilindrica, aumentando la pressione; essa viene determinata in corrispondenza della pressione minima alla quale il mercurio riempie solo gli spazi tra le particelle di campione macinato, senza penetrare nei pori interni del carbone.

La densità apparente è determinata con metodi picnometrici usando solventi organici.

2.4.3. SUPERFICIE SPECIFICA

La superficie specifica del carbone, strettamente legata alla porosità e soprattutto alla porosimetria, che descrive la tipologia e la distribuzione statistica delle dimensioni medie dei pori, è di importanza determinante poiché fornisce i "siti" per l'assorbimento della CO₂ e si misura attraverso esperimenti di assorbimento di gas quali azoto o anidride carbonica.

Recentemente si è deciso di scegliere la CO₂ per la definizione del metodo standard di misura.

Si osserva che il metodo con la CO₂ fornisce valori più elevati della superficie specifica del carbone, rispetto ad altri adsorbenti, per effetto della sua forte capacità di imbibizione.

La superficie specifica dei carboni varia tipicamente tra 110 e 425 m²/g e non sembra ci sia un'evidente correlazione con il contenuto di C come si evince dal diagramma di figura 2.6.

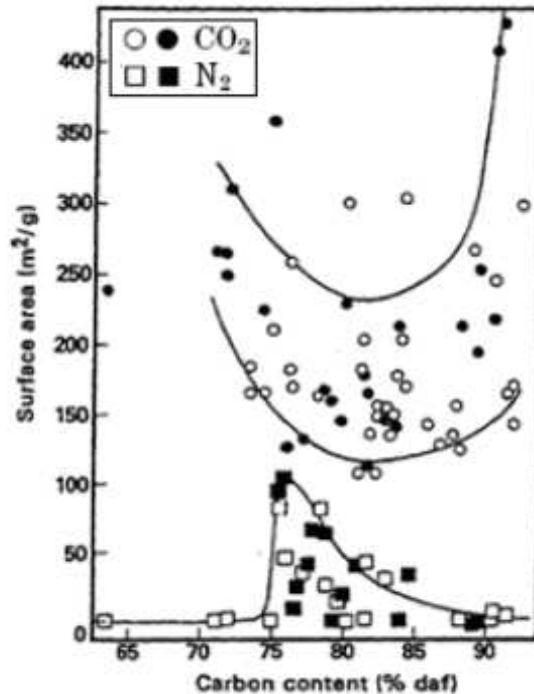


Figura 2.6.. : Variazione della superficie specifica dei carboni in funzione del contenuto di C su campioni DAF (dry ash-free) con il metodo di assorbimento di anidride carbonica o azoto (Mahajan, 1989).

2.4.4. POROSITÀ

Il carbone è altamente poroso. I pori variano per dimensione dall'ordine del micrometro all'Angström, classificati in quattro gruppi:

- I. macropori (>500 Å)
- II. mesopori (20-500 Å)
- III. micropori (8-20 Å)
- IV. submicropori (<8 Å).

Uno strato di carbone è composto da fratture ravvicinate che si sono formate durante il processo di carbonizzazione. La loro spaziatura può variare da qualche millimetro a diversi centimetri. Le discontinuità sono interconnesse e si ramificano in una rete spaziale nella quale i gas attraversano e la matrice organica del carbone nella quale si stabilizzano (iniezione di CO₂) o dalla quale vengono rimossi (estrazione di metano).

Di conseguenza uno dei fattori che influiscono sulla migrazione del gas attraverso la matrice carboniosa è il numero totale di fessure per unità di volume e il loro grado di connessione.

Il volume totale di pori aperti nel carbone per unità di massa può essere calcolata attraverso la formula:

$$V_p = 1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He}$$

dove ρ_{Hg} e ρ_{He} sono le densità misurate con mercurio o con elio, rispettivamente.

2.4.5. DIFFUSIVITÀ E PERMEABILITÀ

La **permeabilità** è quella proprietà delle rocce o dei terreni non consolidati che rappresenta la capacità di essere attraversati dai fluidi. Si può distinguere tra:

- permeabilità intrinseca del carbone, che dipende essenzialmente dalla natura della sostanza organica;
- permeabilità dello strato di carbone, usata per descrivere il trasporto di gas attraverso il sistema di fratture presenti nel giacimento.

E' evidente che il successo di un'operazione di sequestro geologico della CO₂ in strati di carbone dipende dalla capacità del carbone di consentire una buona mobilità della CO₂ attraverso gli spazi liberi intercomunicanti.

Lo stesso vale per la produzione di metano secondo la tecnologia ECBM, anche se i due gas seguono un cammino diverso: dal pozzo di iniezione all'interno del giacimento carbonifero la CO₂ e da questo al pozzo di estrazione per il CH₄ a seguito di un processo di desorbimento, diffusione attraverso i clivaggi e trasporto attraverso il sistema di fratture.

A seconda del bilancio tra la quantità di gas desorbito e quella che può essere trasferita attraverso i clivaggi del carbone, il flusso è controllato dalla pressione (secondo la legge di Darcy) se prevale la prima, ovvero dalla diffusione (secondo il modello di Frick) se prevale la seconda. In pratica si può ammettere che l'estrazione del metano avviene con una combinazione delle due modalità di flusso.

Durante le prove di estrazione di metano attraverso pozzi si è generalmente osservata una rapida e considerevole diminuzione della permeabilità dello strato (fino a 5 volte) a seguito di un rilascio di pressione. Questo non succede se si applicano le tecniche ECBM o si iniettano gas in pressione come l'azoto.

Considerazioni teoriche confermate da esperienze sperimentali portano infatti a concludere che:

- le misure di permeabilità sono tendenzialmente molto sensibili alla pressione idrostatica di confinamento;
- un aumento della pressione di confinamento può causare una diminuzione della permeabilità anche di 3 ordini di grandezza;
- la permeabilità decresce esponenzialmente in funzione della tensione di compressione alla quale il carbone è sottoposto;
- ripetute prove sullo stesso campione in funzione di cicli di stress hanno mostrato come la permeabilità è sensibile all'evoluzione "storica" delle tensioni.

In altre esperienze si è riscontrato che in caso di mancato desorbimento del metano la permeabilità non subisce variazioni; al contrario se la pressione diminuisce a seguito del desorbimento la permeabilità aumenta considerevolmente. Questo fatto è dimostrato dall'andamento delle curve di figura 2.7..

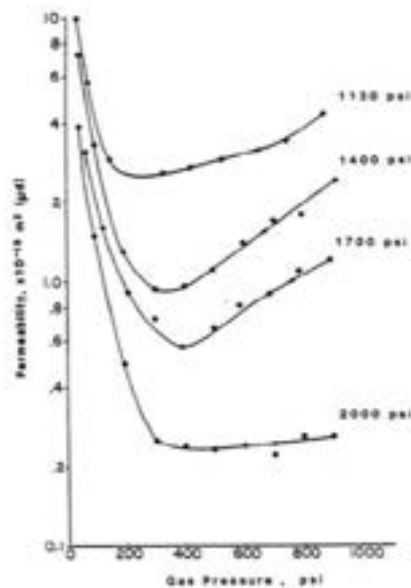


Figura 2.7.. : Andamento della permeabilità in funzione della pressione per diversi livelli di stress (Harpalani e Zhao, 1989).

Alle variazioni di permeabilità in funzione della pressione del gas corrispondono variazioni del volume di gas che resta adsorbito nel carbone come mostrato nel diagramma di figura 2.8.

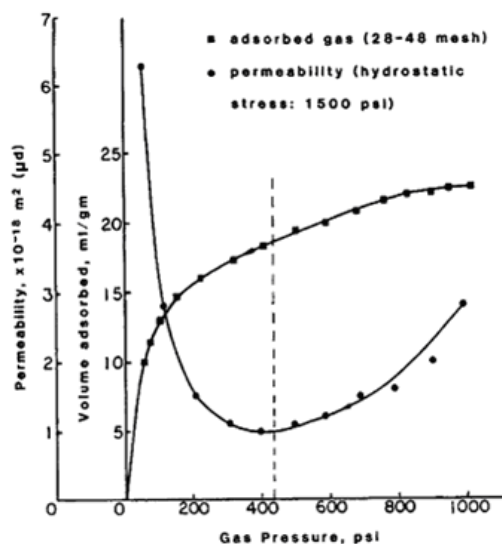


Figura 2.8. : Andamento della permeabilità in funzione della pressione per diversi livelli di stress (Harpalani e Schraufnagel, 1990)

La capacità del carbone di trattenere e/o rilasciare dalla propria struttura i gas dipende in gran parte da questi due parametri. Infatti il meccanismo fisico-chimico di trasporto che governa il flusso di gas interessa sia il comportamento della CO_2 che tende ad insediarsi all'interno del letto di carbone , sia quello del metano che invece viene indotto a risalire verso la superficie.

Il meccanismo di trasporto del gas attraverso lo strato di carbone, avente un certo contenuto d'acqua è caratterizzato dalle seguenti dinamiche principali (figura 2.9.):

- Desorbimento di gas dalla superficie del carbone all'interno dei micropori (dimensione inferiore a 2nm);
- Diffusione del gas attraverso la matrice;
- Flusso di Darcy attraverso le fratture presenti (cleats);
- A seguito della riduzione di pressione dovuta alla rimozione dell'acqua (dewatering), avviene la diffusione di gas attraverso i micropori del carbone secondo la legge di Fick. Il flusso diffusivo che si determina, dipende dalla diffusività del mezzo e dal gradiente di concentrazione all'interno dei micropori stessi, che si crea in prossimità della interfaccia matrice/frattura rispetto alla zona centrale della matrice stessa;
- Il gas desorbito (formato da una miscela complessa di idrocarburi leggeri, vapore acqueo e polvere di carbone) raggiunge il sistema di fratture interno alla matrice del carbone e, attraverso flusso di Darcy, migra verso il pozzo di estrazione. In tali condizioni il flusso è direttamente proporzionale al gradiente di pressione ed alla permeabilità del mezzo.

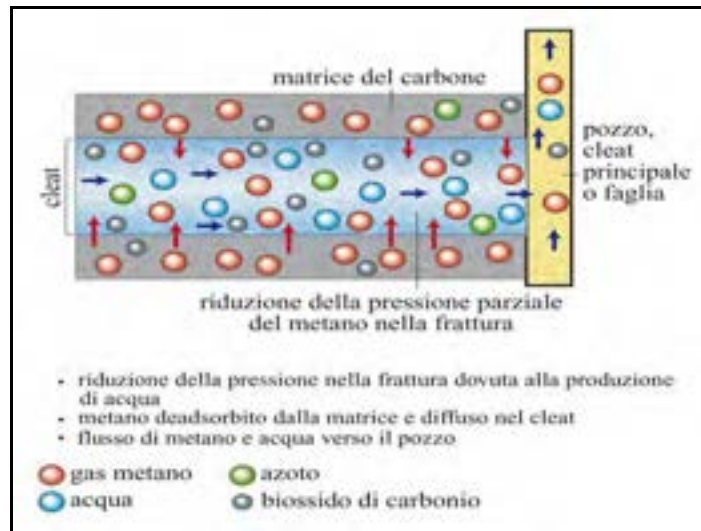


Figura 2.9. : Meccanismo di trasporto del gas.

2.4.6. RANGO

Il rango di un carbone misura la quantità della sostanza organica in esso contenuta ed è un parametro che permette di stabilire la sua qualità e la maturità. È un indice importante per la valutazione dei giacimenti di metano da strati di carbone, in quanto la capacità di contenere gas, di rilasciarli o trattenerli è fortemente influenzato da questo parametro.

Dal rango dipendono caratteristiche quali la diffusività e il grado di fatturazione del carbone. Esistono diverse classificazioni dei carboni in base ai diversi parametri di rango: comunemente si fa riferimento alla classificazione relativa alla norma ASTM D388-88, secondo la quale si hanno quattro classi principali di maturazione:

- Lignite
- Sub Bituminosi
- Bituminoso
- Antracite

più altre tredici sottoclassi (si può vederne una schematizzazione nella figura 2.10.).



Figura 2.10. : Classi di maturazione del carbone (Fonte <http://www.fondazionevilupposostenibile.org>)

La figura 2.11. indica schematicamente la relazione tra rango del carbone e contenuto di gas naturale. L'analisi del grafico riportato consente di identificare nei carboni sub-bituminosi (carboni di medio-basso rango) le caratteristiche migliori in riferimento al contenuto di gas naturale e quindi

per la realizzazione di un sistema CO₂-ECBM.

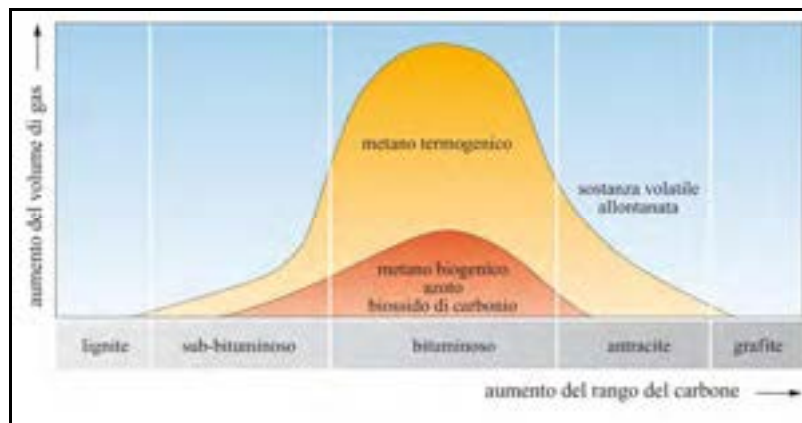


Figura 2.11. : Generazione di gas in funzione del rango del carbone.

Tra i parametri comunemente usati per definire il rango dei carboni si ricordano:

- il potere riflettente della vitrinite, cioè la percentuale di luce riflessa dalla superficie della vitrinite (quanto più alta è la riflettanza, tanto più alto è il rango del carbone);
- la fluorescenza, cioè la luminosità prodotta da una data sostanza quando viene eccitata mediante radiazioni.

2.4.7. COMPOSIZIONE DEL CARBONE

Questo aspetto viene espresso come:

- contenuto in umidità;
- composizione macerale;
- contenuto in ceneri.

Per quanto riguarda l'umidità del carbone, questa riduce la capacità di assorbimento dei gas poiché l'acqua va ad occupare gran parte dei micropori rendendoli meno disponibili come siti di assorbimento (vedasi figura 2.12.).

Il contenuto di umidità del carbone cresce al diminuire del rango. La quantità di gas adsorbita diminuisce con l'umidità fino ad una soglia critica che è caratteristica di ogni carbone.

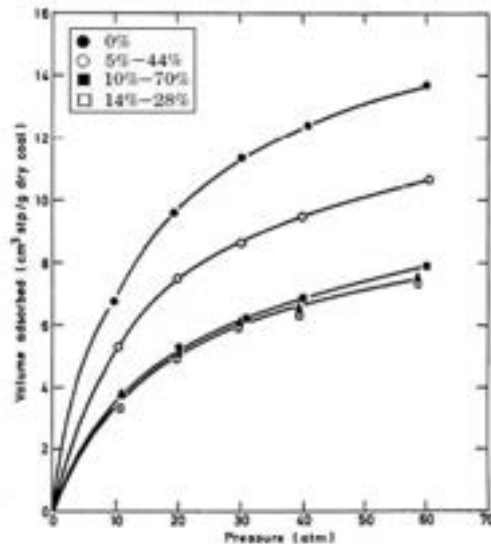


Figura 2.12. : Capacità di assorbimento in funzione dell'umidità (Carbosulcis, 2009).

I **macerali** sono i costituenti organici del carbone. Questi si differenziano tra loro per le proprietà ottiche e per la composizione chimica. Esistono infatti tre gruppi principali di macerali:

- Vitrinite
- Liptinite
- Inertite

Generalmente la **vitrinite** è il più abbondante e il più omogeneo tra i macerali presenti nel carbone, è anche quello che maggiormente contribuisce alla formazione dei cleats nel carbone ed all'aumento della porosità.

L'inertite e la liptinite se presenti in elevate quantità, comportano una scarsa propensione a formare cleats e riducono le proprietà di cattura del carbone. Risulta perciò particolarmente importante il contenuto di vitrinite e soprattutto una sua proprietà ottica, il coefficiente di riflettanza, parametro essenziale per valutare il grado di qualità del carbone.

Il contenuto in **ceneri** rappresenta la frazione inorganica (componente minerale); è relativo alla composizione del carbone e influenza il comportamento di assorbimento e desorbimento dei gas. La CO₂ interagisce esclusivamente con la componente organica del carbone, per cui il contenuto di ceneri sfavorisce l'assorbimento.

2.5. POTENZIALI SITI DI STOCCAGGIO IN ITALIA

In ambito nazionale, Enel è attualmente impegnata nello sviluppo di diverse tecnologie per la cattura e il sequestro della CO₂. L'obiettivo degli studi compiuti da Enel è quello di valutare la potenzialità di stoccaggio nelle aree prospicienti i più grandi impianti termoelettrici a carbone attraverso un'indagine preliminare su scala regionale (Enel, 2009).

La valutazione delle potenzialità di stoccaggio geologico della CO₂ in Italia è stata oggetto di due progetti:

- il primo, su scala europea, è GEOCAPACITY, un progetto finanziato dalla Unione nell'ambito del VI Programma Quadro, il cui principale obiettivo è stato quello di definire le potenzialità di stoccaggio di molti Paesi Europei, tra i quali l'Italia.
- il secondo, su scala nazionale, è lo studio: "Individuazione sul territorio Italiano dei serbatoi geologici idonei al confinamento dell'anidride carbonica" finanziato dal MSE nell'ambito dell'Accordo di Programma della Ricerca di Sistema (Area Tematica Produzione e fonti energetiche – WP Censimento dei depositi geologici italiani). Lo studio è stato commissionato a CESI Ricerca (ora RSE) e mira alla definizione dettagliata delle opportunità di stoccaggio geologico della CO₂ in Italia.

Entrambe i progetti si basano principalmente su alcuni obiettivi principali:

- Individuazione e classificazione delle sorgenti antropiche di emissione di CO₂
- Analisi dei possibili siti di stoccaggio geologico (acquiferi salini, serbatoi di idrocarburi, giacimenti di carbone – figura 2.13.)
- *Matching* tra sorgente e serbatoio per la definizione delle reali opportunità di stoccaggio della CO₂: la vicinanza della sorgente di CO₂ al potenziale serbatoio di stoccaggio infatti rappresenta un concetto fondamentale per limitare costi e rischi connessi alle operazioni di trasporto e stoccaggio.

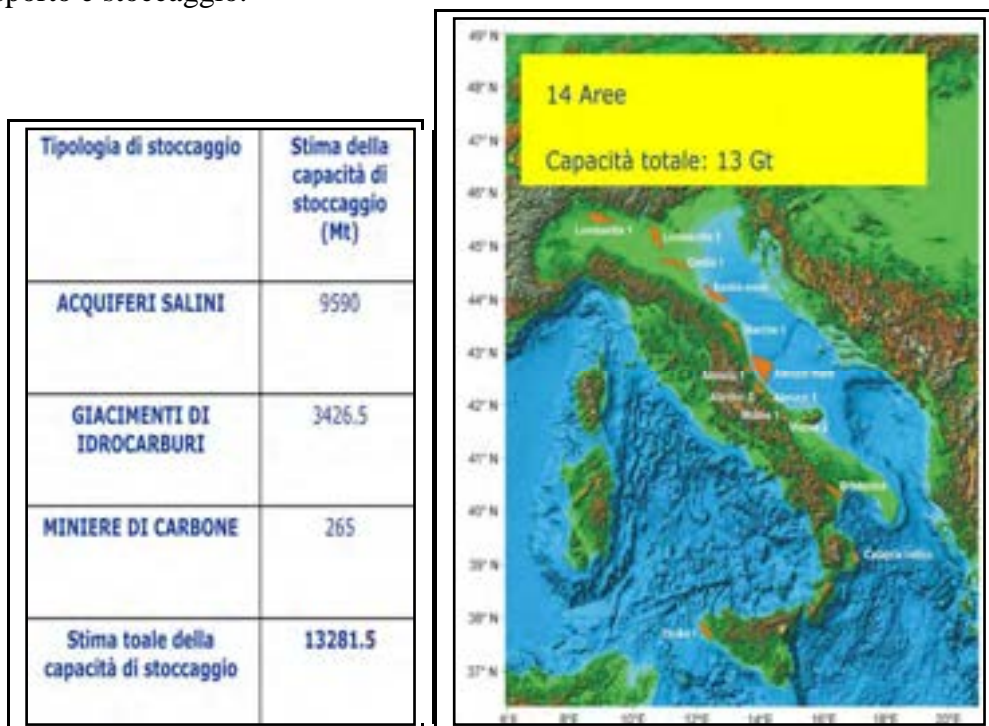


Figura 2.13. Potenziali aree di stoccaggio in fase di studio (Enel, 2006)

I siti attualmente in fase di studio sono:

Porto Tolle: La fase dimostrativa partecipa al bando "European Economic Plan For Recovery-CCS". Gli studi sono stati svolti con la collaborazione di diversi istituti italiani (tra cui OGS, INGV, ERSE).

È stata scelta la centrale ENEL di Porto Tolle come sede dell'impianto dimostrativo di cattura e stoccaggio della CO₂. Sono state identificate tre aree *off shore* idonee allo stoccaggio, localizzate entro un raggio di 200 Km. (figura 2.14.)

Il progetto dimostrativo sperimenterà l'intera catena cattura-trasporto-iniezione. La dimensione dell'impianto di cattura (relativa a fumi provenienti da un gruppo di 250 MW), produce circa 1 Mt di CO₂ all'anno.

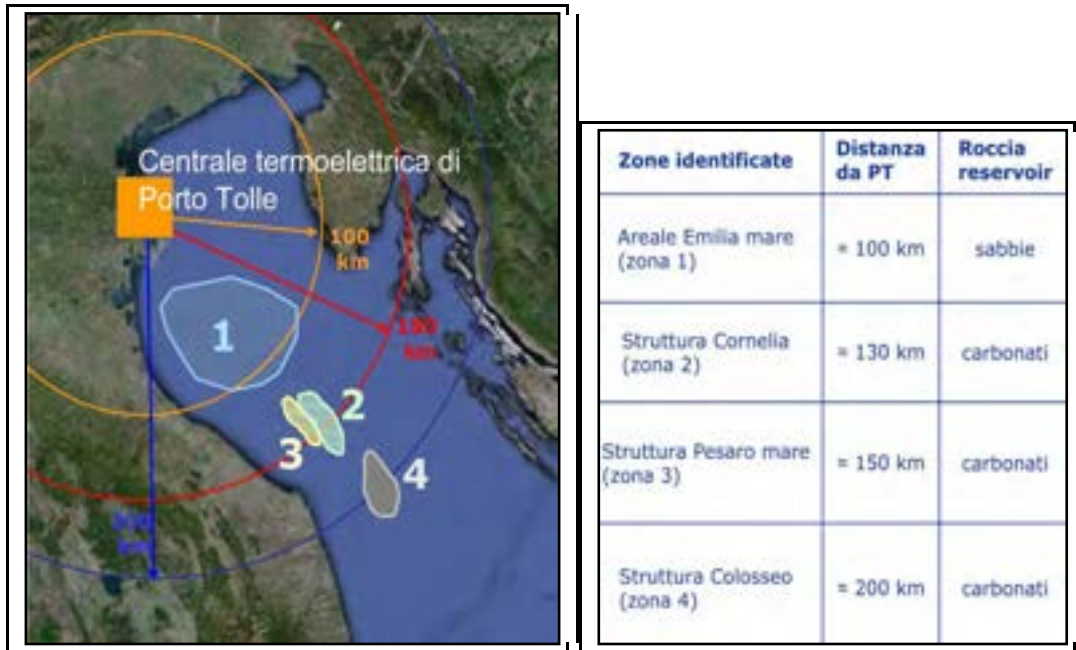


Figura 2.14. Impianto di Porto Tolle

Brindisi, Italia: è in atto un progetto finanziato dalla cooperazione ENEL-ENI. L'impianto pilota è situato presso la centrale a carbone "Federico II". L'impianto pilota di Brindisi, uno dei maggiori in Europa e nel mondo, consente di trattare 10.000 Nm³/h di fumi per separare 2,5 t/h di CO₂ e permetterà di ottimizzare il processo di cattura (Figura 2.14.). L'impianto è composto da

- un gruppo per il trattamento dei fumi, in grado di ridurre drasticamente il contenuto di anidride solforica (SO₃) e di anidride solforosa (SO₂) sotto i 20 mg/Nm³ e di rimuovere il particolato fino a valori inferiori a 1 mg/Nm³.
- un gruppo per la separazione della CO₂ attraverso la tecnologia di cattura in fase di post-combustione.
- dopo la cattura, la CO₂ è immagazzinata per un breve periodo in un sistema di liquefazione criogenica prima di essere trasportata (su gomma) nel sito di stoccaggio di Cortemaggiore (PC) dove saranno stoccate circa 8 mila tonnellate ogni anno presso il giacimento a gas Eni-Stogit.



Figura 2.15. Progetto di stoccaggio nei siti di Cortemaggiore e Brindisi

3. IL BACINO CARBONIFERO DEL SULCIS

La Miniera di Monte Sinni, gestita dalla Carbosulcis S.p.A., sfrutta il giacimento ed è l'unica miniera di carbone attualmente in attività in Italia. Le riserve stimate sui 55 km² d'estensione della concessione mineraria ammontano a 60 milioni di tonnellate di carbone.

La produzione potenziale della miniera, con il metodo delle lunghe fronti, è di circa 1,5 milioni di tonnellate di carbone lavato l'anno, che provengono da strati carboniosi posti a profondità variabile tra i 350 ed i 500 m. Le gallerie in sottosuolo si sviluppano per circa 30

km, 15 dei quali costituiti da gallerie di struttura; l'accesso di personale e mezzi al sottosuolo è garantito da una discenderia lunga 3 km e da due pozzi di transito.

Il carbone estratto dalla miniera e lavato nell'impianto di trattamento di superficie è bruciato nella centrale elettrica "Grazia Deledda" di Portovesme posta ad una distanza di circa 5 km dalla miniera.

3.1. INQUADRAMENTO GEOGRAFICO

Il bacino del Sulcis (figura 5.2) occupa un'area della Sardegna Sud Occidentale, che si sviluppa con andamento pressoché meridiano fra l'insenatura di Fontanamare ed il Golfo di Palmas a Sud, verso Est il limite del bacino è dato dagli affioramenti Paleozoici, mentre il limite Ovest è costituito dalla linea di costa.

L'estensione areale del bacino così delimitato è stimato intorno ai 200 Km² L'area così individuata rientra nei territori comunali di Gonnessa, Iglesias, Portoscuso, Carbonia, Calasetta, Sant'Antioco, S.Giovanni Suergiu, Tratalias (figura 3.1.).



Figura 3.1. : Inquadramento geografico del territorio del Sulcis (Carbosulcis, 2009).

3.2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO, MORFOLOGICO E STRATIGRAFICO

L'attuale morfologia dell'area del Sulcis (figura 5.3) è il risultato di ripetuti processi di natura tettonica e orogenetica. Il territorio si presenta nel settore nord occidentale con rilievi di modesta altitudine (500-600 m), addolciti dall'erosione e dai processi alluvionali, che degradano più o meno dolcemente in direzione della costa.

Le formazioni più antiche risalgono ad oltre 600 milioni di anni fa (Cambriano) e affiorano nel settore occidentale e sud-occidentale dell'area, caratterizzato da rilievi di modesta altezza. Si tratta di depositi sedimentari originatisi tra il Cambriano ed il Carbonifero, interessati forti processi di metamorfismo causati dall'orogenesi ercinica. Gli eventi successivi, rappresentati dall'erosione post-ercinica e dai sollevamenti tettonici del Terziario hanno causato l'affioramento di massicci che hanno reso eterogeneo e irregolare il territorio soprattutto nel settore orientale; le cime più elevate sono prevalentemente di origine granitica, porfirica o metamorfica (Monte Arcosu, Monte Lattias). Una parte circoscritta di questo settore, di natura carbonatica, è interessata da fenomeni di carsismo che si manifestano in modo eclatante con la presenza di grotte.

La morfologia del territorio è completata dalle formazioni pianeggianti che hanno una duplice origine: nel settore orientale, più antiche, si sono originate in gran parte nel Terziario da sedimenti alluvionali e, in misura minore, dal deposito di lave, quelle del settore orientale, di minore estensione, si sono originate da sedimenti alluvionali del Quaternario e interessano gli sbocchi delle valli che degradano lungo il versante orientale.

Il versante occidentale è caratterizzato da una morfologia più dolce; questo settore è occupato in prevalenza da una piana alluvionale, caratterizzata da un paesaggio a tratti pianeggiante o collinare. Il versante settentrionale, nonostante la modesta altezza dei rilievi, compresi fra i 500 e i 700 metri, è il più impervio ed è interessato da numerosi valloni ripidi e brevi che s'inoltrano dalla piana del Cixerri.

La fascia costiera mostra una morfologia piana dovuta all'accumulo di sedimenti recenti quali sabbie e limi e presenza di aree paludose.

Da un punto di vista tettonico, il bacino carbonifero è attraversato da una serie di faglie distensive con direzione prevalente NO-SE, NE-SO, E-O (figura 5.4). Queste formazioni sono strettamente legate ai complessi eventi tettonici avvenuti nella parte meridionale della Sardegna tra il Miocene e il Quaternario.

Studi recenti (Valera R., 1966) hanno individuato la presenza di 13 faglie principali connesse da una fitta maglia di fratture più piccole. Alcune delle principali sono:

- Faglia di Sebariu-Sirai
- Faglia di Sinni
- Faglia di Cortoghiana
- Faglia Maiorchina
- Faglia Ponente
- Faglia Acqua Sa Canna
- Faglia di Paringianu
- Faglia Monte Ulmus

Il Bacino Eocenico del Sulcis ospita un importante giacimento carbonifero che giace sopra un basamento paleozoico costituito da una successione Ordoviciano-siluriano-devoniana ed ha come tetto una successione di litologie vulcaniche e sedimentarie.

Da un punto di vista geologico, secondo degli studi effettuati (Carbosulcis, 1990), nell'area del Bacino carbonifero possono essere individuate sei formazioni geologiche principali di seguito riportate brevemente e sintetizzate graficamente nelle figure 3.2. e 3.3.).

Basamento Paleozoico

Esso è costituito da rocce impermeabili che costituiscono la base del bacino. Si tratta principalmente di conglomerati, arenarie, siltiti ed argilliti attraversate talvolta da rocce vulcaniche Permo-Triassiche.

L'acquifero carbonatico che giace su esso è sigillato in un unico complesso che ha, come letto, la sommità del basamento e come tetto la formazione del "Produttivo".

Calcarei Miliolidici

Il riempimento sedimentario terziario del bacino giace in discordanza sul basamento paleozoico.

La sequenza sedimentaria inizia con la deposizione dei calcari a miliolidi nel Paleocene. Sottili intercalari carboniosi nella parte sommitale di questa formazione annunciano il passaggio alla formazione sovrastante, quella del Produttivo.

La formazione del Produttivo ha uno spessore variabile tra i 30 ed i 70 m ed è costituita da strati di carbone di vario spessore con intercalari di calcare, arenarie e argilliti. C'è un passaggio graduale e continuo verso la formazione sovrastante, quella delle arenarie del Cixerri e non sempre è presente un confine netto con essa.

Formazione del Cixerri

Essa comprende strati consistenti e molto compatti d'arenaria, generalmente conglomeratici alla base. La potenza di questa formazione raggiunge normalmente i 350 m e la sua deposizione fu completata nell'Oligocene medio.

Serie vulcanica

Il ciclo sedimentario del Terziario è sovrastato da una sequenza vulcanica originata principalmente da flussi piroclastici ed ignimbriti saldate. Queste vulcaniti hanno formato gli estesi plateaux che caratterizzano il paesaggio della zona. Lo spessore di queste vulcaniti è di circa 400 m.

Coperture recenti

Sono costituite principalmente da sabbie quarzose alluvionali con buona permeabilità ed intercalari argillosi. La falda non è formata da un unico acquifero perché le coperture detritiche interessate non sono continue nell'area; la falda ha un potenziale limitato, come mostrato dal numero limitato di pozzi superficiali nell'area ed è alimentata direttamente dai contributi delle piogge.



Figura 3.2.. : Carta morfologica



Figura 3.3. : Ricostruzione geologica-stratigrafica

3.3.INQUADRAMENTO GIACIMENTOLOGICO

Un qualunque giacimento minerario, e in particolar modo quelli carboniferi, è inserito in contesti geologici spesso molto complessi, la cui esatta conoscenza diventa assolutamente necessaria per differenti motivazioni: da quelle legate alla razionale valorizzazione fino a quelle legate

all'individuazione all'interno del corpo minerario, dell'esistenza di particolari condizioni geologiche, mineralogiche e/o strutturali.

In particolare, lo sfruttamento del corpo minerario del giacimento carbonifero sulcitano per gli scopi della ricerca, non può prescindere dall'analisi di alcune problematiche legate a:

- condizioni petrogenetiche che ne hanno influenzato l'elevato contenuto in S;
- condizioni strutturali, testimoniate dalla presenza di un vasto e complesso campo di faturazioni, che ha prodotto una suddivisione in blocchi rigettati, piegati, modificati dell'intera formazione mineralizzata.

Tale corpo minerario mostra una potenza da 40 a 100 m ed è costituito da livelli di carbone raggruppabili in diversi fasci, intercalati in una successione arenaceo-argilloso-marnosa e calcarea (Palocene sup.-Eocene inf.).

Mostra una generale giacitura con immersione a S-SO (con una pendenza media del 10% e profondità crescenti verso il mare di Portovesme a partire da un minimo di 250 m dalla superficie), affiorando in modo discontinuo nel settore N-E del bacino e approfondendosi verso SO; in prossimità della costa, nei pressi di Portovesme, è stato incontrato dai sondaggi ad oltre 800m sotto il livello del mare.

Il corpo minerario risulta interessato da una serie di fratture a carattere regionale con direzione prevalente NO-SE, NE-SO e subordinatamente E-O ricollegabili agli eventi tettonici che hanno interessato la Sardegna meridionale a partire dal Miocene e fino al Quaternario. Per effetto di questi sistemi di fratture il giacimento risulta strutturato in blocchi a diversa quota, con generale approfondimento verso ovest.

3.4. INQUADRAMENTO MINERALOGICO

Sulla base dei dati di letteratura, il carbone Sulcis è classificato come sub-bituminoso B/A (ASTM) o "glanzbraunkohle" (DIN) (Agus, M., e Garbarino, C., 1986), al limite delle ligniti picee,

Tabella 3.1. : Caratteristiche chimiche di alcuni campioni di carbone Sulcis.

	campione 1	campione 2	campione 3	campione 4
	Seruci T.V.	Seruci Granitello	Tipo R	Tipo P
M.V. totali	34,06%	44,76%	40,40%	40,40%
Ceneri	46,12%	12,32%	38,80%	41,80%
S totale	4,50%	7,18%	5,45%	5,47%
S pirritico	2,75%	3,30%	1,62%	1,93%
S solfatico	0,05%	0,12%	0,42%	0,43%
S organico	1,70%	3,76%	3,41%	3,11%
CO2	n.d.	n.d.	7,50%	10,00%
C totale	39,13%	63,72%	42,60%	37,50%
C organico	n.d.	n.d.	40,55%	34,77%
H	2,90%	4,50%	2,40%	2,20%
N	n.d.	n.d.	0,79%	0,78%
Cl	n.d.	n.d.	0,05%	0,05
Potere Calorifico Superiore [MJ/Kg]	14,19	25,21	16,45	14,96

Esso è caratterizzato da un contenuto di macerali (costituenti organici del carbone riconoscibili per la loro morfologia e per il loro diverso indice di riflettanza) pari a 89,3 % (suddivisi in Vitrinite: 73.3 %, Exinite: 11 %, Inertite: 5%) e 10.7% di altri minerali. Il coefficiente di riflettanza della vitrinite per i Nella tabella 3.1 sono riportate le caratteristiche chimiche di alcuni campioni di carbone Sulcis prelevati nel settore settentrionale della concessione mineraria:

Macroscopicamente il carbone Sulcis si presenta di colore nero brillante con intercalazioni di strati e lenti a lucentezza variabile (Figura 5.6.); manifesta spesso intensi fenomeni di fratturazione secondo piani di clivaggio ortogonali tra loro e lungo i quali si osservano sottili scaglie di natura carbonatica.

4. IL PROGETTO ECBM NEL BACINO CARBONIFERO DEL SULCIS

Nell'ambito delle attività sperimentali sulle tecnologie CCS, Sotacarbo, in collaborazione con l'Enea, l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) di Roma e la Carbosulcis S.p.A., ha predisposto un programma di ricerca e sviluppo per verificare l'applicazione della tecnologia ECBM (Enhanced Coal Bed Methane) al bacino carbonifero del Sulcis e le potenzialità di confinamento permanente della CO₂ nei livelli carboniferi più profondi.

Il programma è stato attivato nel dicembre 2004 con lo sviluppo delle prime indagini sulla geologia del bacino carbonifero e sulla caratterizzazione geochemica del carbone Sulcis. Il programma sarà realizzato in diverse fasi attraverso lo sviluppo di specifici progetti di ricerca e sviluppo, aventi lo scopo di:

- approfondire le caratteristiche chimico-fisiche e mineralogiche del carbone Sulcis attraverso analisi presso laboratori specializzati nazionali ed esteri, al fine di conoscere le capacità di rilascio del metano e quella di assorbimento della CO₂ iniettata nel sottosuolo;
- acquisire ulteriori conoscenze geologiche, giacimentologiche, idrogeologiche e geostutturali nell'area ove è presente il bacino carbonifero del Sulcis (Sardegna Sud-Occidentale), allo scopo di verificare la possibilità di rinvenimento di livelli carboniferi profondi (500-1500 metri), non economicamente sfruttabili;
- verificare l'applicabilità della tecnologia ECBM, ossia ottenere il rilascio del metano con l'iniezione di CO₂ supercritica;
- approfondire le conoscenze relative all'ingegneria della tecnologia ECBM, ai cicli energetici ed all'individuazione delle sorgenti antropiche di CO₂, con particolare riferimento alla gassificazione di carbone e/o biomasse;
- definire una configurazione impiantistica sperimentale;
- realizzare un impianto di prova ed eseguire le campagne sperimentali necessarie.

Sviluppare un programma di ricerca e di applicazione di un Sistema ECBM nel Sulcis risulterebbe essere vantaggioso e competitivo per una serie di motivi:

- gli insediamenti industriali di Portovesme rappresentano da soli circa il 45% delle fonti di emissione di CO₂ in Sardegna;
- il bacino carbonifero si trova ad una distanza molto ridotta dal polo industriale (distanza inferiore a 20 Km) e ciò risulterebbe economicamente vantaggioso in termini di trasporto della CO₂;
- il completo successo del progetto permetterebbe inoltre la produzione eventuale di metano, che sarebbe disponibile per le applicazioni civili e industriali del Sulcis;
- il successo e la fattibilità della realizzazione di un impianto pilota darebbe enormi prospettive al rilancio economico e industriale della zona con una maggiore collaborazione

tra produttori di combustibile fossile e le stesse aziende energivore, in quanto si genererebbe un sistema di produzione a carbone con bassissime emissioni;

- la riuscita tecnica ed economica del progetto produrrebbe dei sicuri effetti positivi nel rilancio in termini economici e sociali dell'area.

5. CARATTERIZZAZIONE DEL CARBONE SULCIS

5.1. Preparazione dei campioni

Per le prove sperimentali di valutazione della capacità di assorbimento di anidride carbonica è stato utilizzato un campione in pezzatura grossolana (> 10 cm) proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus (fornito dalla Carbosulcis Spa), cernito a mano per eliminare le materie minerali presenti (figura 5.1).



Figura 5.1. : Campione cernito a mano della miniera di Nuraxi Figus.

Il campione è stato successivamente macinato al fine di ottenere una granulometria al di sotto di 0,212mm, secondo la procedura sotto descritta.

5.2. Comminuzione del carbone

La comminuzione ha comportato una fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una seconda fase di macinazione (sempre a secco) con mulino a barre in circuito chiuso.

La letteratura scientifica internazionale (Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J.,1990), indica che la riduzione delle dimensioni dei campioni al di sotto del limite di 60 mesh (0.251 mm) accelera il processo di assorbimento poiché riduce la distanza che le molecole di gas devono percorrere per diffondersi all'interno della matrice carboniosa.

Questa motivazione, unitamente alla necessità di compiere agevolmente le analisi, ha indotto a condurre la macinazione con mulino a barre in modo da ottenere un prodotto passante al 100% al vaglio da 0,212 mm. (figura 5.2.)



Figura 5.2.. : Particolare del mulino a barre.

Al fine di poter operare in circuito chiuso il mulino è stato caricato con una quantità di circa 0,200 kg di materiale e ogni ciclo di macinazione ha avuto una durata variabile tra i 6 e i 10 minuti in modo da garantire sempre una percentuale di passante al vaglio di controllo di circa il 50 %. Questa procedura limita la sovramacinazione che produrrebbe eccessive quantità di finissimi.

Il materiale ottenuto nelle varie operazioni di frantumazione e macinazione è stato vagliato con l'utilizzo di un vaglio a maglie di 0,212 mm (in figura 5.3.), con l'ausilio di una setacciatrice RO-TAP (figura 5.4.).



Figura 5.3.. : Risultato della vagliatura.



Figura 5.4. : Setacciatrice RO-TAP.

Preliminarmente il materiale utilizzato per le prove è stato sottoposto ad un'analisi granulometrica in laboratorio per vagliatura a secco e ad umido con ultrasuoni previo accurato campionamento (Figura 5.5.).



Figura 5.5. Campionatore; operazione di prelievo di un campione rappresentativo.

Si riportano di seguito (nella tabella 5.1), i dati relativi alla classificazione granulometrica:

Tabella 5.1. : Dati relativi alla classificazione granulometrica.

Classe Granulometrica		Resa in massa [%]	Passante [%]	Trattenuto [%]
	0,212	0,00%	100,00%	0,00%
-0.212	0,180	35,85%	64,15%	35,85%
-0.180	0,150	21,45%	42,70%	57,30%
-0.150	0,106	15,43%	27,27%	72,73%
-0.106	0,090	4,75%	22,52%	77,48%
-0.090	0,075	4,76%	17,77%	82,23%
-0.075	0,037	1,31%	16,46%	83,54%
-0.037	0	16,46%	0,00%	100,00%
		100,00%		

La "curva granulometrica" (figura 5.6.) mette in rapporto la percentuale in peso rispetto ai diametri dei grani, fornendo così una immagine immediata del diametro prevalente in un determinato sedimento.

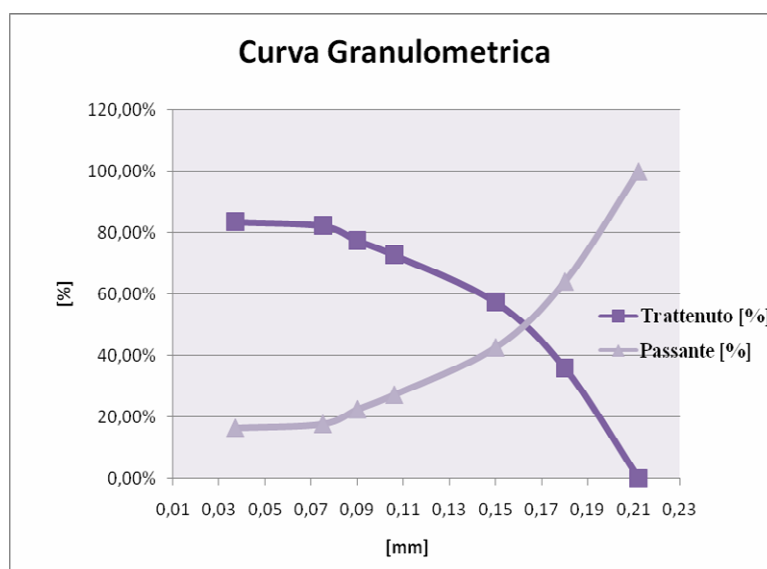


Figura 5.6.. : Curva granulometrica del campione Nuraxi Figus.

5.3. Analisi immediata (Proximate analysis)

L'analisi immediata del carbone è stata effettuata per via strumentale con l'apparecchio LECO MAC 400; tale apparecchiatura è controllata da microprocessori e consente di determinare il contenuto di:

- umidità;
- ceneri;
- materie volatili (e per differenza il carbonio fisso).

L'apparecchiatura (in figura 5.7.) è costituita da 3 elementi principali:

- l'elemento riscaldante, costituito da un forno a resistenza elettrica, all'interno del quale si ha una giostra rotante all'interno della quale vengono posti i crogiuoli (sino ad un massimo di 19) contenenti il materiale da analizzare. Inoltre all'interno del forno, vi è una bilancia di precisione per la determinazione del peso dei campioni;
- l'unità elettronica, che consente di eseguire automaticamente tutte le operazioni impostate;
- l'unità di controllo, che riceve gli ordini impartiti per l'esecuzione delle prove e fornisce i risultati delle analisi, stampandoli su carta.



Figura 5.7. : LECO MAC 400.

I risultati ottenuti, sono riportati nella seguente Tabella 5.2, riportata nella pagina seguente:

Tabella 5.2. : Dati relativi all'analisi con MAC-400 sul campione Nuraxi Figus -0,212

	[%]
Umidità	8,28
Ceneri	6,37
Materie Volatili	45,87
Carbone Fisso	39,49

5.4. Massa volumica

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330. L'apparecchiatura (figura 6.14) determina la massa volumica del campione costituito da un unico grammo o da qualche grammo di materiale finemente macinato, attraverso due stadi:

Misura della massa, mediante una bilancia elettronica alla quarta cifra decimale;

Misura del volume, mediante una doppia camera di volume noto in cui un volume fissato di gas espande dall'una all'altra; dalla differenza di pressione si deduce il volume occupato dal campione.

Effettuate le due determinazioni (massa e volume del campione), l'apparecchiatura fornisce il valore della massa volumica: ρ

Sono state eseguite tre prove i cui risultati sono riportati nella seguente tabella 5.3:

Tabella 5.3. : Dati relativi ai tre test ottenuti con Picnometro AccuPyc 1330.

	Massa volumica [g/cm ³]
TEST 1	1.4423
TEST 2	1.4475
TEST 3	1.4494

La massa volumica del campione in esame (Nuraxi Figus -0.212) è pari a **1.4464 g/cm³** (valore medio risultante ottenuto dai tre test).



Figura 5.4. Picnometro AccuPyc 1330.

5.5. Analisi elementare (Ultimate analysis)

Sono stati determinati i contenuti di Carbonio (C), Idrogeno (H) e Azoto (N) mediante lo strumento LECO CHN-1000 (figura 6.15).

Il principio su cui si basa tale analizzatore è il metodo di Dumas; questo è fondato sulla completa e istantanea ossidazione del campione per “flash combustion” con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi.

I gas di combustione vengono fatti passare, in corrente di elio, su un opportuno catalizzatore, per completare il processo di ossidazione, e, quindi, su strato di rame, per allontanare l'eccesso di ossigeno e per ridurre gli ossidi di azoto ed azoto molecolare (N₂). Successivamente, la miscela gassosa viene separata per gascromatografia e CO₂, N₂, H₂O e SO₂ vengono rivelati da un detector a conducibilità termica.

L'analisi avviene, pesando un campione di circa 1g, che viene riposto all'interno di capsule in stagno, e inserendolo nell'apposito supporto dal quale successivamente passa alla camera di

combustione.

Mediante il flusso di ossigeno si regola la combustione ad altissime temperature (intorno ai 950°C) dalla quale si andranno a generare CO₂, H₂O, N₂ e NO_x (ossidi di azoto) che verranno successivamente trasportati da una corrente di elio ai due rivelatori:

- Rivelatore ad infrarosso che determina dall' H₂O e la CO₂ il carbonio e l'idrogeno contenuti;
- Rivelatore a conducibilità termica che rivela il contenuto di azoto. I due gas (N₂ e NO_x) passano attraverso un catalizzatore che riduce gli NO_x in azoto molecolare.



Figura 5.5. : LECO CHN-1000.

I risultati dell'analisi effettuata mediante l'apparecchio LECO CHN-1000 sono riportati nella Tabella 5.4, che segue:

Tabella 5.4. : Caratteristiche carbone Nuraxi Figus -0.212 relativamente a C, H, N.

	C [%]	H [%]	N [%]
Nuraxi Figus -0.212	68,95	5,52	1,68

Nella Tabella 5.5. sono riportati i risultati delle analisi chimiche realizzate attraverso ICP-OES.

Tabella 5.5.: Analisi elementare (IPC-OES)

Major Elements (Oxides Content)	Minor Elements
Al: 0.465 wt%	As: 0.00 mg/kg
Fe: 1.602 wt%	Be: 0.17 mg/kg
Mn: 0.003 wt%	Cd: 0.16 mg/kg
Mg: 0.461 wt%	Co: 1.20 mg/kg
Ca: 1.518 wt%	Cr: 15.14 mg/kg
K: 0.028 wt%	Cu: 8.38 mg/kg
Na: 0.057 wt%	Ni: 19.19 mg/kg
Ti: 0.016 wt%	Pb: 8.00 mg/kg
P: 0.006 wt%	Sb: 0.13 mg/kg
Ba: 30.94 ppm	Se: 4.82 mg/kg
Si: 1.377 wt%	Sn: 7.48 mg/kg
	Tl: 0.00 mg/kg
	Zn: 45.17 mg/kg

5.6. Analisi diffrattometrica

Gli spettri di diffrazione a raggi X (XRD) sono stati ottenuti mediante un diffrattometro a Rigaku Geigerflex (figura 5.6.) con tipica geometria orizzontale $\theta - 2\theta$ Bragg-Brentano, equipaggiato con un bersaglio di Cu ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) per la generazione dei raggi X.

I dati sono stati raccolti a temperatura ambiente (25°C) con i seguenti parametri strumentali: tensione pari a 30 kV, $I = 30 \text{ mA}$ e velocità angolare di scansione di 2giri/minuto.

La diffrattometria a raggi-X (XRD) è uno dei metodi più utili per esplorare la natura della materia e viene usata, in generale, per determinare le fasi cristalline contenute in minerali e materiali. Una misura XRD utilizza una sorgente di radiazione con lunghezza d'onda di poche decine di \AA emessa da un elettrodo di rame eccitato dagli elettroni emessi da un filamento di tungsteno per effetto termoionico.

La radiazione viene fatta incidere con angolo θ rispetto alla superficie del campione che viene polverizzato molto finemente. Quando la condizione di Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$ è soddisfatta, il rivelatore, in direzione dell'angolo θ , raccoglierà un picco di intensità della radiazione diffratta dal campione, al quale corrisponderà il relativo composto che l'ha generato.

I minerali sono stati identificati per mezzo del file SePDS.



Figura 5.6. Diffrattometro Rigaku Geigerflex.(a destra: Particolare).

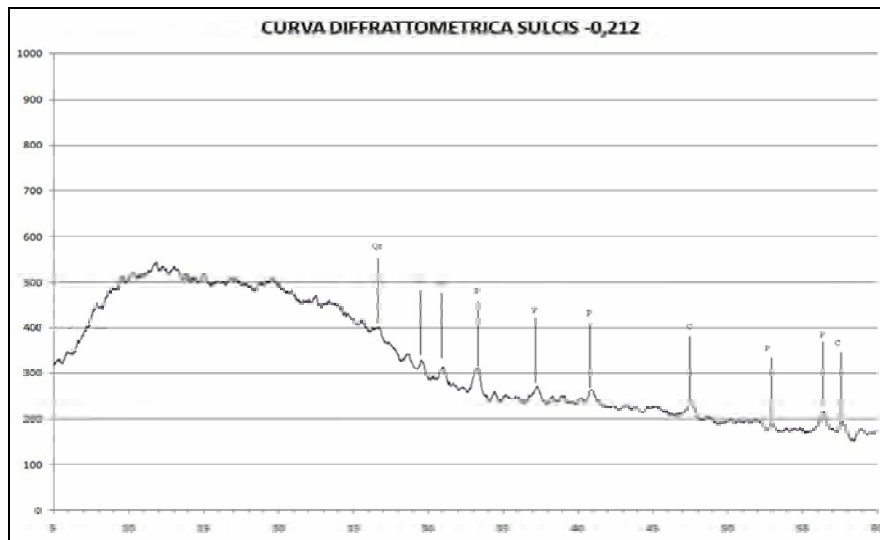


Figura 5.7. Curva diffrattometrica del campione Sulcis -0.212 (Nuraxi Figus).

Dall'analisi della curva diffrattometrica del campione non classificato (Sulcis 0.212) è emerso che il campione utilizzato per le prove risulta contenere i seguenti minerali (figura 5.7.):

- Calcite (picco C);
- Dolomite (D);
- Pirite (P);
- Quarzo (Qz).

6. VALUTAZIONE DELLA CAPACITÀ DI ASSORBIMENTO DEL SULCIS

L'adsorbimento è un processo chimico-fisico complesso. Il termine implica la condensazione di gas su superfici libere, mentre per designare la penetrazione di molecole di gas nella massa solida si preferisce usare il termine assorbimento (sinonimo di imbibizione).

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra assorbito e assorbente, l'assorbimento può essere definito:

- di tipo chimico in cui l'assorbito è connesso alla superficie solida con un legame chimico diretto, con un'energia dello stesso ordine di grandezza del calore di reazione (15-100 kcal/mol).
- di tipo fisico in cui agiscono forze di Van der Waals ed elettrostatiche e, pertanto, il legame che si instaura è reversibile. Il processo è esotermico e l'energia coinvolta possiede un ordine di grandezza minore (2-10 kcal/mol). La forza di legame tra l'assorbito e il solido può essere stimata attraverso il punto di ebollizione. È verosimile che l'assorbimento sia monostadio a bassa pressione e diventi multistadio a pressioni elevate.

L'assorbimento è il principale meccanismo di sequestro dei gas negli strati di carbone. Esso è descrivibile per mezzo di diversi modelli matematici a seconda delle modalità di sviluppo del

processo.

L'assorbimento di CO₂ sul carbone è stato studiato da molti anni generalmente in condizioni di bassa pressione e temperatura. Le informazioni messe a disposizione dalla ricerca, pur essendo utili per le valutazioni relative al sequestro geologico, si riferiscono tuttavia a condizioni ben lontane da quelle incontrate negli strati di carbone nelle parti non coltivabili dei giacimenti, caratterizzate da alte pressioni e temperature elevate per le quali le informazioni sono ancora relativamente scarse.

La simulazione del processo che avviene nelle operazioni ECBM richiede la costruzione di modelli matematici affidabili capaci di descrivere il comportamento dell'anidride carbonica e del metano nel processo di assorbimento binario. Pertanto la comprensione dei fenomeni e la conoscenza dettagliata delle isoterme della CO₂ e del CH₄ sono di importanza determinante per l'individuazione e lo sviluppo ottimale delle tecniche di sequestro della CO₂ con contestuale liberazione di CH₄.

La capacità di assorbimento dei due gas da parte del carbone è funzione diretta della temperatura e della pressione: maggiori pressioni comportano un aumento della capacità di sequestro che invece diminuisce all'aumentare della temperatura. Per poter valutare a priori la capacità di assorbimento della CO₂ di un corpo carbonifero e per poterne, quindi, prevedere il comportamento a lungo termine, diventa, come già detto nei capitoli precedenti, importante conoscere le caratteristiche del carbone: alcune influenzano positivamente la capacità di assorbimento di gas, altre la influenzano negativamente.

Il tasso di assunzione della CO₂ da parte del carbone, e quindi le potenzialità di stoccaggio dell'intero serbatoio, è influenzato dalle proprietà del carbone quali:

- granulometria delle particelle del carbone;
- composizione macerale;
- rango;
- contenuto di umidità;
- pressione;
- temperatura.

Inoltre, la mobilità della CO₂ attraverso gli strati di carbone dipende sia dalla permeabilità in grande dello strato stesso (flusso secondo Darcy) sia dalla permeabilità intrinseca della matrice carboniosa (diffusione secondo Fick).

6.1. ISOTERME DI ASSORBIMENTO

La capacità di ritenzione del gas di uno strato di carbone può essere stimata:

- con **metodi diretti** che consentono la misura della reale quantità di gas rilasciata da un certo volume di carbone all'interno di un contenitore sigillato.
- o ad integrazione delle informazioni ottenute con esperimenti diretti, con **metodi indiretti** che, attraverso opportune prove di laboratorio su campioni di carbone, consentono la costruzione delle isoterme di assorbimento.

Le **isoterme di assorbimento** sono delle particolari curve che, in relazione alla quantità di gas adsorbita in funzione della pressione (a temperatura costante), esprimono la capacità di sequestro di

un determinato reservoir.

Tali curve possono essere ottenute con diversi metodi, tra i quali:

- **metodo gravimetrico**: con il metodo gravimetrico si misura l'assorbimento osservando i cambiamenti di peso con una microbilancia.
- **metodo monometrico (volumetrico)**: si calcola la quantità di CO₂ adsorbito attraverso l'equazione dei gas reali in cui compare il fattore di compressione dei gas (Z) calcolata per ogni pressione di equilibrio, ottenendo una curva o isoterma di assorbimento.
- **metodo cromatografico**: l'isoterma di assorbimento può essere ottenuta dalla curva di spiazzamento del gas.

La precisione di ciascun metodo dipende dalla accurata progettazione dell'apparecchio di misurazione e dall'attenzione riposta nel controllo delle condizioni sperimentali durante ogni prova.

Le principali tipologie di curve di assorbimento sono rappresentate in Figura 6.1.

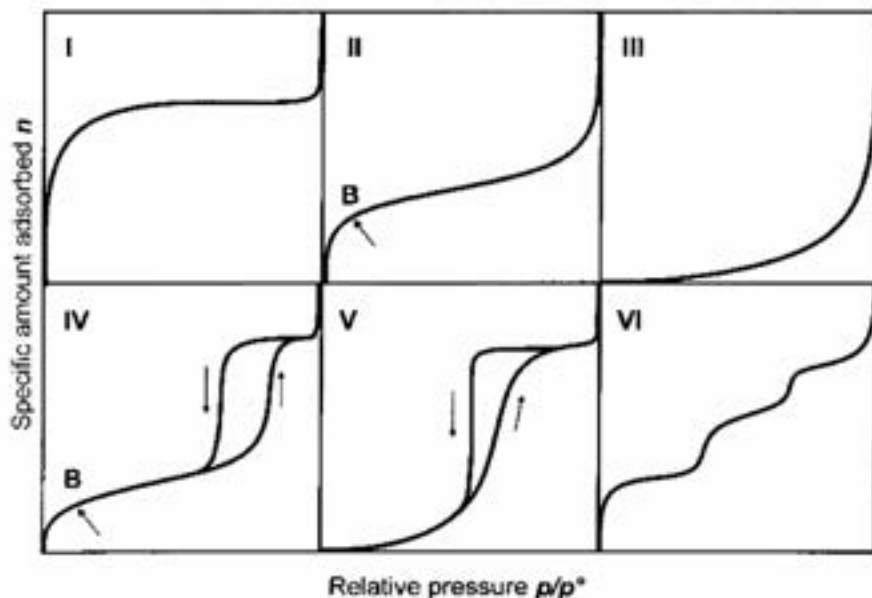


Figura 6.1. : Tipologia di isoterme di assorbimento (Sing K.S.W., e al.).

Con riferimento alla Figura 6.1:

- l'isoterma di tipo I (solitamente valida per assorbimento di CO₂ e di CH₄ su carbone) si produce quando le molecole di adsorbato formano un monostrato su un solido non poroso o quando l'assorbimento è dominato da un processo di riempimento dei micropori (isoterma secondo il modello di Langmuir);
- l'isoterma di tipo II dalla tipica forma a S, è osservata nel caso di formazione di strati multipli di molecole per assorbimento in macropori o sulla superficie di un materiale non poroso;
- l'isoterma di tipo III si ottiene nel caso di interazioni deboli tra adsorbente e adsorbato in macropori o su materiali non porosi;
- l'isoterma di tipo IV simile a quella di tipo II è tipica di un adsorbente con prevalente presenza di mesopori. Il ciclo di isteresi è collegato a fenomeni di condensazione capillare;

- l'isoterma di tipo V è osservata nel caso di assorbente non poroso o con macropori ed è simile a quella di tipo III con la sola differenza che compare un ciclo di isteresi;
- l'isoterma di tipo VI con andamento a scalini, pur essendo molto rara, è presentata per completezza.

La CO₂ e gli idrocarburi più pesanti del metano sono trattenuti nel carbone con forze intermolecolari maggiori di quelle che legano CH₄ e N₂. Al crescere della pressione le quantità adsorbite aumentano per tutti i tipi di gas. Tuttavia, a qualunque livello di pressione, più CO₂ è adsorbita nel carbone rispetto al metano e all'azoto nell'ordine, come mostrato dalle curve di Figura 6.2..

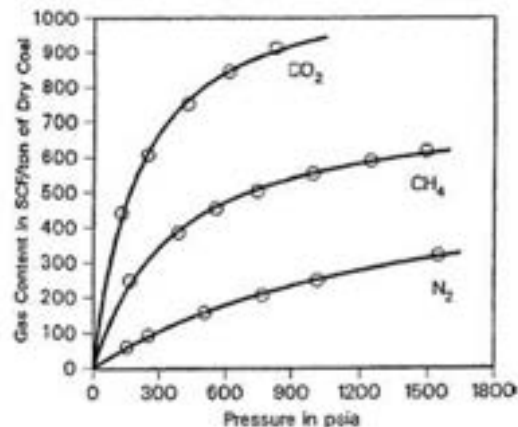


Figura 6.2. : Assorbimento/assorbimento di gas puri nel carbone in funzione della pressione (Yee D., e al., 1993)

Si deve sottolineare, inoltre, che la presenza dell'acqua nel carbone ha un'influenza importante nei fenomeni di assorbimento; essa può agire in diverse forme. Oltre all'acqua che fluisce liberamente attraverso le discontinuità e gli interstizi è da considerare anche l'acqua associata alle fasi organiche e inorganiche dello strato di carbone.

L'acqua inorganica è principalmente dovuta all'idratazione di alcuni componenti minerali e si ritiene non abbia influenza sui fenomeni di "swelling".

L'acqua organica può congelare o meno a seconda della forma di legame con la matrice carboniosa e può influenzare più marcatamente il processo di rigonfiamento che si manifesta nel carbone. Le due forme coesistono con distribuzione complessivamente continua.

Il contenuto di umidità del carbone influenza la quantità di CO₂ che può essere adsorbita poiché le molecole di acqua occludono i pori sottraendo volume utile per il gas.

Anche la presenza di composti di vario tipo nella matrice carboniosa (ceneri inerenti) può ridurre la capacità del carbone di accumulare e trattenere gas a causa dell'occlusione dei micropori presenti nel carbone.

Le analisi condotte sul carbone Sulcis (Nuraxi Figus -0,212 mm) consentono di descrivere le curve di assorbimento dell'anidride carbonica. L'isoterma di assorbimento (Figura 6.3) di un carbone rappresenta quel luogo geometrico di punti relativi alla quantità massima di gas che può essere contenuto in un carbone, ad una prefissata temperatura, in funzione della pressione del serbatoio geologico.

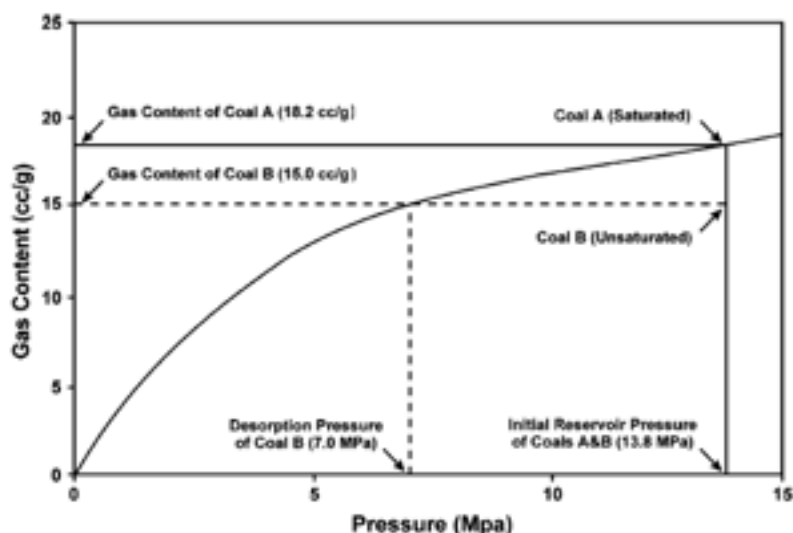


Figura 6.3 : Andamento schematico dell'isoterma di assorbimento per un carbone saturo (A) ed uno sottosaturo (B): la linea continua indica il massimo quantitativo di gas che può essere stoccato ad ogni pressione del reservoir.

Le curve di assorbimento si ottengono attraverso misure di laboratorio (ottenute nel nostro caso, mediante **metodo monometrico volumetrico**) svolte su campioni rappresentativi di carbone per accertarsi della capacità di stoccaggio dei gas, in funzione della pressione ad una temperatura costante.

6.2. APPARATO SPERIMENTALE

Lo strumento (schematicamente rappresentato in Figura 6.4), è stato interamente costruito e assemblato all'interno del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari, ed è mostrato nella fotografia riportata in Figura 6.5.

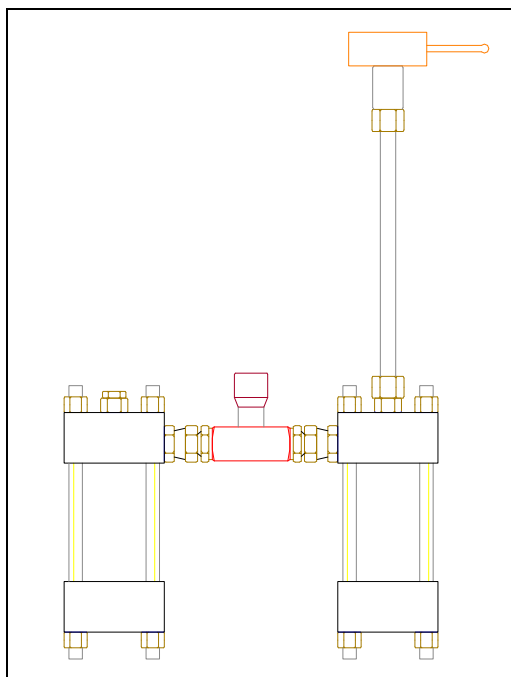


Figura 6.4 : Rappresentazione in scala dello strumento



Figura 6.5 : Apparecchiatura DIGITA.

L'apparecchiatura è costituita da:

- una Reference cell ed una Sample cell, realizzate interamente in acciaio e dotate di un sistema di chiusura a tenuta stagna fino ai 250 bar;
- una valvola di comunicazione tra le due celle;
- un sistema idraulico di collegamento tra la reference cell e la linea di alimentazione dei gas;
- una valvola di collegamento delle linee di alimentazione per l'approvvigionamento della CO₂;
- due riduttori di pressione in grado di lavorare nel range di pressioni [0 Bar, 250 Bar] collegati ai serbatoi di approvvigionamento;
- due serbatoi per l'approvvigionamento della CO₂;
- un bagno termostatico finalizzato a garantire il mantenimento della temperatura desiderata all'interno delle celle;
- due sonde PT-100 per la misura elettronica della temperatura, con precisione di 0.1 °C;
- due trasduttori PS-100-100 per la misura elettronica della pressione all'interno delle celle, con precisione 0.1 Bar;
- una scheda di acquisizione dati collegata ad un PC, per la registrazione real-time dei dati provenienti dai differenti sensori di pressione e temperatura.

6.3. ESECUZIONE DEGLI ESPERIMENTI

La procedura operativa seguita per la definizione delle isoterme di assorbimento è relativamente semplice e consta delle seguenti fasi:

- 1) selezione del campione rappresentativo attraverso campionamento mediante campionatore.
- 2) inserimento di una parte del campione (circa 40 g) all'interno della sample cell per la sperimentazione e conservazione del restante all'interno di un essicatore;
- 3) regolazione della temperatura interna allo strumento (per le prove effettuate si è deciso di lavorare fissando la temperatura per ogni prova);
- 4) caricamento della reference cell con una pressione crescente per ogni step di assorbimento;
- 5) apertura della valvola di comunicazione tra reference cell e sample cell in maniera da consentire l'equilibramento della pressione tra le due celle;
- 6) chiusura della valvola di comunicazione tra le due celle e monitoraggio dei valori di pressione fino al raggiungimento di un valore di pressione di equilibrio; questa è individuata nel momento in cui la pressione non decresce per più di 30 minuti (indice convenzionale del terminato assorbimento).
- 7) ripetizione delle fasi 4) e 5) per ogni step di sperimentazione fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio.
- 8) analisi in laboratorio, al termine di ogni prova, e confronto tra il PH e il contenuto di CHN del campione soggetto a sperimentazione (quindi con presenza di CO₂) e della restante parte di campione conservato in essicatore (vedere punto 2));
- 9) interpretazione matematica dei dati mediante l'equazione Soave-Redlich-Kwong per i gas reali in condizioni critiche.
- 10) modellizzazione attraverso il processo di curve fitting "Curve Fitting Tool" del pacchetto Matlab[®] della MathWorksTM.

6.3.1. Assunzioni

- Le curve di assorbimento sono state ottenute mediante **metodo monometrico volumetrico**.
- Per l'interpretazione dei dati è possibile utilizzare una svariata serie di modelli termodinamici per il calcolo del comportamento dei gas reali. Nel nostro caso si è deciso utilizzare l'equazione di stato di **Soave-Redlich-Kwong (SRK)**.
- Per l'interpretazione delle isoterme si è deciso di utilizzare l'equazione di **Dubinin-Astakhov (D-A)** poiché definisce con buone approssimazioni l'assorbimento fisico. Tale equazione è basata sulla teoria dei micropori di riempimento (anche conosciuta come la teoria del volume di riempimento di micropori (TVFM)); tale teoria si basa sul postulato che il meccanismo di assorbimento a micropori è quella del riempimento dei pori piuttosto che quella strato su strato con la conseguente formazione di una pellicola sulle pareti dei pori.

6.3.2. Metodi

Le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ da parte dei materiali descritti nel capitolo precedente, sono state condotte per via volumetrica mediante uno strumento progettato e costruito all'interno dei laboratori del DIGITA.

L'assorbimento è un processo chimico-fisico complesso. Il termine implica la condensazione di gas su superfici libere, mentre per designare la penetrazione di molecole di gas nella massa solida si preferisce usare il termine assorbimento (sinonimo di imbibizione).

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra assorbito e assorbente, l'assorbimento può essere definito:

- **di tipo chimico** in cui l'assorbato è connesso alla superficie solida con un legame chimico diretto, con un'energia dello stesso ordine di grandezza del calore di reazione (15-100 kcal/mol);
- **di tipo fisico** in cui agiscono forze di Van der Waals ed elettrostatiche e, pertanto, il legame che si instaura è reversibile. Il processo è esotermico e l'energia coinvolta possiede un ordine di grandezza minore (2-10 kcal/mol). E' verosimile che l'assorbimento sia monostrato a bassa pressione e diventi multistrato a pressioni elevate.

La capacità di assorbimento di un materiale è funzione di diversi parametri operativi tra cui, principalmente, pressione e temperatura. Per questo motivo le prove di laboratorio sono state condotte a 30°C e 40°C ed in un range di pressioni comprese tra 1 bar e 20 bar.

6.3.3. Apparato Sperimentale

Lo strumento (schematicamente rappresentato nella Figura 6.6.), è stato interamente costruito e assemblato all'interno del DIGITA ed è costituito dai seguenti componenti:

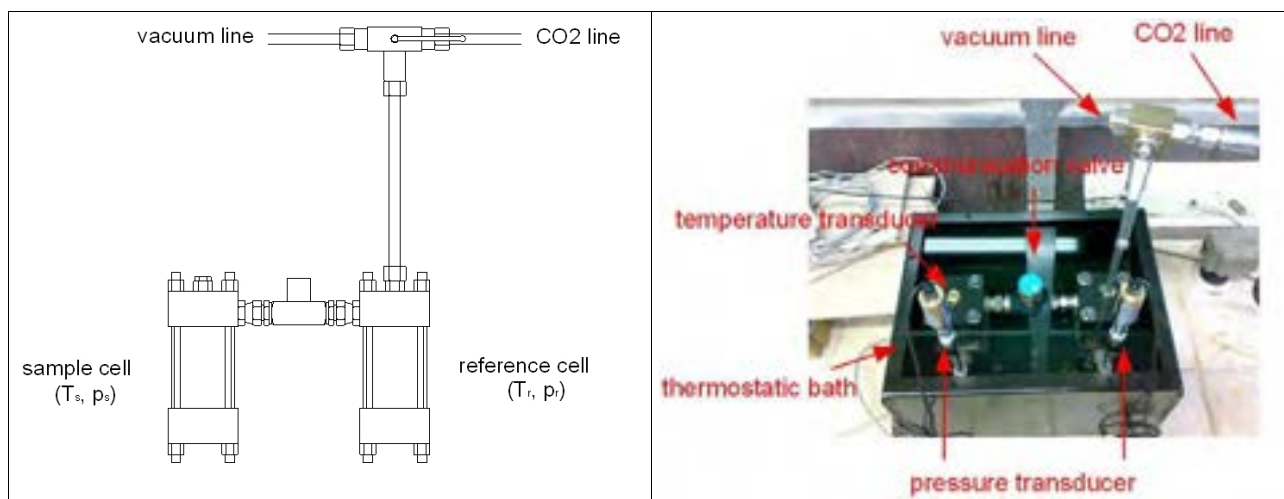


Figura 6.6.: Rappresentazione schematica dello strumento per l'esecuzione delle prove di assorbimento .

- una Reference cell (con funzione di serbatoio primario per la CO₂ e di riferimento per il monitoraggio delle condizioni termobariche del gas) ed una Sample cell (nella quale viene inserito il campione macinato), realizzate interamente in acciaio INOX e dotate di un sistema di chiusura a tenuta stagna fino ai 250 bar;
- una valvola di comunicazione a tenuta tra le due celle;

- un sistema idraulico di collegamento tra la Reference cell e la linea di alimentazione della CO₂;
- una valvola di collegamento della linea di alimentazione per l'approvvigionamento della CO₂;
- un riduttore di pressione in grado di lavorare nel range di pressioni [0 Bar, 250 Bar] collegato al serbatoi di approvvigionamento della CO₂;
- un serbatoio per l'approvvigionamento della CO₂;
- una linea di depressurizzazione, collegata ad una pompa a vuoto per la rimozione dell'aria atmosferica prima dell'inizio di ciascuna prova sperimentale;
- un bagno termostatico finalizzato a mantenere la temperatura costante all'interno delle celle durante l'esecuzione della sperimentazione;
- due sonde PT-100 per la misura della temperatura, con precisione di 0.1 °C;
- due trasduttori PS-100-100 per la misura della pressione all'interno delle celle, con precisione 0.1 Bar;
- una scheda di acquisizione dati collegata ad un PC, per la registrazione real-time dei dati provenienti dai differenti sensori di pressione e temperatura.

6.3.4. Procedura Operativa

Le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ da parte dei materiali descritti nel capitolo precedente sono state condotte attraverso un protocollo sperimentale articolato secondo le differenti fasi (Ciccu R., et al., 2011):

1. a partire da ciascun campione macinato sotto i 0.212 mm e tenuto preventivamente per 36 ore in stufa a 45°C, per ciascuna prova sperimentale, vengono preparati, attraverso una procedura di campionatura, due provini identici di circa 50g di materiale;
2. mentre uno dei due campioni viene inserito all'interno della Sample cell dello strumento, l'altro viene conservato in un contenitore sigillato in modo da non entrare in contatto con la CO₂ atmosferica;
3. lo strumento viene collocato all'interno del bagno termostatico e si procede alla regolazione della temperatura attraverso l'utilizzo di un apposito termostato;
4. l'aria atmosferica presente all'interno dello strumento viene eliminata attraverso la linea collegata alla pompa a vuoto;
5. la Reference cell viene caricata con la CO₂ necessaria per l'esecuzione dello step di assorbimento;
6. dopo 5 minuti necessari al gas presente all'interno della Reference cell per raggiungere uno stato di equilibrio termobarico con l'ambiente esterno, viene aperta la valvola di comunicazione con la Sample cell in modo da consentire la migrazione del gas tra le due celle;
7. al raggiungimento dell'equilibrio tra le pressioni delle due celle, la valvola di comunicazione viene chiusa e si procede alla registrazione del decadimento della pressione all'interno della Sample cell fino al termine della prova: tale limite viene individuato nel momento in cui la pressione non decresce per più di 30 minuti consecutivi (indice convenzionale del terminato assorbimento);
8. gli step operativi 5. 6. e 7. vengono ripetuti fino alla realizzazione degli step desiderati (si veda lo schema riportato in Figura 6.7.);

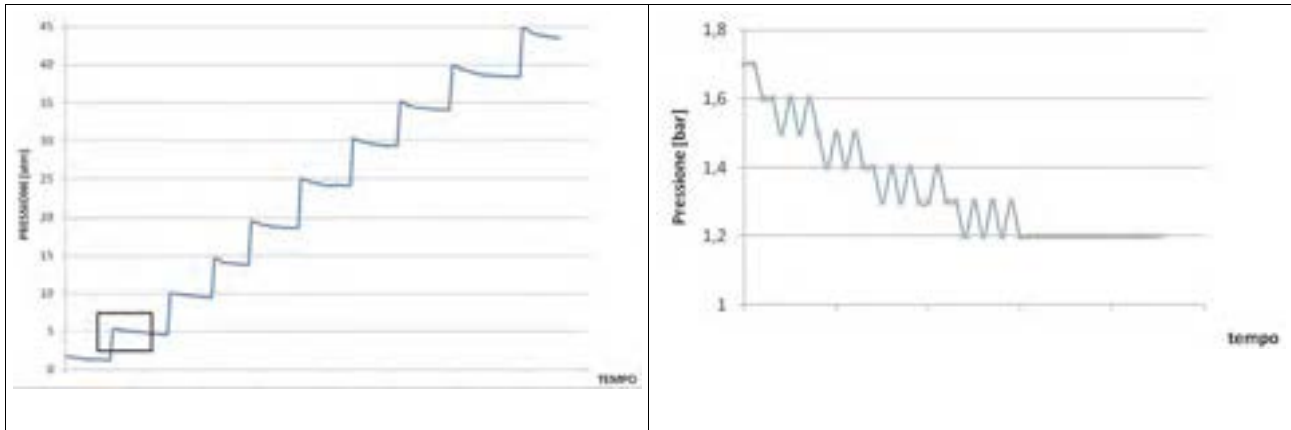


Figura 6.7.: Rappresentazione schematica dello procedura volumetrica applicata per la valutazione della capacità di assorbimento della CO₂.

9. al termine di ciascuna prova il campione di riferimento ed il campione trattato vengono sottoposti a misurazione del pH (effettuata sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2) e determinazione del contenuto di carbonio (misurato attraverso l'analisi con il CHN);
10. l'interpretazione matematica dei dati raccolti durante la procedura operativa viene effettuata attraverso l'equazione di Soave-Redlich-Kwong valida per i gas reali in condizioni critiche:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \alpha}{V(V+b)}$$

dove:

- P è la pressione;
- T è la temperatura assoluti;
- R è la costante universale dei gas;
- V è il volume molare;
- a e b sono dei parametri che caratteristici del gas considerato che dipendono dalla pressione e dalla temperatura critica;
- α viene definito "acentric factor".

6.4. RISULTATI

Nel presente capitolo verranno presentati i risultati sulla capacità di assorbimento della CO₂ ottenuti attraverso l'apparato sperimentale e la procedura operative presentati nel capitolo precedente. Le prove di assorbimento sono state condotte in due differenti condizioni di temperatura (30°C e 40°C) nel range di pressioni comprese tra 1 bar e 20 bar secondo i seguenti 7 step: 1 bar, 2.5 bar, 5 bar, 7.5 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar.

6.4.1. Capacità di assorbimento del campione Sulcis

Essendo il meccanismo di assorbimento della CO₂ da parte del carbone prevalentemente di tipo fisico, le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ da parte del carbone Sulcis sono state realizzate in un range di pressioni e temperature più prossime a quelle verosimilmente riconducibili allo stoccaggio geologico (temperature di 25°C, 35°C e 45°C e pressioni da 1 bar a 50 bar). I risultati della sperimentazione sono riportati in Figura 6.8.

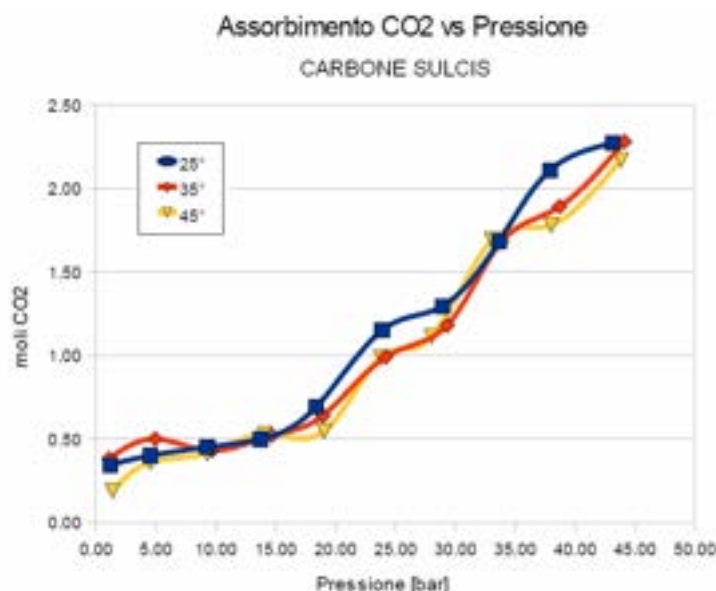


Figura 6.8.: Capacità di assorbimento del campione di carbone Sulcis in funzione della temperatura.

L'analisi dei dati di laboratorio delle isoterme di assorbimento della CO₂, nelle differenti condizioni sperimentali (Pressione e Temperatura) ha consentito di valutare la capacità di assorbimento del carbone Sulcis, in particolare è possibile osservare che a parità di caratteristiche del campione, l'assorbimento del carbone Sulcis dipende fortemente dalla temperatura a cui si realizza la prova.

Tale aspetto può essere spiegato su base termodinamica osservando che il processo di assorbimento della CO₂, all'interno della matrice carboniosa, è un processo dovuto quasi interamente al riempimento dei micropori del carbone da parte del gas basata sull'interazione di tipo chimico-fisico, attraverso forze di Van der Waals. In questo frangente, la presenza di eccessivo calore produce una maggiore interazione termica delle molecole di CO₂ iniettata determinando un'instabilità dei deboli legami di Van der Waals.

Nella Tabella 6.1. viene riportato il confronto tra i valori della ultimate analysis, misurata mediante LECO CHN-1000, dei campioni di carbone relativi alle tre prove.

Tabella 6.1.: Risultati analisi del campione di carbone Sulcis.

	C [%]	H [%]	N [%]
Campione tal quale	68.95	5.518	1.678
Campione 25°C	69.30	5.180	1.610
Campione 35°C	69.20	5.210	1.650
Campione 45°C	69.15	5.300	1.650

Le ridotte differenze tra i valori del contenuto di Carbonio tra i campioni trattati ed il tal quale dimostrano che l'assorbimento della CO₂ da parte del carbone Sulcis è esclusivamente di tipo fisico senza, cioè, formazione di carbonati stabili. In queste condizioni, per effetto della depressurizzazione della Sample cell, la quasi totalità del gas assorbito, non trovandosi più in condizioni di stabilità termodinamica con le condizioni dell'ambiente esterno, viene liberata in atmosfera.

6.4.2 Assorbimento il presenza di acqua marina

La prova condotta ha permesso di misurare l'adsorbimento complessivo del carbone Sulcis (Nuraxi-Figus) con acqua marina, in differenti condizioni di pressione e per la temperatura di 45°C.

I risultati di questa sperimentazione sono riportati nelle figure che seguono:

Isotema di adsorbimento relativa al campione di carbone Sulcis -0.212 con acqua marina, ottenuta eseguendo la prova alla temperatura costante di 45°C ed esercitando pressioni via via crescenti all'aumentare del tempo.

Nella Figura 6.9. sono riportate in ascisse le pressioni in atmosfere e in ordinata il numero di moli assorbite per step. Mentre nella figura successiva 6.10. l'isoterma è rappresentata in termini di moli colulate.

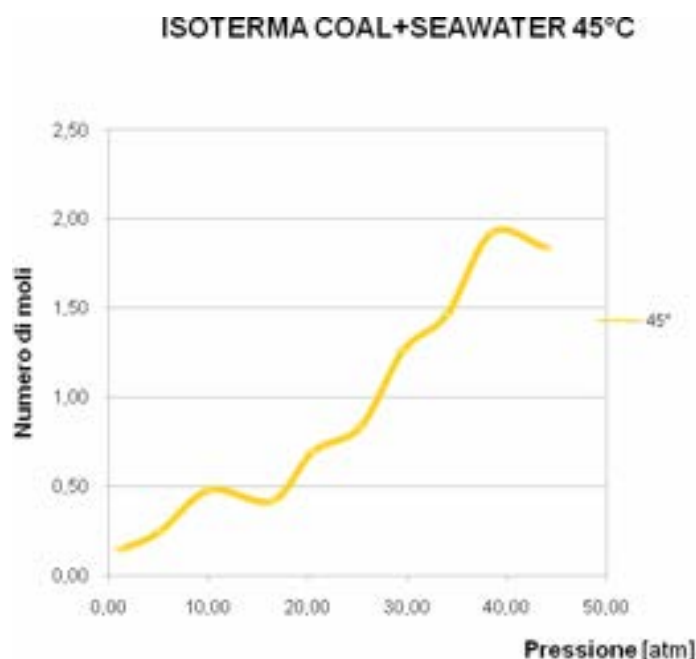


Figura 6.9. : Andamento della capacità di adsorbimento del carbone Sulcis (Nuraxi-Figus) con acqua marina alla temperatura di 45°C.

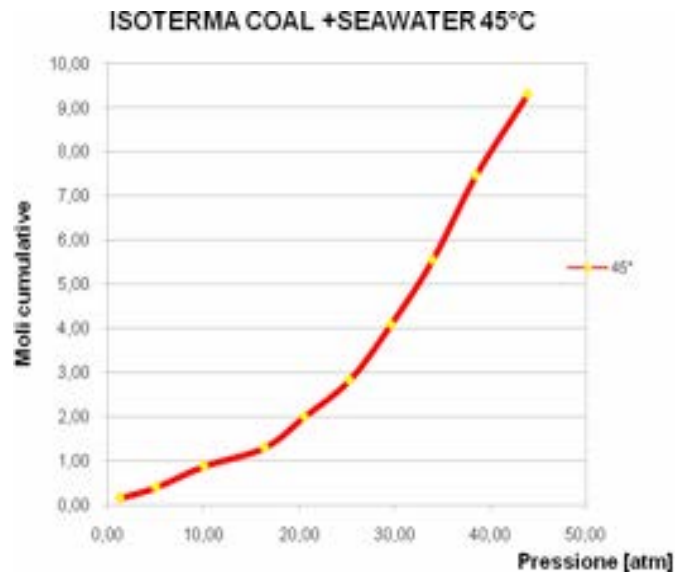


Figura 6.10. : Andamento della capacità di assorbimento del carbone Sulcis (Nuraxi-Figus) con acqua marina alla temperatura di 45°C in termini di moli cumulate.

Partendo dalla sperimentazione in laboratorio nella Figura 7.33 che segue, è rappresentata l'interpretazione dell'isoterma a 45°C del campione con acqua marina attraverso l'approccio D-A.

Tale isoterma è descritta dall'equazione seguente:

$$W = 2.442 e^{-\left(0.8448 \ln \frac{95.39}{p}\right)^{1.834}}$$

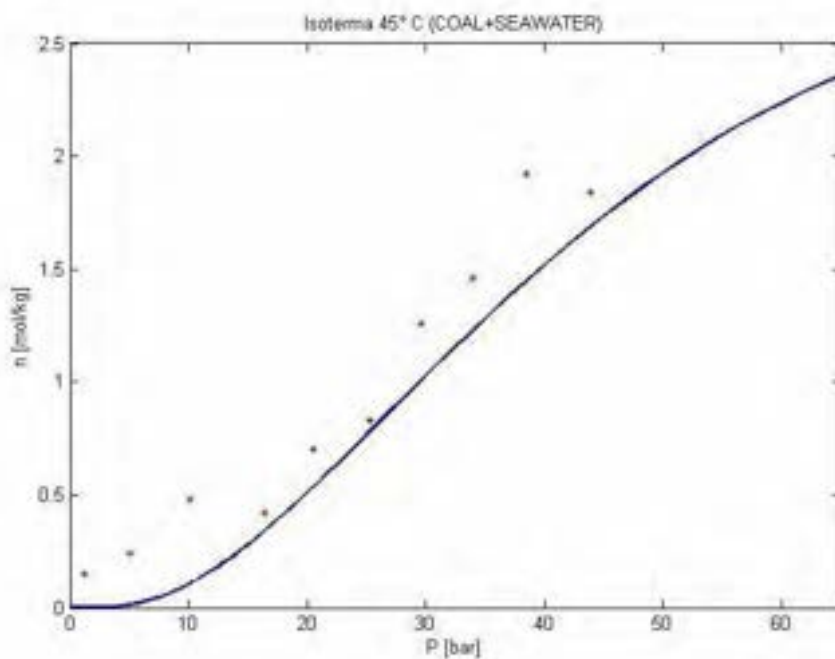


Figura 6.11. : Isoterma di adsorbimento per la CO₂ sul carbone Sulcis (Nuraxi-Figus) con acqua marina alla temperatura di 45°C ottenuta mediante l'equazione D-A.

7. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

L'anidride carbonica si presenta come il più importante gas-serra emesso a causa delle attività umane ed in costante crescita. Tale incremento è dovuto principalmente all'utilizzo di combustibili fossili e, in particolare all'utilizzo del carbone; risorsa che si appresta ad acquistare un ruolo di primaria importanza per la sua grande disponibilità globale. L'uso del carbone non può però prescindere dalle necessità ambientali mondiali e dagli impegni assunti dalle varie nazioni con la sottoscrizione degli accordi internazionali.

Alla luce di questo quadro diventa evidente la necessità di ridurre le emissioni di gas-serra e in particolare della CO₂ e a tal fine nell'ambito della ricerca scientifica ci si occupa sempre con maggiore frequenza dello stoccaggio geologico della CO₂ (CCS).

In questo lavoro si è stimata, attraverso le prove in laboratorio descritte, la capacità di assorbimento di anidride carbonica del carbone Sulcis, proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus e l'influenza che pressione, temperatura e umidità esercitano sul processo di assorbimento.

Si è voluta simulare inoltre un'intrusione marina nel bacino carbonifero, particolare situazione che, verosimilmente, si può riscontrare nelle aree costiere attraverso l'imbibizione del carbone con acqua marina.

Date le caratteristiche del carbone Sulcis, classificato come un carbone di rango medio-basso, mediante la sperimentazione effettuata sono state ricavate indicazioni utili sulla capacità di assorbimento della CO₂.

Considerando la vastità del problema dello stoccaggio e la grande variabilità dei parametri operativi (quali ad esempio, l'influenza della granulometria o il contenuto in umidità), si può facilmente immaginare quanto siano ampie le prospettive per chi intende dedicarsi ad uno studio di questo tipo.

I risultati raggiunti non consentono, naturalmente, di dare risposte definitive che potranno essere ottenute attraverso ulteriori ricerche al fine di ottenere innanzitutto nuovi dati e analisi utili all'applicazione del metodo.

PARTE B

SEQUESTRO MINERALOGICO DELLA CO₂

La parte B del presente rapporto riferisce sui primi risultati della ricerca di base eseguita presso il DIGITA nell'ambito del contratto stipulato con ENEA, al fine di ottenere risposte sperimentali preliminari concernenti la possibilità di utilizzare materiali naturali o artificiali per la cattura/sequestro della CO₂ attraverso processi di carbonatazione.

Importanti ricerche su queste tematiche, in alcuni casi anche al livello di impianto pilota, sono state già sviluppate presso diversi laboratori nel mondo, impiegando rilevanti risorse finanziarie, come si riferirà nel capitolo dedicato allo stato dell'arte.

E' sembrato pertanto inutile ripercorrere, ripetendo analoghe sperimentazioni, le strade già intraprese, preferendo dedicare particolare attenzione a un aspetto non sufficientemente esplorato e per certi versi più promettente: quello di impiegare per la cattura della CO₂ materiali di scarto o residui di processi industriali disponibili in quantità abbondanti e a basso costo, quali le ceneri di combustione del carbone.

Le prospettive di futura applicazione sul piano industriale delle tecniche di sequestro mineralogico sono basate sul fatto che i prodotti della carbonatazione, soprattutto dei metalli alcalino-terrosi (Ca e Mg), sono praticamente stabili, almeno per tempi "geologici", per effetto della rilevante forza di legame di tali composti. Questo tra l'altro spiega perché la maggior parte del carbonio presente nella litosfera è reperibile sotto forma di carbonati. Non di importanza secondaria il fatto che tali carbonati sono sostanze ambientalmente benigne.

1. STATO DELL'ARTE

Una fonte importante di informazione sul progresso della ricerca in tema di sequestro mineralogico è disponibile nella Literature Review su: Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, datata 2003, e da successive memorie di altri autori relative a ulteriori sviluppi soprattutto per quanto concerne la carbonatazione di ceneri di combustione e di materiali derivanti da macerie contenenti cemento.

Nel seguito vengono evidenziati e commentati gli aspetti più rilevanti sul piano tecnico, economico e ambientale.

1.1. FENOMENI NATURALI SPONTANEI

Le rocce silicatiche sono soggette a processi di alterazione ad opera dell'anidride carbonica

disciolta nelle acque meteoriche, che consistono nella neutralizzazione dell'acido carbonico da parte di una base solida contenuta in alcuni minerali costituenti (figura 1.).

Per esempio la wollastonite (silicato di Ca: CaSiO_3) per reazione con l'anidride carbonica in presenza di acqua libera silice SiO_2 e genera bicarbonato di Ca solubile che successivamente precipita sotto forma di carbonato.

Il feldspato potassico (ortoclasio: KAlSi_3O_8) reagisce con la CO_2 disciolta in acqua liberando silice e formando silicoalluminato idrato (caolino). Sorte analoga subiscono il talco e molti altri silicati di metalli alcalini e alcalino-terrosi

La constatazione dei fenomeni naturali di alterazione delle rocce a composizione silicatica suggerisce di replicare i processi artificialmente al fine di catturare e sequestrare la CO_2 emessa da processi di combustione fissandola sotto forma di carbonati solidi.



Figura 1.1. Serpentinite parzialmente carbonatata. (fonte Sam Krevor)

1.2. PROCESSI DI SEQUESTRO MINERALOGICO

1.2.1. Opzioni tecniche

I bicarbonati in soluzione risultanti dalla reazione dell'acido carbonico con le basi minerali possono essere riversati nel mare ovvero concentrati e iniettati allo stato liquido in "serbatoi" nel sottosuolo.

Tuttavia il vero e proprio sequestro mineralogico consiste nella fissazione della CO_2 sotto forma di carbonati solidi insolubili e stabili da sistemare in superficie ovvero in sottoterraneo per riempire vuoti esistenti (miniere o cavità naturali).

A questo proposito possono essere concepite due opzioni alternative, la prima da realizzarsi "in situ" consistente nell'iniezione della CO_2 generata presso centrali termoelettriche all'interno di formazioni rocciose idonee e la seconda, da realizzarsi in impianti a giorno ("ex situ") in coda al sistema di combustione, mentre sono tuttora in corso studi e sperimentazioni finalizzati a verificare la possibilità di una soluzione integrata di captazione nell'ambito dello stesso processo termico.

Appare interessante, soprattutto dal punto di vista economico, la possibilità di realizzare il processo di cattura/sequestro in cumulo, predisponendo un letto di materiale reattivo convenientemente macinato attraverso il quale l'acqua piovana può percolare cedendo la CO₂ disciolta per effetto di reazioni di carbonatazione. Al vantaggio di un costo relativamente basso (ma occorre pur sempre una macinazione fine per aumentare la superficie specifica di contatto liquido/solido) si contrappone tuttavia l'inconveniente dell'occupazione di superficie e una lenta velocità di reazione che renderebbe estremamente lungo il processo.

In considerazione dello stato di sviluppo delle ricerche sul sequestro mineralogico della CO₂, è opportuno concentrare l'attenzione sulle tecniche basate sulle reazioni di carbonatazione applicate in impianto a valle del processo di combustione, rappresentate nello schema di figura 1.2. tratto da un rapporto del NETL.

Infine si darà cenno anche alle prospettive di iniezione in situ e saranno indicati i vantaggi e gli inconvenienti relativi a ciascuna delle due opzioni alternative.

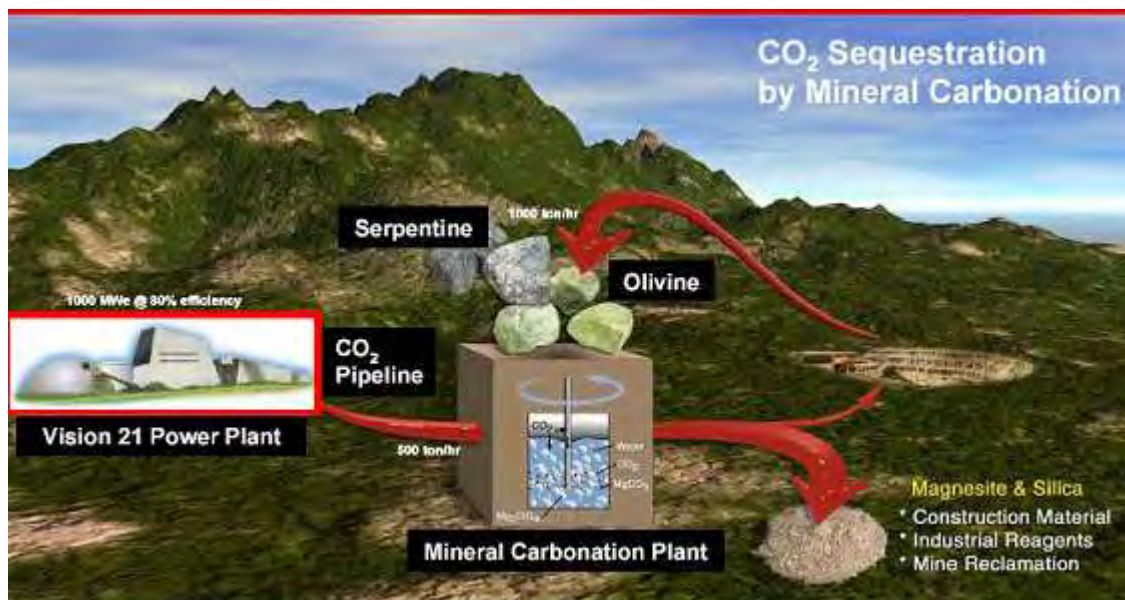


Figura 1.2. Mineral CO₂ sequestration in the vision of the United States National Energy Technology Laboratory (NETL, 2001)

I principali centri di ricerca internazionali particolarmente impegnati in sperimentazioni riguardanti il sequestro mineralogico della CO₂ sono localizzati in Giappone (RITE: Japanese Research Institute for Innovative Technology for the Earth) e negli USA (il già citato NETL: United States National Energy Technology Laboratory) legato ad altre istituzioni americane in una rete che si propone di verificare la tecnologia sul piano dimostrativo per un impianto da 10 MW. Altre importanti istituzioni impegnate sul tema si trovano in Olanda e in Finlandia.

1.2.2 Elementi suscettibili di carbonatazione

Gli elementi chimici candidati a partecipare a processi di sequestro mineralogico a seguito di reazioni di carbonatazione sono i metalli alcalini (principalmente Na e K) e quelli alcalino-terrosi (principalmente Ca e Mg) presenti in una varietà di composti e in particolare nei minerali costituenti rocce a prevalente matrice silicatica.

E' tuttavia da tener presente che i carbonati di sodio o di potassio sono solubili e pertanto si presterebbero solo nel caso di un loro immagazzinamento in cavità stagne del sottosuolo. Restano quindi sostanzialmente disponibili per i processi di carbonatazione sotto forma di composti solidi stabili le basi costituite da calcio e magnesio.

In linea di principio la carbonatazione del Ca sembra più facile e pronta. Tuttavia per quanto concerne le prospettive di applicazione industriale occorre considerare che la disponibilità di formazioni geologiche contenenti minerali di Mg con buon grado di purezza è notevolmente più ampia e geograficamente distribuita in maniera relativamente omogenea (in Italia si segnalano abbondanti risorse nell'arco alpino occidentale).

Inoltre la quantità di ossido di Mg necessaria per legare l'unità di massa di CO₂ (3,3 kg/kg) è minore rispetto all'ossido di Ca (4,7 kg/kg) il che comporta una riduzione del costo di approvvigionamento della materia prima (estrazione in cava, trasporto, concentrazione e comminazione) dell'ordine del 30%.

Pochi altri elementi metallici possono essere presi in considerazione per processi di carbonatazione ma il loro impiego è improponibile poiché comprometterebbe la possibilità di un loro uso più remunerativo.

1.2.3. Materiali utilizzabili per i processi industriali

I minerali contenenti Ca o Mg sotto forma di ossidi o idrossidi, capaci di generare alcalinità a contatto con l'acqua con liberazione di ioni ossidrili sono presenti in natura in una varietà di rocce.

Tuttavia non esistono in natura gli ossidi di Ca o Mg come tali ma essi si trovano combinati con Si e altri eventuali elementi in forma di silicati. Questi sono suscettibili di carbonatazione in quanto l'acido carbonico è più forte dell'acido silicico favorendo reazioni di scambio con liberazione di silice.

Tra le rocce più interessanti per la messa a disposizione di ossido di Mg sono da citare le rocce eruttive, prevalentemente di natura basica o ultrabasica, nelle quali i carbonati sono praticamente assenti (figure 1.3. e 1.4.).



Figura 1.3. Roccia verde (serpentinite)



Figura 1.4. Concentrazione di olivina

I principali minerali fornitori di ossido di Magnesio sono l'olivina (Mg, Fe₂)SiO₄, il serpentino Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄ e il talco Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ mentre l'ossido di Calcio può essere ottenuto dalla wollastonite CaSiO₃.

Una caratteristica interessante ai fini pratici è rappresentata dalla capacità specifica di cattura della CO₂, che definisce la quantità sequestrabile per unità di massa della roccia contenente il minerale utile. Naturalmente tale capacità è influenzata dal grado di concentrazione del minerale nella roccia madre che dovrà essere opportunamente massimizzato anche attraverso tecniche di trattamento preliminare.

Secondo le indicazioni fornite da Lackner (1995) e Wu (2001), una roccia dunitica con elevata presenza di olivina, contenente circa il 50 % di MgO, sarebbe capace di sequestrare l'unità di massa di CO₂ con consumo di una quantità di materiale circa doppia (1,8 kg/kg) mentre per il serpentino (con 40 % di MgO) la quantità necessaria sarebbe leggermente maggiore (circa 2,2 kg/kg), dello stesso ordine di quella del talco contenente 40% di MgO (2,1 kg/kg), mentre per il basalto contenente poco più del 6% di MgO il consumo salirebbe a oltre 7 kg/kg.

Il basalto pertanto, pur interessante per la sua abbondanza e la diffusa presenza, appare penalizzato dalla scarsa resa di captazione oltre che da elevati costi di estrazione e comminazione. Analogo discorso vale per il granito e in generale per le rocce acide nelle quali i minerali potenzialmente utili sono quelli appartenenti alla famiglia dei feldspati.

Per quanto concerne il calcio, contenuto nella wollastonite nella misura del 35%, occorrerebbero 3,6 kg di minerale per fissare sotto forma di carbonato di Ca 1 kg di anidride carbonica.

Pertanto sembra che i candidati più interessanti, tenuto conto delle considerazioni di cui sopra, si riducano all'olivina e al serpentino e, subordinatamente, al talco e alla wollastonite che tuttavia sono meno facilmente reperibili.

1.3. ASPETTI TERMODINAMICI DEL PROCESSO

Il processo di carbonatazione appare molto interessante dal punto di vista energetico. Infatti le reazioni sono fortemente esotermiche e consentono in teoria di recuperare calore o quanto meno di risparmiare energia per il loro svolgimento.

In particolare, la reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio genera 179 kJ per ogni mole mentre quella dell'ossidi di magnesio ne produce un po' meno (118 kJ/mole).

Se la carbonatazione riguarda i minerali silicatici di partenza contenenti i rispettivi ossidi, il guadagno energetico si riduce. Per esempio la carbonatazione del serpentino genera 64 kJ/mole leggermente meno di quella dell'olivina (90 kJ/mole).

Interessanti considerazioni possono essere fatte nei confronti della velocità della reazione di carbonatazione ad opera della CO₂ allo stato gassoso che, da livelli molto bassi in condizioni normali dell'ambiente, aumenta sensibilmente con la temperatura. Tuttavia a temperature relativamente elevate, variabili con la pressione e con la natura delle specie minerali coinvolte, prevale la tendenza alla decomposizione dei carbonati di neoformazione con liberazione della CO₂ (calcinazione).

Pertanto la tendenza contrapposta porta a identificare, per ciascuna specie minerale suscettibile di carbonatazione, una combinazione di temperatura e pressione che rappresenta il limite non superabile, oltre il quale la carbonatazione non può più aver luogo spontaneamente.

Tali condizioni sono: 1161 °K a 1 bar di pressione della CO₂ (1679 °K a 200 bar) per il carbonato di Ca e 680 °K a 1 bar (930 a 200 bar) per il carbonato di Mg.

Considerando i minerali di partenza, la temperatura limite a 1 bar di pressione risulta di 554 °K per la wollastonite e 808 °K per il serpentino.

1.4.SCHEMI DI TRATTAMENTO

La letteratura tecnica propone diverse vie alternative per giungere al risultato finale della carbonatazione.

Anzitutto le opzioni possono essere raggruppate in due categorie principali:

- carbonatazione diretta del minerale in un unico stadio senza operazioni intermedie
- carbonatazione indiretta in due stadi con estrazione della componente attiva e successiva reazione di sequestro.

Il processo di carbonatazione può essere preceduto da operazioni di preparazione preliminare del materiale al fine soprattutto di incrementare la velocità del processo

Lo schema generale semplificato che comprende anche alcune ipotesi di impiego dei carbonati risultanti è riportato in figura 1.5..

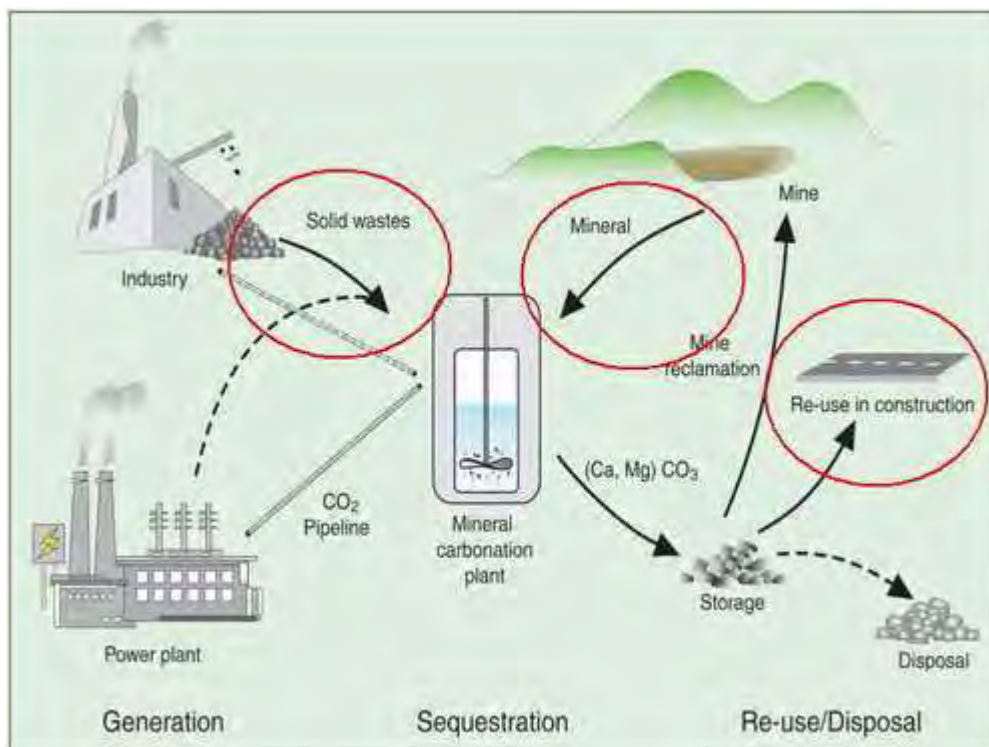


Figura 1.5. Schema del sequestro mineralogico della CO₂ (fonte: ECN, Energy Research Centre of the Netherlands)

1.4.1. Pretrattamenti

Al fine di accelerare il processo di carbonatazione possono essere concepite e realizzate operazioni di comminuzione, concentrazione e trattamento termico.

La comminuzione consente di ridurre le dimensioni delle particelle della sostanza solida reattiva e conseguentemente di disporre di una maggiore superficie specifica. Oltre a ridurre le dimensioni, la comminuzione può avere l'effetto, segnalato dalla letteratura, di introdurre distorsioni nel reticolo cristallino incrementando ulteriormente la reattività del materiale nella conversione a carbonato.

L'effetto della comminuzione è stato verificato sperimentalmente con risultati considerevoli. Tuttavia occorre sottolineare che la macinazione fine presenta costi progressivamente crescenti al diminuire della granulometria, ragione per cui può trovarsi un limite economico oltre il quale non conviene scendere. Questo limite dipende ovviamente dall'energia specifica di comminuzione (indice di Bond), variabile a seconda della particolare sostanza.

La concentrazione realizzata attraverso operazioni di separazione, da condursi a secco per evidenti motivi di contenimento dell'energia, ha lo scopo di eliminare le componenti inerti della roccia e aumentare la percentuale del minerale utile. Tra i metodi utilizzabili possono citarsi la separazione magnetica, la separazione gravimetrica e quella elettrostatica.

La separazione deve generalmente essere preceduta da una comminuzione grossolana per liberare i componenti (l'efficienza di separazione tuttavia decade rapidamente nel campo delle dimensioni fini), limitando al solo prodotto concentrato la macinazione finale alla granulometria ottimale per il processo di conversione.

La separazione magnetica per eliminare i componenti ferrosi è necessaria per evitare che la formazione di uno strato di ematite che rallenterebbe notevolmente la reazione di carbonatazione.

Il pretrattamento termico si rende necessario per eliminare l'acqua di cristallizzazione dai silicati idrati quale il serpentino. Si è infatti riscontrato che un riscaldamento a 650°C crea una struttura porosa per effetto dell'eliminazione dell'acqua, con aumento della superficie specifica di oltre due volte. Aumentando ulteriormente la temperatura (fino a oltre 900°C per il serpentino) si può perfino ottenere la decomposizione del silicato ottenendo l'ossido di magnesio, molto più reattivo alla carbonatazione del minerale originario.

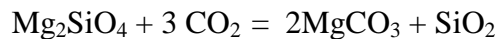
Sono state altresì sperimentate altre soluzioni di pretrattamento quale quella di eseguire la comminuzione in ambiente caustico (soluzione concentrata di soda e di acido cloridrico) che tuttavia non hanno fornito risposte soddisfacenti.

1.4.2. Carbonatazione diretta

La carbonatazione diretta dei minerali contenuti nelle rocce basiche può essere eseguita sia a secco sia in soluzione acquosa.

La reazione a secco, concettualmente e praticamente più semplice, consiste nell'interazione gas/solido che consente di convertire il silicato in carbonato con liberazione di silice.

Per esempio la carbonatazione dell'olivina avviene secondo la reazione complessiva seguente:



Nel caso di CO_2 in fase gassosa la velocità di reazione può essere aumentata lavorando ad alte pressioni ovvero portando la CO_2 allo stato di fluido supercritico.

Il processo a umido è in linea di principio più interessante in quanto è noto che la presenza dell'acqua accelera la reazione di carbonatazione.

Con riferimento ancora all'olivina, l'insieme delle reazioni a umido inizia con la formazione di acido carbonico a seguito dell'iniezione in pressione della CO_2 nell'acqua. L'acido si decompone nel radicale bicarbonato liberando H^+ che abbassa il pH al livello 5-5,5.

Quindi gli ioni idrogeno reagiscono con il silicato liberando ioni Mg^{++} che si combinano con il radicale bicarbonato formando carbonato di Mg che precipita dalla soluzione e generando nuova acidità.

Una variante sostanziale del processo consiste nell'utilizzazione di una miscela di bicarbonato e di cloruro di sodio allo scopo di accelerare le reazioni, pur lavorando a pressioni inferiori, con il pH tamponato al livello intorno a 8. Il chimismo della soluzione può essere ulteriormente migliorato con l'aggiunta di idrossidi alcalini.

Sul piano pratico occorre valutare la convenienza economica tra le diverse opzioni pesando adeguatamente gli effetti favorevoli sulla velocità di reazione con gli svantaggi dei costi aggiuntivi legati alla complessità del processo.

1.4.3. Carbonatazione indiretta

La carbonatazione indiretta comporta l'estrazione preventiva dalle base reattiva dal minerale che la contiene. Al proposito sono state sperimentate diverse soluzioni che si differenziano per la sostanza chimica utilizzata per estrarre tale base.

Un ben noto processo sviluppato da oltre sessanta anni quale via per la produzione di magnesio per scopi bellici consiste nell'attacco dei silicati magnesiaci (per esempio serpentino) ad opera di acido cloridrico in presenza di acqua con formazione di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La soluzione contenente il cloruro di magnesio esa-idrato così formatosi è quindi riscaldata a temperature variabili tra 100 e 250 °C con conseguente perdita di gran parte dell'acqua di idratazione del cloruro accompagnata da rigenerazione di acido cloridrico.

I passi successivi del processo comportano la trasformazione del cloruro in idrossido e infine la sua carbonatazione ad opera della CO_2 .

E' necessario che il minerale di partenza non contenga metalli alcalini (comunque in proporzione non maggiore di 1%), per consentire il completo recupero e riciclo dell'acido cloridrico che altrimenti verrebbe in parte catturato con formazione di cloruri solubili.

Ai metodi di carbonatazione indiretta appartiene anche il processo basato sull'uso del cloruro di Mg

idrato sotto forma di sale fuso. Sono state studiate e sperimentate due opzioni alternative: la prima consiste nella produzione di idrossido di Mg che viene successivamente carbonatato; la seconda si distingue per il fatto che i due stadi sono integrati in un unico processo. L'anidride carbonica è immessa nel sistema alla pressione di 30 bar.

In una visione prospettica di applicabilità industriale occorre evidenziare che il solvente ha un forte potere corrosivo. Inoltre sebbene gran parte di esso venga recuperato e riciclato è necessario reintegrare la quantità persa con conseguente aggravio dei costi rendendo il processo improponibile nel presente contesto economico.

Sempre nel campo della carbonatazione indiretta, è stato studiato un processo applicabile ai minerali silicatici ricchi in Ca e in particolare alla wollastonite.

Esso consiste nell'attacco del minerale con acido cloridrico in ambiente acquoso per estrarre dalla wollastonite il Ca sotto forma di cloruro CaCl_2 che viene successivamente convertito a idrossido e precipitato. L'idrossido viene quindi carbonatato immettendo nel reattore anidride carbonica allo stato gassoso.

Altri acidi possono essere usati per estrarre la base attiva dalla wollastonite quali ad esempio l'acido acetico che scinde il silicato liberando silice e ioni Ca^{++} suscettibili di carbonatazione mentre l'acido acetico viene recuperato e riciclato.

Infine è da citare la possibilità di realizzare la cattura/sequestro della CO_2 utilizzando NaCl quale base per la carbonatazione sotto forma di carbonato di sodio. Il processo è sostanzialmente ispirato al metodo Solvay per la produzione industriale di soda utilizzando l'ammoniaca con funzione di catalizzatore della reazione di conversione del cloruro in bicarbonato ed eventualmente in carbonato. L'ammoniaca è recuperata nell'ambito dello stesso processo.

Tuttavia è da ritenere che la via basata sul cloruro di sodio, interessante per l'abbondanza di questo composto ricavabile dal mare o da formazioni geologiche saline, appare scarsamente efficiente per la cattura della CO_2 principalmente per la grande quantità di energia necessaria nonché per la liberazione di una mole di CO_2 ogni due moli sequestrate nella fase di recupero dell'ammoniaca ad opera di calce idrata.

1.4.4. Confronto delle alternative

In considerazione della varietà di proposte riguardanti le soluzioni tecnicamente fattibili per la cattura/sequestro mineralogico della CO_2 è utile un confronto tra i vantaggi e gli inconvenienti connessi a ciascuna di esse al fine di valutare le prospettive di sviluppo futuro.

In linea di principio i metodi indiretti presentano evidenti vantaggi consistenti nella semplicità dello schema del processo e nell'assenza di solventi non acquosi. D'altro canto occorre ribadire che la velocità di reazione è molto lenta pur ricorrendo ad alte pressioni di iniezione della CO_2 nel reattore.

Nell'ambito dei metodi diretti occorre distinguere tra i processi a secco e quelli a umido relativamente ai quali sussistono vantaggi e svantaggi in modo quasi speculare. Da un lato le reazioni in ambiente acquoso avvengono più prontamente, dall'altro la bassa temperatura alla quale si sviluppano non consente di recuperare utilmente il calore prodotto. Al contrario, nei metodi a

secco il processo presenta un'evoluzione più lenta ma il calore generato dalle reazioni esotermiche può essere utilizzato con un contributo non trascurabile all'economia.

Un ulteriore inconveniente dei metodi a umido è rappresentato dal consumo di acqua e dall'esigenza di ricorrere, quando necessario, a additivi chimici per ottimizzare l'ambiente della soluzione. Inoltre può rendersi necessario l'essiccamento dei prodotti della carbonatazione e della silice per facilitarne lo smaltimento o, in alternativa, renderne possibile l'utilizzazione quale materia prima secondaria in processi industriali o in applicazioni di ingegneria civile.

Per quanto concerne i metodi indiretti, i principali problemi che insorgono nel caso di attacco con acido cloridrico sono essenzialmente riconducibili a fenomeni di corrosione e all'impatto ambientale correlato alla gestione dei fluidi di processo.

Per cercare di mitigare tali problemi sono stati sperimentati altri reagenti meno aggressivi dell'acido cloridrico, quali l'acido acetico o altri acidi deboli (cloruro di ammonio, acido citrico, acido etilendiammidicotetracetico noto con la sigla EDTA, ...) la cui efficacia tuttavia deve essere ancora dimostrata.

In definitiva, sembra oggi di poter affermare che, allo stato attuale delle conoscenze la carbonatazione diretta in fase acquosa si è dimostrata la più promettente combinando la dissoluzione del silicato di partenza e la carbonatazione della base attiva in un unico stadio.

Tuttavia è lecito attendersi risultati interessanti dalle ricerche finalizzate a individuare reagenti più blandi dell'acido cloridrico per realizzare la carbonatazione indiretta con accettabili livelli di performance ma con impatto ambientale minimo.

1.5. CINETICA DEI PROCESSI DI CARBONATAZIONE

In tema di sequestro mineralogico gli aspetti concernenti la cinetica del processo sono di estrema importanza per il fatto che finora la lenta evoluzione delle reazioni è stato il principale fattore limitante per l'applicazione industriale della tecnologia (i costi di esercizio per unità di CO₂ sequestrata si riduce all'aumentare della velocità delle reazioni e quindi della capacità di trattamento degli impianti).

Le conoscenze acquisite attraverso la ricerca sperimentale indicano che le reazioni di carbonatazione dell'ossido o dell'idrossido di Ca sono abbastanza rapide e comportano tempi di permanenza medi nel reattore di alcuni minuti lavorando ad alte temperature e pressioni senza ovviamente superare la soglia oltre la quale avrebbe luogo la scissione del carbonato con remissione di CO₂. Le reazioni di carbonatazione dell'ossido di Mg sono molto più lente mentre quelle dell'idrossido di Mg sembrano sufficientemente veloci per applicazioni pratiche in impianto.

Occorre tuttavia considerare, come si è già segnalato, che in natura i minerali silicatici di Ca sono più difficilmente reperibili mentre quelli a base di Mg sono abbondanti e ben distribuiti geograficamente.

Pertanto sembra che le prospettive migliori possano essere attribuite alla carbonatazione di minerali silicatici a base di magnesio passando attraverso la loro conversione in idrossido che a una temperatura ottimale intorno a 375°C elimina l'acqua e viene contemporaneamente carbonatato dalla CO₂ iniettata nel reattore.

Oltre che attraverso incrementi di pressione e temperatura, la reazione può essere accelerata anche con l'uso di opportuni catalizzatori (enzimi, batteri) che consentirebbe di contenere l'impegno energetico connesso al riscaldamento e alla compressione.

1.6. ANALISI TECNICA ED ECONOMICA

Finora le sperimentazioni di carbonatazione minerale sono stati condotti in laboratorio o alla scala di piccolo impianto pilota. Pertanto non è ancora possibile formulare stime attendibili sui possibili risultati di un impianto industriale.

In particolare riesce ancora difficile quantificare il flusso dei materiali in entrata e in uscita dal sistema. E' possibile solo formulare previsioni di massima sulla base delle rese teoriche già citate.

Per quanto concerne il serpentino, l'ipotesi di una resa massica di 7,7 kg di roccia per kg di CO₂ sequestrata si avrebbe una corrispondente produzione di carbonato di magnesio pari a 1,9 kg insieme a 0,9 kg di silice. Valori dello stesso ordine di grandezza possono essere stimati per l'olivina e per la wollastonite. Si tratta quindi di quantità complessivamente rilevanti, considerati gli ingenti volumi di anidride carbonica in gioco, con conseguenti oneri di smaltimento qualora non fosse possibile una utilizzazione di tali prodotti.

Problemi ancora maggiori sono posti dall'approvvigionamento della materia prima minerale che comporterebbe l'apertura di una miniera per l'abbattimento della roccia, la frantumazione del "tout-venant" il trasporto, la comminazione fine e l'eventuale concentrazione per ottenere un materiale ottimale per l'alimentazione dell'impianto.

In alternativa al trasporto del minerale potrebbe essere preferibile l'opzione di trasportare l'anidride carbonica in condotta dalla centrale termoelettrica all'impianto di cattura/sequestro localizzato a bocca di miniera. Questa soluzione offrirebbe il vantaggio di ridurre il costo relativo al trasferimento all'impianto dei materiali interagenti e di disporre di un sito di stoccaggio per i prodotti solidi ottenuti (i vuoti minerari da riempire ripristinando la morfologia originaria).

Ancora più difficile da valutare sul piano dell'applicabilità industriale è l'ipotesi di iniettare la CO₂ direttamente all'interno di rocce contenenti i minerali suscettibili di carbonatazione. Per rendere praticabile questa opportunità le rocce candidate dovrebbero possedere un'elevata porosità comunicante, naturale o indotta attraverso l'uso dell'esplosivo, senza peraltro avere garanzia di successo per la presenza di altre variabili non controllabili.

Allo stato attuale di sviluppo delle ricerche, ancora agli stadi iniziali, sembra che i processi di sequestro mineralogico siano complessivamente più costosi rispetto alle altre tecniche (EOR, ECBM, ...) a causa della complessità del processo che comporta reazioni di conversione e consumi energetici.

D'altro canto la fattibilità economica potrebbe essere migliorata con il recupero del calore generato dalle reazioni esotermiche di carbonatazione e dalla possibilità di valorizzare nel mercato i sottoprodotti del processo (carbonati e silice).

L'analisi dei costi comporta la considerazione delle diverse fasi del processo complessivo compresa la cattura della CO₂ dai fumi di combustione la sua compressione e il trasporto all'impianto.

Non essendo disponibili riscontri a livello industriale, i costi del sequestro mineralogico possono essere stimati estrapolando opportunamente i dati deducibili da prove di laboratorio che, attraverso opportuna procedura di scale-up, porta a indicare in 70 Euro/t il costo unitario del sequestro della CO₂. Questo potrebbe tuttavia ridursi fino a 20-30 euro/t attraverso lo sviluppo ottimale del processo e il recupero dell'energia termica generata, obiettivo considerato realistico ma tutto da confermare.

Il confronto tra le diverse opzioni di cattura/sequestro è complicato dal fatto che le stime sono condotte con criteri non univoci che non considerano taluni aspetti, quale ad esempio quello dell'impatto ambientale il cui costo è peraltro difficile da valutare.

Un valutazione comparativa ottenuta riunendo stime di fonti diverse porta ad attribuire alle operazioni di sequestro della CO₂ (esclusa la cattura e il trasporto e l'approvvigionamento dei materiali) i costi seguenti:

- Processo basato sull'uso dell'acido acetico: 63 Euro/t (9 costi fissi e 54 variabili)
- Carbonatazione dell'MgO estratto con acido cloridrico: 30 Euro/t (233 secondo altra fonte)
- Processo con estrazione della base ad opera di sali fusi: 63 Euro/t (11 fissi e 52 variabili)
- Immagazzinamento in sotterraneo 1-2 Euro/t
- Immissione nelle profondità oceaniche: 1-15 Euro/t
- Cattura marina da parte di alghe: 6-12 Euro/t

Sul piano della fattibilità economica il sequestro mineralogico sembra quindi battuto dalle opzioni concorrenti anche se per queste occorre considerare le operazioni di cattura preliminare che potrebbero essere non strettamente necessarie nel caso del sequestro mineralogico. Dall'analisi risulta inoltre che i costi di esercizio del processo di sequestro sono largamente prevalenti su quelli di investimento.

Il costo dell'approvvigionamento delle materia prime per il sequestro mineralogico costituisce una voce relativamente piccola (3-5 Euro/t) mentre ben più elevato è il costo della cattura della CO₂ stimabile in circa 30 Euro/t .

1.7. CONSIDERAZIONI AMBIENTALI

Le ripercussioni ambientali originate dai processi di sequestro mineralogico della CO₂ riguardano principalmente l'approvvigionamento delle materia prime, i consumi energetici, lo smaltimento dei prodotti e sottoprodotti e, nel caso dei processi a umido, il trattamento delle acque di risulta.

L'impatto ambientale dell'attività estrattiva per la produzione dei materiali rocciosi suscettibili di carbonatazione è certamente considerevole anche per la dimensione rilevante delle operazioni (occorrono circa 23.000 t/giorno di roccia serpentinitica per servire una centrale da 500 MW che emette 10.000 t/giorno di anidride carbonica nell'ipotesi di sequestro totale).

A parziale bilanciamento degli effetti negativi, la coltivazione mineraria è di durata limitata, occupa una superficie di estensione relativamente ridotta e consente un buon recupero del sito di estrazione utilizzando il carbonato di risulta per il riempimento dei vuoti e il ripristino morfologico.

Per quanto concerne l'impegno energetico richiesto dal processo di sequestro che comporta evidenti conseguenze sull'ambiente, è da evidenziare che la gran parte del consumo è relativa alla

preparazione preliminare della materia prima minerale (soprattutto la macinazione) nonché per l'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione contenuta nei silicati idrati (serpentino, talco).

Altri consumi energetici riguardano la compressione della CO₂ e il recupero dell'acido cloridrico nel processo basato sull'uso di questo reagente.

Consumi energetici rilevanti si hanno anche in fase di cattura che dipendono dalla particolare tecnologia di combustione impiegata e dal recupero di calore in centrale.

Con riferimento agli effluenti un forte rischio ambientale è insito nel caso di processo di sequestro indiretto basato sull'uso dell'acido cloridrico parte del quale può essere disperso nell'ambiente a seguito di possibili incidenti o di piccole perdite continue.

I prodotti solidi della carbonatazione sono generalmente innocui e talora persino benefici per l'ambiente. I carbonati possono neutralizzare l'eventuale acidità dei suoli e delle acqua e spesso riducono la tendenza al rilascio di taluni contaminanti inorganici (metalli pesanti).

1.8. CARBONATAZIONE DI MATERIALI ARTIFICIALI

1.8.1. Carbonatazione del calcestruzzo

L'azione dell'anidride carbonica naturalmente presente nell'atmosfera, unita alla presenza di umidità, provoca il fenomeno della carbonatazione del calcestruzzo (figura 1.6.). Come noto, questo materiale è caratterizzato da un elevato valore di pH (alcalinità) che protegge i ferri di armatura dal rischio di un'eccessiva corrosione.

Nonostante questo, come accennato, il contatto con la CO₂ dell'aria e l'azione acida delle piogge provoca l'aggressione delle armature in acciaio che, ossidandosi, provocano l'aumento di volume dei ferri, causando l'espulsione dei copriferri.



Figura 1.6. Effetti della carbonatazione naturale di manufatti di calcestruzzo

La constatazione di questo fenomeno negativo per la conservazione delle strutture edilizie suggerisce la possibilità di utilizzare le macerie da demolizioni civili per l'obiettivo del sequestro dell'anidride carbonica.

L'interesse a considerare questa opportunità è legato alla grande disponibilità di tali materiali e dal fatto che comunque le macerie devono essere frantumate e trasportate per essere reimpiagate o

messe a dimora in discarica, alleggerendo pertanto il costo del sequestro di questi oneri da scaricare sul costo della demolizione.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per gli scarti dei cementifici

1.8.2. Carbonatazione delle ceneri di combustione

Ancora più interessante, in linea di principio, appare la possibilità di utilizzare le ceneri di combustione raccolte presso le centrali termoelettriche (figura 1.7.).

Tre sono i fattori che rendono proponibile l'uso di questo materiale.

Anzitutto la loro abbondanza, considerando che il contenuto di materie minerali dei normali carboni da vapore è intorno a 15% , raggiungendo il 50% nelle ligniti (brown coal) sottoposte a combustione diretta nelle centrali a bocca di miniera.

Nel 2010 si conferma la crescita boom della produzione di carbone che sale a livello mondiale a 6,5 miliardi di tonnellate (+8% rispetto al 2009), in crescita per l'ottavo anno consecutivo. Questo porta ad affermare che la quantità di ceneri disponibili può essere stimata in quasi 1 miliardo di tonnellate.



Figura 1.7. Aspetto tipico delle ceneri di combustione del carbone.

Un secondo aspetto favorevole riguarda la granulometria fine, estremamente importante ai fini della velocità di reazione senza dover spendere per la comminazione come nel caso di materiali da estrazione mineraria.

Infine non trascurabile è la disponibilità a costo zero delle ceneri presso la stessa centrale dove viene generata la CO_2 e dove verrebbe realizzato l'impianto di sequestro con il vantaggio di annullare il costo del trasporto e di avere disponibile calore di recupero.

Naturalmente è importante la composizione delle ceneri che dipende dalla natura delle materie minerali presenti nel carbone. Se la ganga è di tipo argilloso o scistoso (proveniente in genere dal tetto dello strato) la composizione delle ceneri sarà prevalentemente costituita da silicoalluminati di metalli vari, mentre nel caso di ganga carbonatica (proveniente in genere dagli intercalari del giacimento) potrà contenere ossido di Ca che tuttavia è soggetto a ricombinarsi con la stessa CO_2 ,

risquestrando quella emessa con la scissione termica del calcare, o a convertirsi in gesso per reazione con gli ossidi di zolfo presenti nei fumi.

In base alla loro natura, si individuano pertanto due tipologie di ceneri volanti:

- La **cenere volante silicea**: residuo della combustione di carboni bituminosi o dell'antracite. È costituita essenzialmente da SiO_2 e Al_2O_3 . Si presenta sotto forma di polvere finissima con attività pozzolanica.
- la **cenere volante calcica**: residuo della combustione della lignite e dei carboni sub-bituminosi quale il Sulcis.. Contiene essenzialmente allumina, silice e ossido di calcio reattivi. Si presenta sotto forma di polvere finissima con proprietà idrauliche (dovute alla presenza di calce) e pozzolaniche (dovute alla presenza di allumina e silice reattive).

Le ceneri volanti si presentano come una polvere di colore grigio costituita da particelle sferiche vetrose con diametro tra 1 e 100 μm e area superficiale specifica tra 3000 e 6000 cm^2/g

In considerazione di quanto sopra le sperimentazioni in laboratorio svolte a Cagliari nell'ambito del contratto ENEA sono state concentrate sulla valutazione delle potenzialità di sequestro per carbonatazione delle ceneri in un confronto relativo, a parità di condizioni sperimentali, con altri materiali di varia provenienza (una serpentinite proveniente dal Piemonte, un campione di talco della miniera di Orani, e una roccia verde brasiliana).

Per tutti questi campioni sono state costruite le isoterme di assorbimento a diverse pressioni della CO_2 allo stato gassoso quale base per una prima valutazione comparativa delle rispettive capacità di sequestro diretto a secco che sembra quella più idonea nel caso delle ceneri.

2. SPERIMENTAZIONI DI LABORATORIO

2.1. MATERIALI

Le prove sperimentali per la determinazione della capacità di assorbimento della CO_2 sono state realizzate su campioni di differenti materiali:

- Campione B: ceneri della centrale termoelettrica "Grazia Deledda";
- Campione C: marmo "Verde Alpi";
- Campione D: talco "Orani";
- Campione E: marmo "Verde Tropical Brasil".

Segue una parte descrittiva in cui vengono riportati i risultati della caratterizzazione analitica effettuata presso i laboratori del DIGITA.

2.1.2. Campione B: Ceneri “Grazia Deledda”

Il campione di partenza (Figura 2.1.) è stato prelevato presso la centrale termoelettrica “Grazia Deledda” di proprietà dell'ENEL sita in Portovesme (CI). Il materiale di partenza è costituito da misto di ceneri provenienti dall'impianto a letto fluido (circa l'85%) e ceneri provenienti dall'impianto tradizionale (circa il 15%) .



Figura 2.1. Campione di ceneri della centrale termoelettrica “Grazia Deledda” (Portovesme).

Anche in questo caso, parimenti al caso già illustrato nella parte A del rapporto concernente la capacità di adsorbimento del carbone Sulcis, si è proceduto alla riduzione delle dimensioni del materiale di partenza attraverso una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

Nella Tabella 2.1 sono riportati i risultati delle proximate analysis effettuate mediante LECO MAC 400 e delle ultimate analysis effettuate mediante LECO CHN-1000. Le misure di pH sono state effettuate sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2.

Tabella 2.1.: Risultati analisi Campione B.							
Analisi immediata				Analisi ultima			pH
Umidità [%]	Materie volatili [%]	Caneri [%]	Carbonio fisso [%]	C [%]	H [%]	N [%]	
5.45	17.95	76.60	0.00	3.87	1.280	0.070	12.2

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330. Il valore della massa volumica è risultato pari a 2,6384 g/cm³.

La caratterizzazione mineralogica è stata realizzata attraverso analisi dello spettro XRD ottenuto attraverso Diffrattometro Rigaku Geigerflex. Nella Figura 2.2. è riportata l'interpretazione dello spettro XRD per il Campione B.

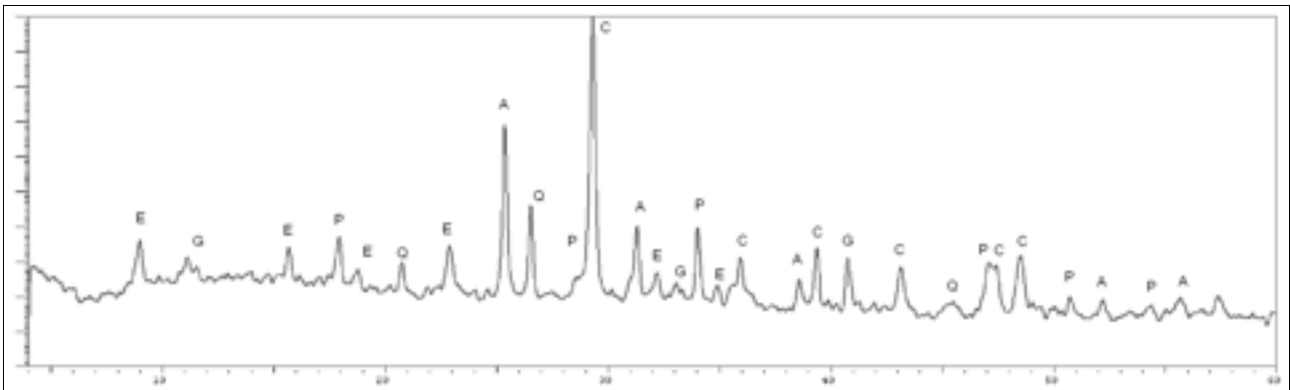


Figura 2.2.: Spettro XRD relativo al Campione B (“A” Anidrite, “C” Calcite, “E” Ettringite, “G” Gesso, “H” Ematite, “P” Portlandite, “Q” Quarzo).

L'analisi dello spettro ha consentito di individuare tra le fasi minerali presenti principalmente minerali di calcio (ossidi, idrossidi e solfati) e ferro.

Nella Tabella 2.2. sono riportati i risultati delle analisi chimiche realizzate attraverso ICP-OES.

Tabella 2.2.: Analisi elementare (IPC-OES)	
Elementi principali (contenuto di ossidi)	Elementi accessori
Al: 4.100 wt%	As: 0.00 mg/kg
Fe: 3.450 wt%	Be: 1.46 mg/kg
Mn: 0.049 wt%	Cd: 1.08 mg/kg
Mg: 1.874 wt%	Co: 8.94 mg/kg
Ca: 31.860 wt%	Cr: 43.43 mg/kg
K: 0.494 wt%	Cu: 20.27 mg/kg
Na: 0.918 wt%	Ni: 35.16 mg/kg
Ti: 0.215 wt%	Pb: 54.67 mg/kg
P: 0.110 wt%	Sb: 4.20 mg/kg
Ba: 1624.19 ppm	Se: 8.15 mg/kg
Si: 14.39 wt%	Sn: 3.95 mg/kg
	Tl: 0.00 mg/kg
	Zn: 129.50 mg/kg

2.1.3. Campione C: Marmo “Verde Alpi”

Il campione di partenza (Figura 2.3.) può essere identificato come “serpentinite”, ovvero una roccia ultrafemica (appartenente alla famiglia delle peridotiti) nella quale i minerali componenti la roccia madre (tra cui principalmente l'olivina, il pirosseno e gli anfiboli) si sono trasformati, per metasomatismo, in serpentino.



Figura 2.3. Campione di “Verde Alpi”.

La riduzione delle dimensioni del materiale di partenza è stata condotta attraverso una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

Nella Tabella 2.3. sono riportati i risultati delle ultime analisi effettuate mediante LECO CHN-1000, della misura dell'umidità e della misura del pH (effettuata sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2).

Tabella 2.3.: Risultati analisi Campione C.				
Analisi CHN			Umidità [%]	pH
C [%]	H [%]	N [%]		
0.540	0.934	0.020	1.10	9.10

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330. Il valore della massa volumica è risultato pari a 2.8600 g/cm^3 .

La caratterizzazione mineralogica è stata realizzata attraverso analisi dello spettro XRD ottenuto attraverso Diffrattometro Rigaku Geigerflex. Nella Figura 2.4.9 è riportato l'interpretazione dello spettro XRD per il Campione C.

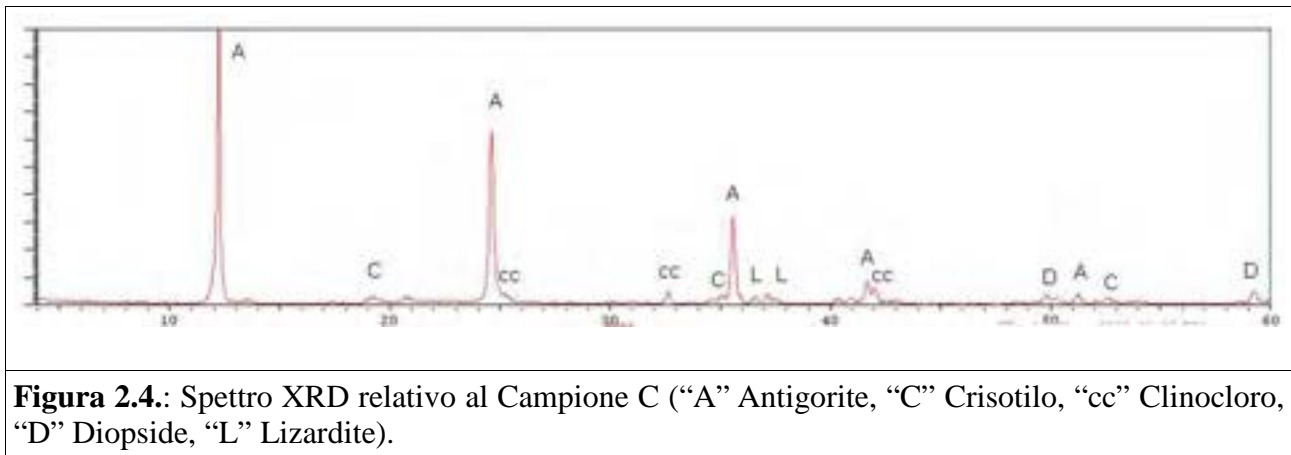


Figura 2.4.: Spettro XRD relativo al Campione C (“A” Antigorite, “C” Crisotilo, “cc” Clinocloro, “D” Diopside, “L” Lizardite).

L'analisi dello spettro ha consentito di individuare, tra le fasi minerali presenti, principalmente fillosilicati idrati di magnesio (famiglia del serpentino: crisotilo, lizardite e antigorite) particolarmente reattivi nei confronti della CO₂.

Nella Tabella 2.4. sono riportati i risultati delle analisi chimiche realizzate attraverso ICP-OES.

Tabella 2.4.: Analisi elementare (IPC-OES)	
Elementi principali (contenuto di ossidi)	Elementi accessori
Al: 0.780 wt%	As: 0.00 ppm
Fe: 8.220 wt%	Ag: 0.25 ppm
Mn: 0.110 wt%	Be: 0.00 ppm
Mg: 35.550 wt%	Cd: 4.45 ppm
Ca: 0.410 wt%	Co: 71.45 ppm
K: 0.010 wt%	Cr: 2472.31 ppm
Na: 0.000 wt%	Cu: 15.86 ppm
Ti: 0.020 wt%	Ni: 1503.01 ppm
P: 0.010 wt%	Pb: 0.00 ppm
Ba: 13.060 ppm	Sb: 18.04 ppm
Si: 42.290 wt%	Se: 0.00 ppm
	Tl: 0.68 ppm
	U: 16.07 ppm
	V: 27.21 ppm
	Zn: 59.41 ppm

2.1.4. Campione D: Talco “Orani”

Il campione di partenza (Figura 2.5.) è stato campionato presso la miniera di talco di Orani (NU). Dal punto di vista petrografico, il talco, è un fillosilicato di magnesio originato, prevalentemente, da processi di metamorfismo di rocce basiche.



Figura 2.5.: Campione di talco “Orani”.

La riduzione delle dimensioni del materiale di partenza è stata condotta attraverso una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

Nella Tabella 2.5. sono riportati i risultati delle ultime analisi effettuate mediante LECO CHN-1000, della misura dell'umidità e della misura del pH (effettuata sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2).

Tabella 2.5.: Risultati analisi Campione D.				
Analisi CHN			Umidità [%]	pH
C [%]	H [%]	N [%]		
0.040	0.296	0.000	1.05	9.00

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330. Il valore della massa volumica è risultato pari a 3.0000 g/cm^3 .

La caratterizzazione mineralogica è stata realizzata attraverso analisi dello spettro XRD ottenuto attraverso Diffrattometro Rigaku Geigerflex. Nella Figura 2.6. è riportato l'interpretazione dello spettro XRD per il Campione D.

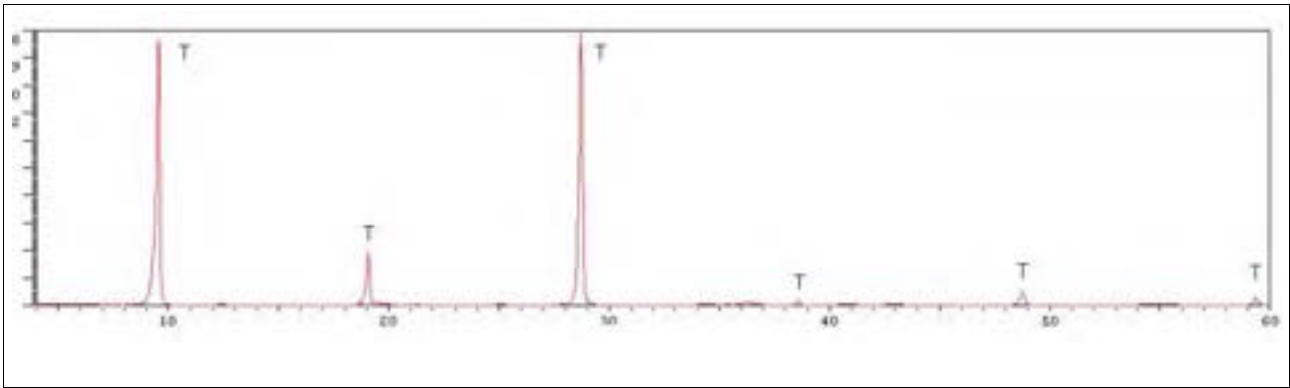


Figura 2.6.: Spettro XRD relativo al Campione D (“T” Talco).

L'analisi dello spettro ha consentito di sottolineare la composizione esclusiva di talco.

Nella Tabella 2.6. seguente sono riportati i risultati delle analisi chimiche realizzate attraverso ICP-OES.

Tabella 2.6.: Analisi elementare (IPC-OES)	
Elementi principali (contenuto di ossidi)	Elementi accessori
Al: 1.140 wt%	As: 0.00 ppm
Fe: 1.190 wt%	Ag: 0.00 ppm
Mn: 0.000 wt%	Be: 0.00 ppm
Mg: 31.500 wt%	Cd: 0.52 ppm
Ca: 0.110 wt%	Co: 2.14 ppm
K: 0.010 wt%	Cr: 7.93 ppm
Na: 0.000 wt%	Cu: 9.64 ppm
Ti: 0.040 wt%	Ni: 21.87 ppm
P: 0.050 wt%	Pb: 1.02 ppm
Ba: 0.000 ppm	Sb: 18.04 ppm
Si: 66.04 wt%	Se: 0.76 ppm
	Tl: 0.00 ppm
	U: 1.39 ppm
	V: 4.41 ppm
	Zn: 63.23 ppm

2.1.5.. Campione E: Marmo “Verde Tropical Brasil”

Il campione di partenza (Figura 2.7.) è stato selezionato prelevandolo dai residui di lavorazione di materiali lapidei.



Figura 2.7.: Campione di marmo “Verde Tropical Brasil”.

La riduzione delle dimensioni del materiale di partenza è stata condotta attraverso una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle, seguita da una fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

Nella Tabella 2.7. sono riportati i risultati dell’ultimate analysis effettuata mediante LECO CHN-1000, della misura dell’umidità e della misura del pH (effettuata sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2).

Tabella 2.7.: Risultati analisi Campione E.				
Analisi CHN			Umidità [%]	pH
C [%]	H [%]	N [%]		
6.875	0.312	0.000	1.10	9.60

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330. Il valore della massa volumica è risultato pari a $2,8600 \text{ g/cm}^3$.

La caratterizzazione mineralogica è stata realizzata attraverso analisi dello spettro XRD ottenuto attraverso Diffrattometro Rigaku Geigerflex. Nella Figura 2.8. è riportato l’interpretazione dello spettro XRD per il Campione E.

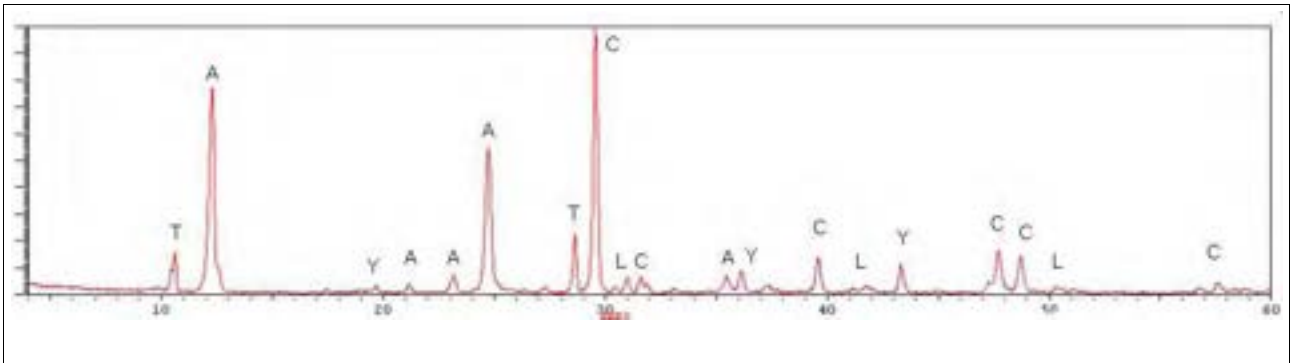


Figura 2.8.: Spettro XRD relativo al Campione E (“A” Antigorite, “C” Calcite, “L” Lizardite, “T” Cordierite, “Y” Crisotilo).

L'analisi dello spettro ha consentito di identificare la presenza abbondanti silicati di magnesio e di calcite.

Nella Tabella 2.8. seguente sono riportati i risultati delle analisi chimiche realizzate attraverso ICP-OES.

Tabella 2.8.: Analisi elementare (IPC-OES)	
Elementi principali (contenuto di ossidi)	Elementi accessori
Al: 0.510 wt%	As: 5.06 ppm
Fe: 3.940 wt%	Ag: 0.07 ppm
Mn: 0.110 wt%	Be: 0.20 ppm
Mg: 12.820 wt%	Cd: 1.60 ppm
Ca: 32.620 wt%	Co: 45.67 ppm
K: 0.020 wt%	Cr: 656.85 ppm
Na: 0.000 wt%	Cu: 30.62 ppm
Ti: 0.030 wt%	Ni: 1086.09 ppm
P: 0.020 wt%	Pb: 7.92 ppm
Ba: 13.610 ppm	Sb: 4.40 ppm
Si: 19.83 wt%	Se: 0.00 ppm
	Tl: 0.49 ppm
	U: 8.52 ppm
	V: 8.59 ppm
	Zn: 145.78 ppm

2.2. METODI

Le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ da parte dei materiali descritti nel capitolo precedente, sono state condotte per via volumetrica mediante uno strumento progettato e costruito all'interno dei laboratori del DIGITA.

L'adsorbimento è un processo chimico-fisico complesso. Il termine implica la condensazione di gas su superfici libere, mentre per designare la penetrazione di molecole di gas nella massa solida si preferisce usare il termine assorbimento (sinonimo di imbibizione).

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra adsorbato e adsorbente, l'adsorbimento può essere definito:

- **di tipo chimico** in cui l'adsorbato è connesso alla superficie solida con un legame chimico diretto, con un'energia dello stesso ordine di grandezza del calore di razione (15-100 kcal/mol);
- **di tipo fisico** in cui agiscono forze di Van der Waals ed elettrostatiche e, pertanto, il legame che si instaura è reversibile. Il processo è esotermico e l'energia coinvolta possiede un ordine di grandezza minore (2-10 kcal/mol). E' verosimile che l'adsorbimento sia monostrato a bassa pressione e diventi multistrato a pressioni elevate.

La capacità di adsorbimento di un materiale è funzione di diversi parametri operativi tra cui, principalmente, pressione e temperatura. Per questo motivo le prove di laboratorio sono state condotte a 30°C e 40°C ed in un range di pressioni comprese tra 1 bar e 20 bar.

2.2.1. Apparato Sperimentale

Lo strumento (schematicamente rappresentato nella Figura 2.9.), è stato interamente costruito e assemblato all'interno del DIGITA ed è costituito dai seguenti componenti:

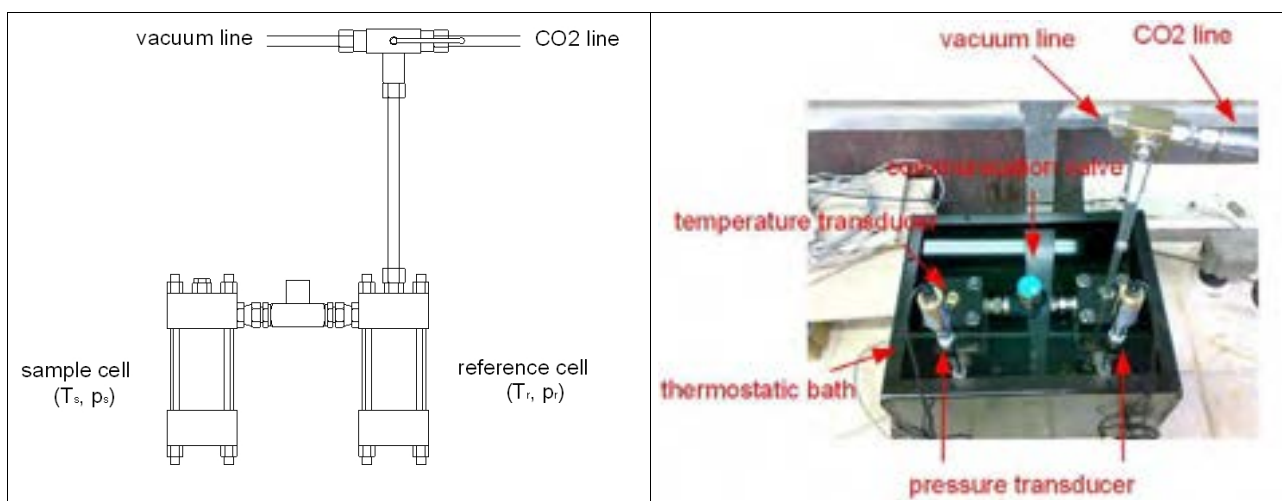


Figura 2.9.: Schema dello strumento per l'esecuzione delle prove di assorbimento della CO₂.

- una Reference cell (con funzione di serbatoio primario per la CO₂ e di riferimento per il monitoraggio delle condizioni termobariche del gas) ed una Sample cell (nella quale viene inserito il campione macinato), realizzate interamente in acciaio INOX e dotate di un sistema di chiusura a tenuta stagna fino a 250 bar;
- una valvola di comunicazione a tenuta tra le due celle;

- un sistema idraulico di collegamento tra la Reference cell e la linea di alimentazione della CO₂;
- una valvola di collegamento della linea di alimentazione per l'approvvigionamento della CO₂;
- un riduttore di pressione in grado di lavorare nel range di pressioni [0 Bar, 250 Bar] collegato al serbatoi di approvvigionamento della CO₂;
- un serbatoio per l'approvvigionamento della CO₂;
- una linea di depressurizzazione, collegata ad una pompa a vuoto per la rimozione dell'aria atmosferica prima dell'inizio di ciascuna prova sperimentale;
- un bagno termostatico finalizzato a mantenere la temperatura costante all'interno delle celle durante l'esecuzione della sperimentazione;
- due sonde PT-100 per la misura della temperatura, con precisione di 0.1 °C;
- due trasduttori PS-100-100 per la misura della pressione all'interno delle celle, con precisione 0.1 Bar;
- una scheda di acquisizione dati collegata ad un PC, per la registrazione real-time dei dati provenienti dai differenti sensori di pressione e temperatura.

2.2.2. Procedura Operativa

Le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ da parte dei materiali descritti nel capitolo precedente sono state condotte attraverso un protocollo sperimentale articolato secondo le differenti fasi (Ciccu R., et al., 2011):

1. a partire da ciascun campione macinato sotto 0,212 mm e tenuto preventivamente per 36 ore in stufa a 45°C, per ciascuna prova sperimentale, vengono preparati, attraverso una procedura di campionatura, due provini identici di circa 50g di materiale;
2. mentre uno dei due campioni viene inserito all'interno della Sample cell dello strumento, l'altro viene conservato in un contenitore sigillato in modo da non entrare in contatto con la CO₂ atmosferica;
3. lo strumento viene collocato all'interno del bagno termostatico e si procede alla regolazione della temperatura attraverso l'utilizzo di un apposito termostato;
4. l'aria atmosferica presente all'interno dello strumento viene eliminata attraverso la linea collegata alla pompa a vuoto;
5. la Reference cell viene caricata con la CO₂ necessaria per l'esecuzione dello step di assorbimento;
6. dopo 5 minuti necessari al gas presente all'interno della Reference cell per raggiungere uno stato di equilibrio termobarico con l'ambiente esterno, viene aperta la valvola di comunicazione con la Sample cell in modo da consentire la migrazione del gas tra le due celle;
7. al raggiungimento dell'equilibrio tra le pressioni delle due celle, la valvola di comunicazione viene chiusa e si procede alla registrazione del decadimento della pressione all'interno della Sample cell fino al termine della prova: tale limite viene individuato nel momento in cui la pressione non decresce per più di 30 minuti consecutivi (indice convenzionale del terminato adsorbimento);
8. gli step operativi 5. 6. e 7. vengono ripetuti fino alla realizzazione degli step desiderati (si veda lo schema riportato in Figura 2.10.);

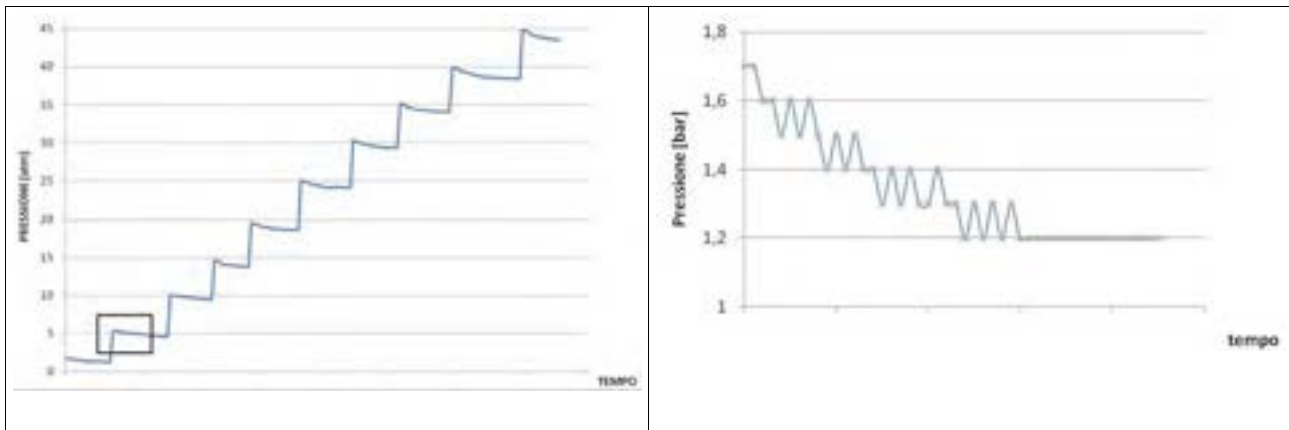


Figura 2.10: Rappresentazione schematica dello procedura volumetrica applicata per la valutazione della capacità di assorbimento della CO₂.

9. al termine di ciascuna prova il campione di riferimento ed il campione trattato vengono sottoposti a misurazione del pH (effettuata sul leaching test realizzato come descritto dalla norma EN 12457-2) e determinazione del contenuto di carbonio (misurato attraverso l'analisi con il CHN);
10. l'interpretazione matematica dei dati raccolti durante la procedura operativa viene effettuata attraverso l'equazione di Soave-Redlich-Kwong valida per i gas reali in condizioni critiche:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \alpha}{V(V+b)}$$

dove:

- P è la pressione;
- T è la temperatura assoluti;
- R è la costante universale dei gas;
- V è il volume molare;
- a e b sono dei parametri che caratteristici del gas considerato che dipendono dalla pressione e dalla temperatura critica;
- α viene definito "acentric factor".

3. RISULTATI

Nel presente capitolo vengono presentati i risultati sulla capacità di assorbimento della CO₂ ottenuti attraverso l'apparato sperimentale e la procedura operative presentati nel capitolo precedente. Le prove di assorbimento sono state condotte in due differenti condizioni di temperatura (30°C e 40°C) nel range di pressioni comprese tra 1 bar e 20 bar secondo i seguenti 7 step: 1 bar, 2.5 bar, 5 bar, 7.5 bar, 10 bar, 15 bar, 20 bar.

3.1. Capacità di assorbimento CAMPIONE B

Il meccanismo di assorbimento della CO₂ da parte delle ceneri è prevalentemente di tipo chimico cioè, in questo caso, la quasi totalità del gas assorbito reagisce chimicamente con gli ossidi e gli idrossidi (in particolare con la “portlandite” presente) dando luogo alla formazione di carbonati stabili.

Le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ sono state realizzate in un range di pressioni e temperature ritenute raggiungibili in un ipotetico impianto senza esborsi economici ed energetici troppo onerosi. I risultati della sperimentazione sono riportati in Figura 3.1..

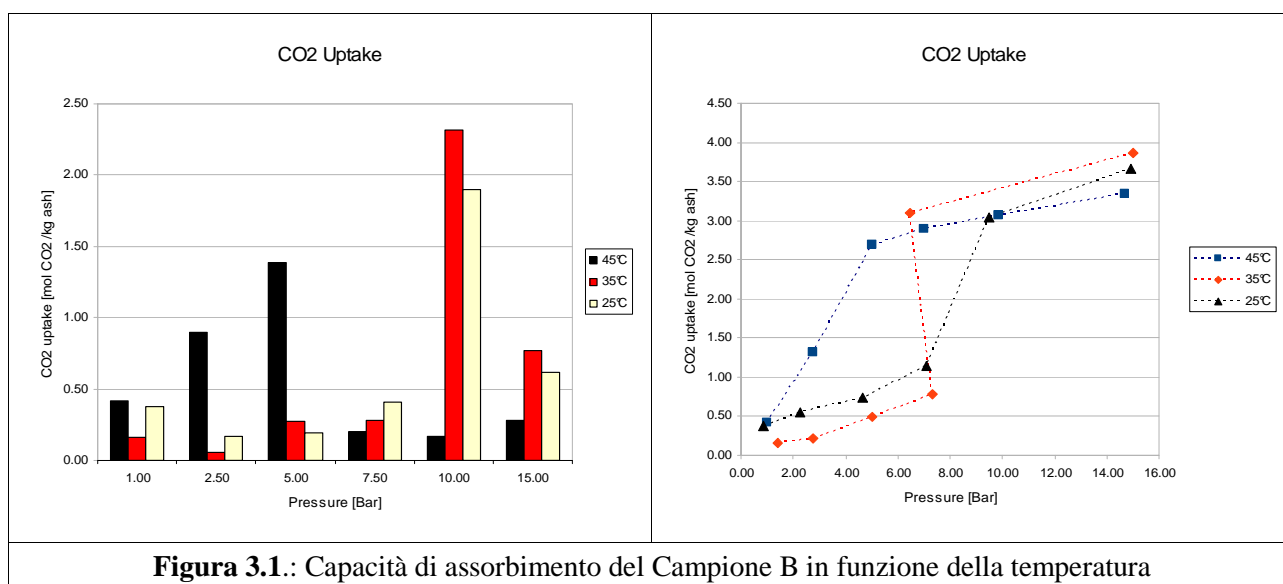


Figura 3.1.: Capacità di assorbimento del Campione B in funzione della temperatura

L'analisi dei dati di laboratorio delle isoterme di assorbimento della CO₂, nelle differenti condizioni sperimentali (Pressione e Temperatura) consente di sottolineare come:

- la capacità di assorbimento della CO₂ è fortemente influenzata dalla temperatura: l'effetto del calore determina una marcata riduzione del potere di assorbimento ad alte pressioni, mentre risulta essere più moderata a basse pressioni;
- le condizioni più favorevoli per l'assorbimento risultano verificarsi tra i 5 ed i 10 bar.

Nelle Tabella 3.1. viene riportato il confronto tra i valori della ultimate analysis, misurata mediante LECO CHN-1000, dei campioni di ceneri “Grazia Deledda” trattati e non-trattati con la CO₂. (Ciccu R., et al., 2011)

	as-such	25°C	35°C	45°C
Assorbimento CO ₂	- -	3.66 mol/kg 161.1 g/kg	3.86 mol/kg 169.9 g/kg	3.35 mol/kg 147.4 g/kg
Ultimate Analysis				
C	3.87 %	5.86 %	5.89 %	5.55 %
H	1.28 %	0.74 %	0.70 %	0.65 %
pH	12.2	7.7	7.6	7.8

Il confronto riportato nella Tabella 3.1. consente di evidenziare quanto segue:

- le condizioni più favorevoli per l'assorbimento si verificano intorno ai 35°C;
- la riduzione del valore della concentrazione dell'idrogeno mostra una riduzione dell'umidità del materiale dovuta al processo di carbonatazione;
- il trattamento con la CO₂ riduce drasticamente il valore del pH delle ceneri della centrale "Grazia Deledda".

L'effetto della riduzione del pH determina nelle ceneri "Grazia Deledda" delle evidenti variazioni nella mobilità degli ioni metallici. Nella Tabella 3.2. è riportato il confronto tra le analisi dei test di cessione (EN 12457-2) condotti sulle ceneri trattate e non-trattate.

Tabella 3.2.: Confronto risultati analisi test di cessione EN 12457-2.

	Concentrazione [mg/kg]	Concentrazione [mg/kg]	Concentrazione [mg/kg]	Concentrazione [mg/kg]
Elemento	tal quale	25°C	35°C	45°C
As	< 4.00	< 4.00	< 4.00	< 4.00
Ba	16.60	11.80	11.60	7.80
Cd	< 0.40	< 0.40	< 0.40	< 0.40
Cr	1.00	0.60	0.80	0.40
Cu	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00
Mo	33.80	34.80	53.20	53.00
Ni	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00
Pb	4.80	< 4.00	< 4.00	< 4.00
Sb	< 1.00	< 1.00	1.20	1.20
Se	9.40	8.40	8.40	7.00
Zn	< 1.00	< 1.00	< 1.00	< 1.00
Cl ⁻	869.4 mg/l	866.9 mg/l	871.5 mg/l	875.1 mg/l
SO ₄ ²⁻	1798.1 mg/l	1781.5 mg/l	1811.3 mg/l	1801.1 mg/l

Le analisi riportate in tabella evidenziano che il trattamento delle ceneri "Grazia Deledda" con CO₂ riduce fortemente il rilascio di Ba, Cr, Pb e Se ma aumenta il rilascio di Mo, Sb, Cloruri and Solfati (Ciccu R., et al., 2011).

Le analisi preliminari compiute ed in questa sede riportate indicano che il trattamento delle ceneri “Grazia Deledda” con la CO₂ può giocare un ruolo fondamentale sia come soluzione per immagazzinare grossi quantitativi di CO₂ che nel processo di inertizzazione di un rifiuto pericoloso.

3.2. Capacità di assorbimento CAMPIONE C

Il meccanismo di assorbimento della CO₂ da parte delle rocce basiche ed ultrabasiche è prevalentemente di tipo chimico. In questo caso, la quasi totalità del gas assorbito reagisce chimicamente con i silicati idrati di magnesio (Crisotilo, Antigorite e Lizardite) formando dei carbonati stabili.

In questo caso le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ sono state realizzate in un range di pressioni e temperature raggiungibili senza eccessivi esborsi economici ed energetici. I risultati della sperimentazione sono riportati in Figura 3.2..

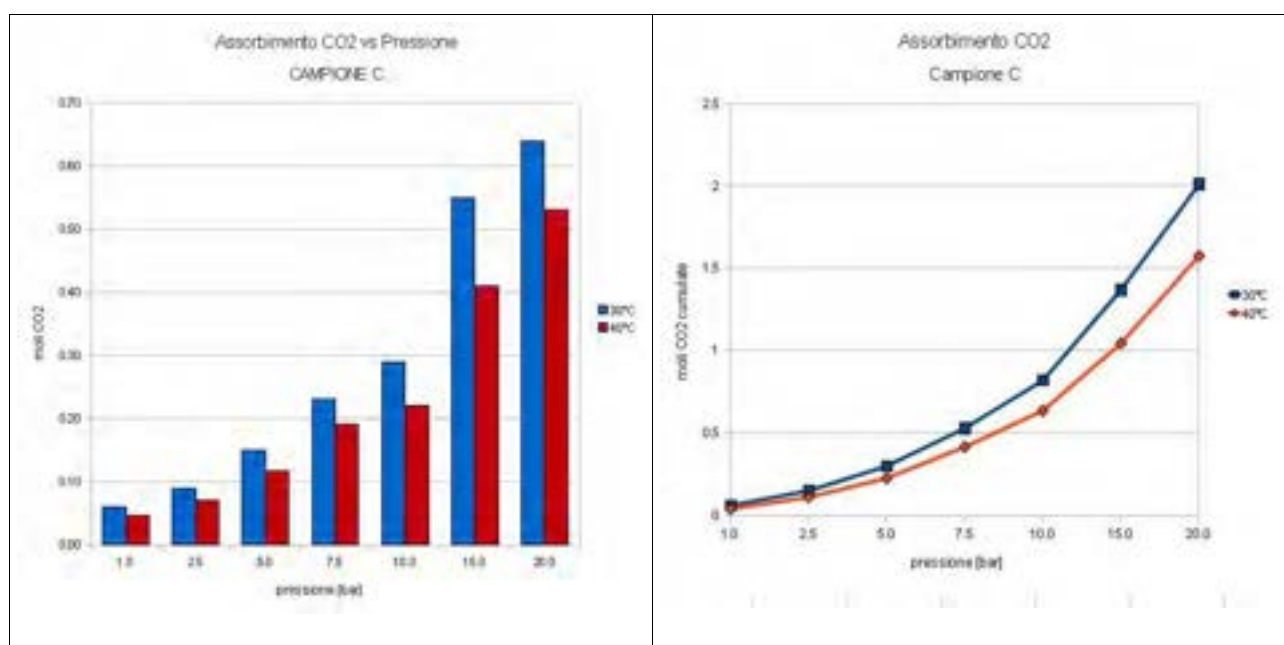


Figura 3.2. Capacità di assorbimento del Campione C in funzione della temperatura.

Nelle Tabella 3.3. viene riportato il confronto tra i valori della ultimate analysis, misurata mediante LECO CHN-1000, e del pH dei campioni di “Verde Alpi”.

Tabella 3.3.: Risultati analisi Campione C.

	C [%]	H [%]	N [%]	pH
Campione “C” tal quale	0.540	0.934	0.020	9.10
Campione “C” 30°C	0.558	0.891	-	8.54
Campione “C” 40°C	0.543	0.875	-	8.68

3.3. Capacità di assorbimento CAMPIONE D

Il meccanismo di assorbimento della CO₂ da parte del talco è prevalentemente di tipo chimico: la quasi totalità del gas assorbito reagisce chimicamente con il talco formando dei minerali carbonatici stabili.

In questo caso le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ sono state realizzate in un range di pressioni e temperature raggiungibili senza eccessivi esborsi economici ed energetici. I risultati della sperimentazione sono riportati in Figura 3.3.

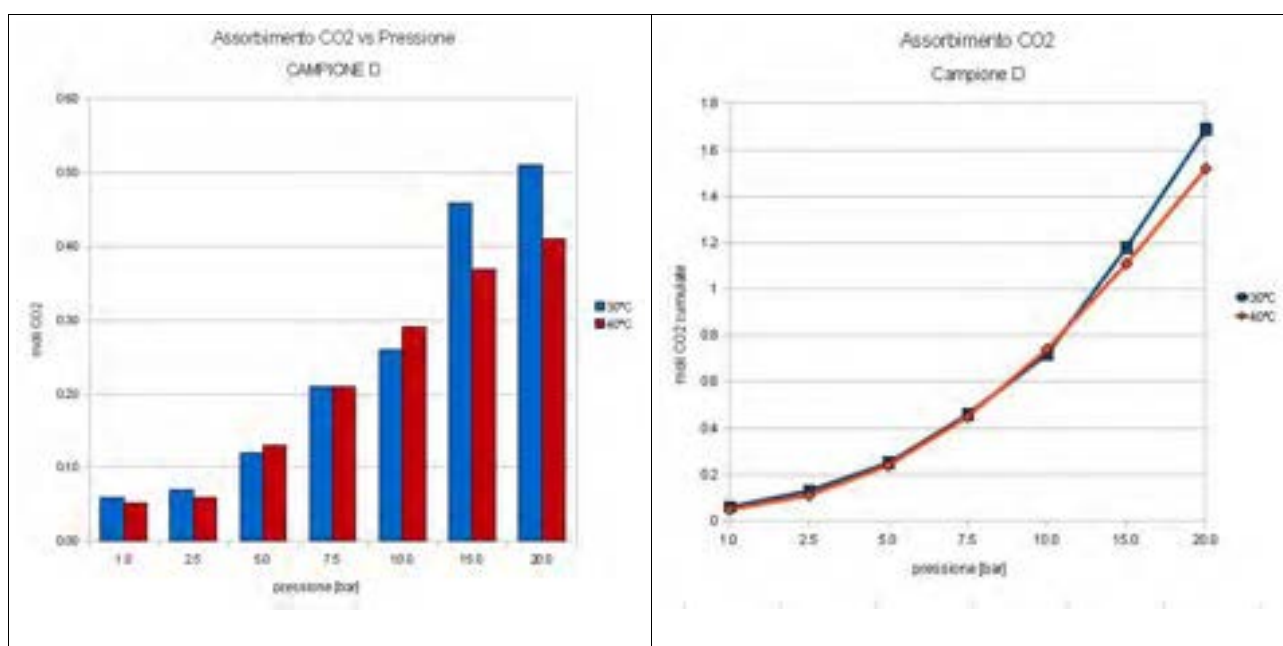


Figura 3.3.: Capacità di assorbimento del Campione D in funzione della temperatura.

Nelle Tabella 3.4. viene riportato il confronto tra i valori della ultimate analysis, misurata mediante LECO CHN-1000, e del pH dei campioni di talco “Orani”.

Tabella 3.4.: Risultati analisi Campione D.

	C [%]	H [%]	N [%]	pH
Campione “D” tal quale	0.040	0.296	0.000	9.00
Campione “D” 30°C	0.053	0.356	-	8.52
Campione “D” 40°C	0.049	0.301	-	8.61

3.4. Capacità di assorbimento CAMPIONE E

Il meccanismo di assorbimento della CO₂ da parte delle rocce basiche ed ultrabasiche è, come già evidenziato per nel paragrafo 3.3, prevalentemente di tipo chimico. Anche in questo caso, la quasi

totalità del gas assorbito reagisce chimicamente con i silicati idrati di magnesio (Crisotilo, Antigorite e Lizardite) formando dei carbonati stabili.

In questo caso le prove per la determinazione della capacità di assorbimento della CO₂ sono state realizzate in un range di pressioni e temperature raggiungibili senza eccessivi esborsi economici ed energetici. I risultati della sperimentazione sono riportati in Figura 3.4.

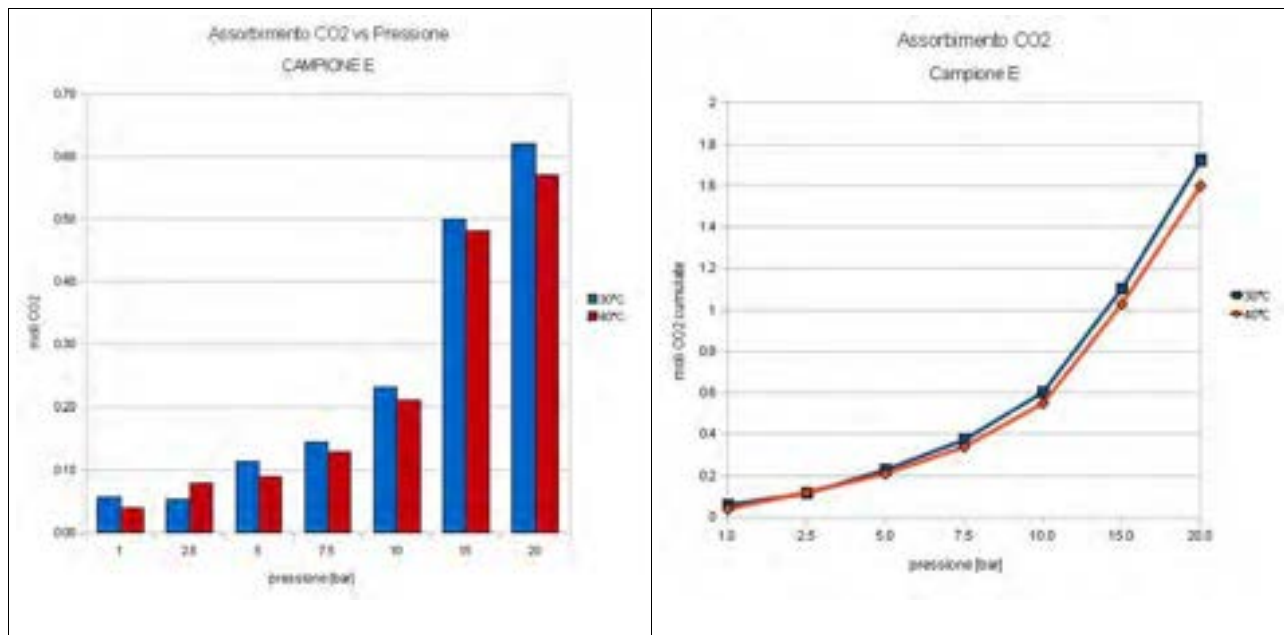


Figura 3.4.: Capacità di assorbimento del Campione E in funzione della temperatura.

Nelle Tabella 3.5. viene riportato il confronto tra i valori della ultimate analysis, misurata mediante LECO CHN-1000, e del pH dei campioni di “Verde Tropical Brasil”.

Tabella 3.5.: Risultati analisi Campione E.

	C [%]	H [%]	N [%]	pH
Campione “E” tal quale	6.875	0.312	0.000	9.60
Campione “E” 30°C	7.050	0.363	-	9.17
Campione “E” 40°C	7.000	0.354	-	9.25

4. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Il confronto tra i risultati di sequestro messi in evidenza dalle isoterme di adsorbimento conferma l'interesse a concentrare l'attenzione sulle ceneri di combustione quale agente di sequestro per i motivi già evidenziati che sotto si richiamano. .

Anzitutto la loro abbondanza, considerando che il contenuto di materie minerali dei normali carboni da vapore è intorno a 15% , e può raggiungere il 50% nelle ligniti (brown coal) sottoposte a combustione diretta nelle centrali a bocca di miniera.

Un secondo aspetto favorevole riguarda la granulometria fine, estremamente importante ai fini della velocità di reazione senza dover spendere per la comminazione come nel caso di materiali da estrazione mineraria.

Infine non trascurabile è la disponibilità delle ceneri presso la stessa centrale dove viene generata la CO₂ e dove verrebbe realizzato l'impianto di sequestro con il vantaggio di annullare il costo del trasporto e di avere disponibile calore di recupero.

La risposta sperimentale sull'idoneità di ceneri a composizione mista tipiche delle centrali termoelettriche che utilizzano carboni di varia provenienza appare positiva.

Naturalmente occorre eseguire ulteriori e più approfondite ricerche per verificare le reali prospettive di applicazione industriale con processi di carbonatazione diretta a secco ma anche in presenza di acqua con o senza aggiunta di additivi o agenti acceleranti.

A quest'ultimo proposito merita una particolare citazione la ricerca volta a massimizzare la velocità di carbonatazione con l'uso di agenti biologici (batteri)

PARTE C

ANALISI DI FATTIBILITA' DI UN IMPIANTO CO₂-ECBM NEL BACINO CARBONIFERO DEL SULCIS MEDIANTE L'UTILIZZO DI UN SISTEMA GIS-DSS

La parte C del presente rapporto è concentrata sull'applicazione del criterio decisionale proposto nell'ambito della precedente attività di collaborazione con ENEA ai fini della scelta del sito più idoneo per la realizzazione del progetto ECBM da parte della Carbosulcis.

Le indicazioni formulate sulla base delle insufficienti informazioni disponibili potranno essere migliorate in termini di affidabilità utilizzando i nuovi dati derivanti dalla campagna di indagini in corso per la definizione delle caratteristiche degli strati profondi del bacino carbonifero.

1. ASPETTI GENERALI DEI SISTEMI GIS-DSS

L'individuazione di siti potenzialmente idonei per la realizzazione di un sistema ECBM all'interno dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis, ha richiesto l'elaborazione di una Carta di Fattibilità.

Il percorso realizzativo che ha condotto a questo tipo di valutazione può essere schematizzato nei seguenti punti:

- raccolta della cartografia di base disponibile in formato digitale;
- digitalizzazione della cartografia non disponibile in formato digitale;
- studio di una scala di valutazione per l'assegnazione dei diversi livelli di "idoneità" delle celle territoriali elementari;
- definizione del vettore dei pesi sull'influenza dei diversi tematismi sul processo decisionale attraverso l'algoritmo AHP (*Analytic Hierarchy Process*);
- processing dei dati per l'elaborazione della "Carta di Fattibilità" mediante un algoritmo di Weighted Overlay Mapping.

1.1. Reperimento della cartografia di base

Nell'ambito della realizzazione della Carta di Fattibilità, il processo di valutazione dei singoli aspetti tematici presi in considerazione si incentrano principalmente su quattro aspetti fondamentali:

- Caratteristiche del letto di carbone;
- Caratteristiche delle formazioni incassanti;
- Vincoli di natura ambientale;
- Vincoli di natura antropica e paesaggistica.

Al fine di consentire una valutazione finale efficace, il territorio del Bacino è stato suddiviso in un GRID di celle territoriali di base, di dimensioni 10m * 10m congruenti con la scala della cartografia utilizzata per la realizzazione del processo valutativo.

Nel tentativo di eseguire una corretta valutazione, sulla base delle esperienze compiute da un precedente lavoro di ricerca realizzato presso il DIGITA dell'Università degli Studi di Cagliari (Ciccu R., et al., 2010) il criterio di classificazione dell'idoneità delle celle territoriali è stato il seguente tabella 1:

Tabella 1.1. Corrispondenza tra i livelli qualitativi e i valori numerici da assegnare ai diversi parametri influenti nella scelta del sito più idoneo per il progetto ECBM-Sulcis

Classe di Idoneità	Valore Assegnato
Totalmente Insufficiente	1
Insufficiente	2
Sufficiente	3
Buona	4
Ottima	5

1.2. Caratteristiche degli strati di carbone (Figure 1.1 e 1.2)

Le informazioni principalmente considerate sono:

- Profondità del letto del giacimento. Questo parametro di valutazione esercita un'influenza molto importante sull'idoneità della cella territoriale perché influisce fortemente sulle condizioni di pressione e di temperatura e, dunque, sulla capacità di stoccaggio della CO₂ all'interno del *reservoir*.
- Potenza del giacimento. Questo parametro è di rilevante importanza poiché maggiore è il suo valore, più grande risulta essere il volume "utile" in grado di imprigionare elevati quantitativi di l'anidride carbonica.

Le informazioni sul modello 3D del "Produttivo" sono state desunte da alcuni studi precedenti realizzato all'interno del DIGITA dell'Università degli Studi di Cagliari

A partire da questi dati, si è proceduto alla creazione di *shapefiles* e, successivamente rasters di valutazione, ottenuti attraverso una riclassificazione dei dati disponibili per le classi di valutazione precedentemente discusse (tabella 1.1).

Poiché però le informazioni disponibili erano relative ad un'area limitata del bacino, nel tentativo di ottenere una valutazione quanto più precisa e congruente anche nel restante settore privo di dati, è stato applicato all'interno dell'ambiente GIS un processo di estrapolazione lineare, con il quale si è ottenuta la Carta della Profondità e la Carta della Potenza del Produttivo all'interno dell'intero campo in studio.

Nella tabella 1.2. vengono riportati i valori di idoneità assegnati in funzione della profondità del Produttivo alle celle territoriali elementari.

Tabella 1.2. Attribuzione del valore di importanza della profondità degli strati di carbone

Profondità (m)	Valore Assegnato
0 - -25	1
-25 - -100	2
-100 - -200	3
-200 - -400	4
-400 - -800	5

Nella tabella 1.3 vengono riportati i valori di idoneità assegnati in funzione della potenza del Produttivo alle celle territoriali elementari.

Tabella 1.3. Attribuzione del valore di importanza della potenza del “produttivo”.

Potenza (m)	Valore Assegnato
0-25	1
25-50	2
50-100	3
100-150	4
>150	5

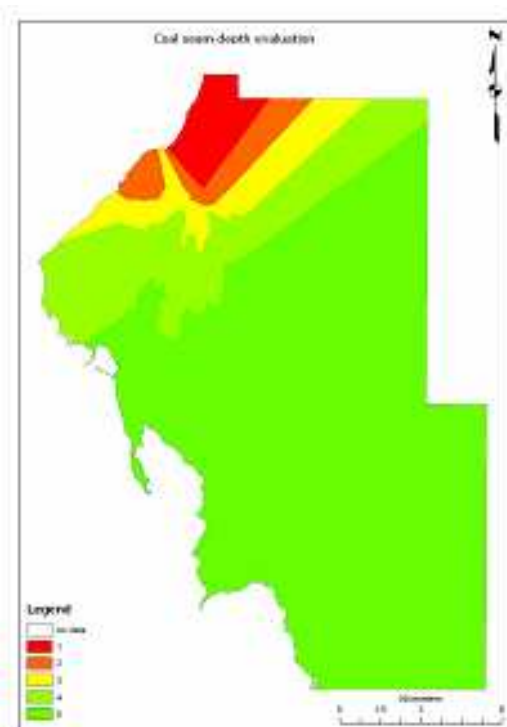


Figura 1.1.. Aree di isovalore della profondità del letto degli strati di carbone

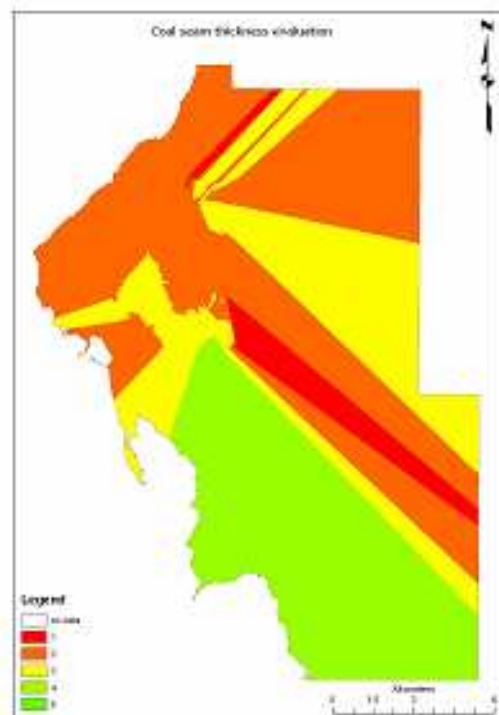


Figura 1.2. Aree di isovalore della potenza degli strati di carbone

1.3. Carta dell'Isotenoire di zolfo (Figura 1.3)

Il contenuto di zolfo all'interno del carbone potrebbe contribuire negativamente all'adsorbimento della CO₂. Questo aspetto è stato preso in considerazione sulla base del fatto che, all'aumentare del contenuto di zolfo diminuisce quello di carbonio, chimicamente più affine alla anidride carbonica.

Le necessarie informazioni sono reperite in uno studio effettuato nella zona mineraria di Seruci e Nuraxi Figus (Agus M., et al.,1989). I dati utilizzati provengono da una campionatura mineraria eseguita, per ovvi scopi industriali, all'interno del settore centro-settentrionale del bacino. Sulla base dei dati rilevati, la concentrazione di zolfo totale (organico e minerale) si distribuisce con valori che oscillano tra il 5.5% e l'8.0 %.

Poiché però le informazioni disponibili erano relative ad un'area ristretta del bacino, nel tentativo di ottenere una valutazione quanto più precisa e congruente anche nel restante settore privo di dati, è stato applicato all'interno dell'ambiente GIS un processo di interpolazione (attraverso l'algoritmo di *global polynomial interpolation*), con la quale si è ottenuta la Carta della distribuzione dello Zolfo all'interno dell'intero campo in studio.

La valutazione delle concentrazioni di zolfo è mostrata in tabella 1.4:

Tabella 1.4. Attribuzione del valore di importanza della profondità degli strati di carbone

Tenore di Zolfo	Valore Assegnato
$\geq 7\%$	1
$6\% \geq \text{tenore} < 7\%$	3
$< 6\%$	5

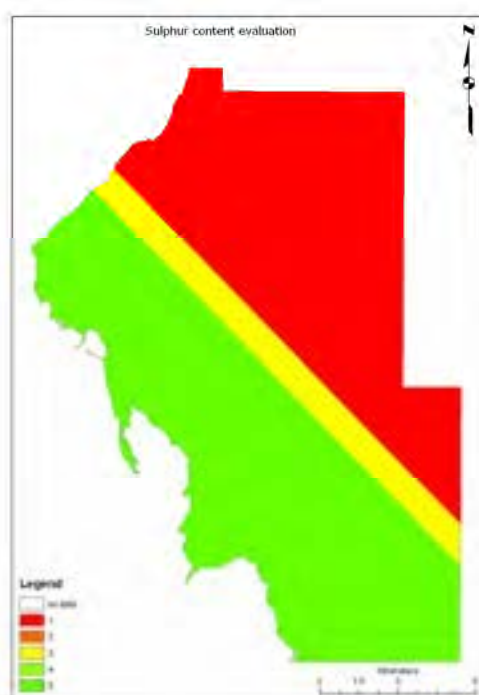


Figura 1.3. Carta delle aree con uguale valore del tenore di zolfo.

1.4. Carta del campo tettonico (Figura 1.4).

La presenza di faglie è un aspetto da prendere fortemente in considerazione per valutare la prefattibilità di un progetto di iniezione nel sottosuolo della CO₂). Infatti, la possibilità di poter realizzare un impianto ECBM è strettamente legato alla presenza di faglie e/o discontinuità tettoniche che rappresentano una potenziale via di fuga preferenziale per i gas dal giacimento verso la superficie.

Nella valutazione sono stati considerati diversi criteri (tabella 1.5.):

- con l'obiettivo di definire delle aree sufficientemente sicure per gli scopi del progetto sono state create mediante processo di *buffering*, tre zone di influenza, poste rispettivamente a 50m, 100m, 200m dalla linea di faglia. A ciascuna fascia è stato attribuito un crescente grado di idoneità;
- le distanze superiori ai 200m dalla linea di faglia sono state considerate come condizione ottimale

Tabella 1.5. Attribuzione del valore di importanza della situazione strutturale (presenza di faglie)

Distanza dalla faglia (m)	Valore Assegnato
50	1
100	2
200	3
> 200	5



Figura 1.4. Aree di isovalore della vicinanza alle faglie principali

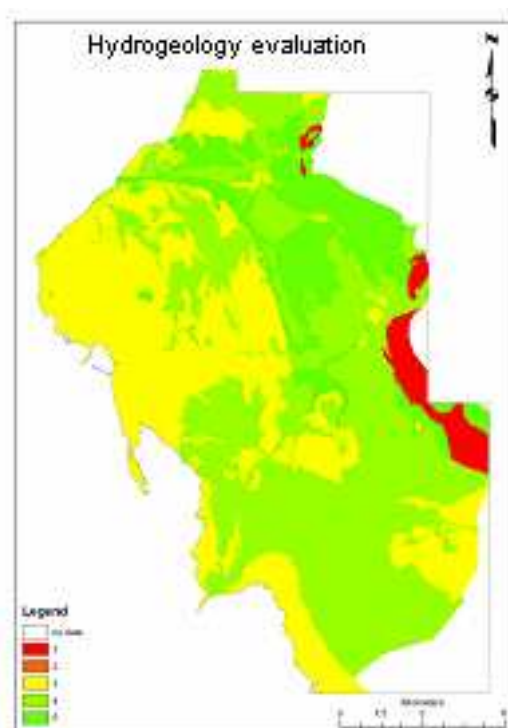


Figura 1.5. Aree di isovalore del parametro idrogeologico

1.5. Carta idrogeologica (Figura 1.5)

Le informazioni idrogeologiche necessarie sono state desunte dalla Carta Idrogeologica del bacino Carbonifero del Sulcis (Carbosulcis, 1990) in scala 1:25000. La carta è stata sottoposta a processo georeferenziazione e digitalizzazione in formato *shapefile*.

- L'idrogeologia dell'area in esame ha consentito di ottenere informazioni relative alla permeabilità delle diverse formazioni presenti. Esso è un parametro che potrebbe negativamente influire sulla capacità di stoccaggio della CO₂. Infatti, laddove il Produttivo risulta essere circondato da formazioni ad alto grado di permeabilità, si producono pericolose condizioni che favorirebbero la pericolosa migrazione incontrollata dei gas verso la superficie e/o verso le formazioni circostanti (eventuale contaminazione degli acquiferi presenti)

L'attribuzione dei valori di valutazione è stata assegnata in funzione delle cinque classi proposte dalla carta idrogeologica precedentemente descritta :

- Impermeabile
- Scarsa permeabilità
- Permeabilità Media
- Permeabilità Alta

I principali sistemi idrogeologici sono stati valutati come riportato in tabella 1.6.

Tabella 1.6. Attribuzione del valore di importanza della situazione idrogeologica (permeabilità delle formazioni sovrastanti il giacimento carbonifero)

Permeabilità	Valore Assegnato
Alta	1
Media	3
Scarsa	4
Impermeabile	5

1.6. Carta geologica (Figura 1.6)

La carta geologica relativa al bacino del Sulcis individua 4 principali classi litologiche affioranti:

- Depositi sedimentari
- Complesso vulcanitico-ignimbrico
- Formazione del Cixerri
- Basamento Paleozoico

Esse sono state analizzate da un punto di vista strettamente tecnico-economico. Per la valutazione di fattibilità di un sistema ECBM, e quindi dell'installazione dei pozzi di iniezione della CO₂ e di estrazione del metano si è considerato il parametro DRI (Drilling Rate Index) che descrive la perforabilità delle rocce in termini di velocità relativa di perforazione. La valutazione è stata effettuata sulla base dei valori DRI presentati nelle tabelle 1.7 e 1.8 (Dahl, 2003).

Tabella 1.7 - Classificazione dell'indice di perforabilità (Dahl, 2003Dahl, 2003).

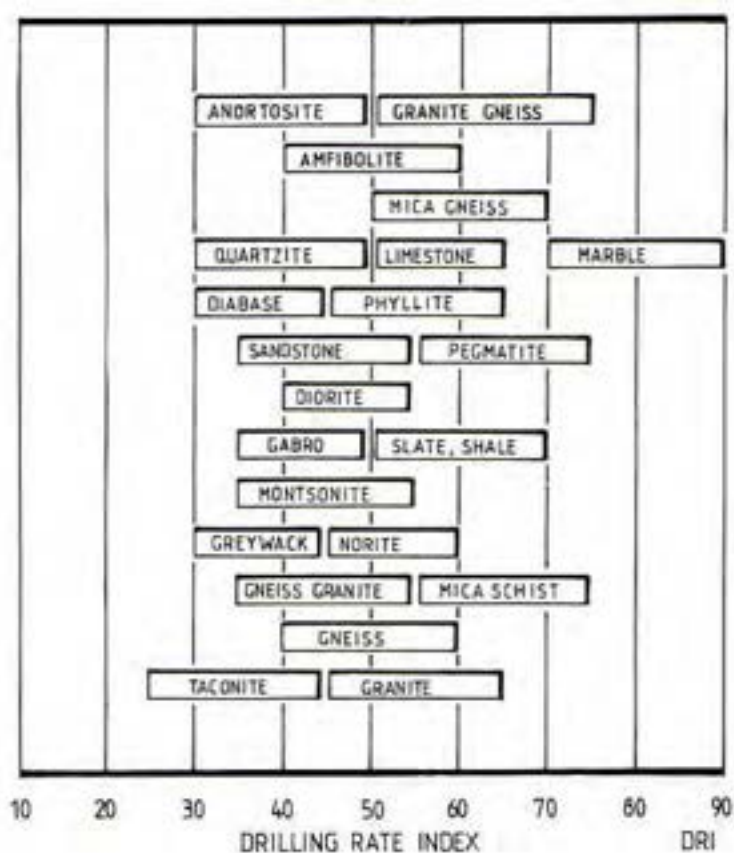


Tabella 1.8- Classificazione dell'indice di perforabilità (Dahl, 2003Dahl, 2003).

Category	DRI
Extremely low	≤25
Very low	26–32
Low	33–42
Medium	43–57
High	58–69
Very high	70–82
Extremely high	≥83

Sulla base delle considerazioni espresse, la valutazione assegnata è stata la seguente (tabella 1.9):

Tabella 1.9. Attribuzione del valore di importanza della perforabilità delle rocce attraversate dai pozzi

ECBM

Formazione geologica	Valore Assegnato
Basamento Paleozoico	1
Formazine del Cixerri	2
Complesso vulcanitico-ignimbrítico	4
Coperture recenti	5

1.7. Carta delle anomalie Geotermiche (Figura 1.7)

La anomalie geotermiche, definite attraverso una campagna di telerilevamento (Carbosulcis, 1990), vengono raggruppate in:

- aree umide. Per gli obiettivi del progetto di CO₂-ECBM tali aree sarebbero sfavorevoli a causa della influenza negativa esercitata dall'umidità sulla capacità di assorbimento dei gas da parte del carbone;
- aree con gradiente geotermico positivo. Sono aree le cui condizioni di temperatura (troppo elevate) sfavorirebbero l'adsorbimento della anidride carbonica sulla matrice del carbone (l'agitazione termica trasmessa alle molecole del gas da parte dell'ambiente esterno produrrebbe la rottura dei deboli legami chimici tipo Van Der Waals);
- aree con debole gradiente geotermico positivo. Rappresentano aree in cui le condizioni di temperatura più basse risulterebbero più idonee allo stoccaggio delle precedenti.

Sulla base della valutazione eseguita, la carta tematica in questione è stata classificata nel seguente modo (Tabella 1.10)

Tabella 1.10. Attribuzione del valore di importanza della situazione geotermica della zona

Tipologia	Valore assegnato
Aree a trattenimento di umidità	1
Aree con debole anomalia termica positiva	3
Aree con anomalia termica positiva	1
Altre Aree	5

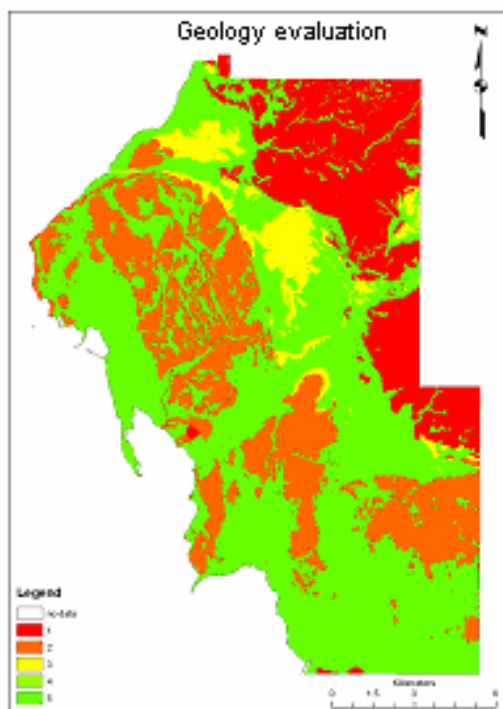


Figura 1.6. Aree di isovalore della perforabilità delle rocce

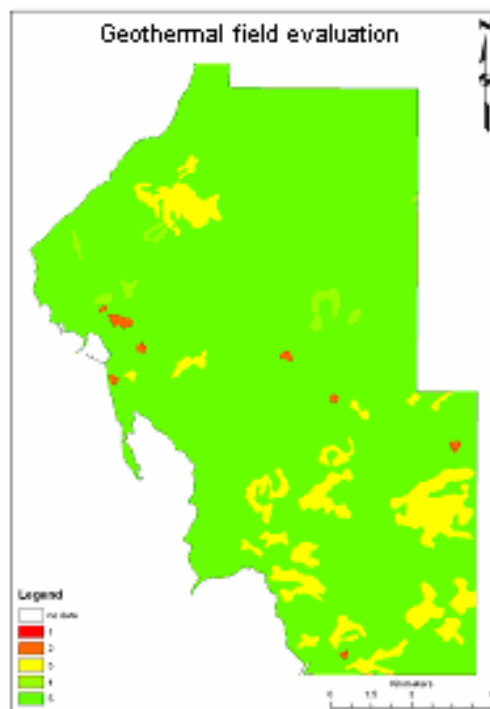


Figura 1.7. Aree di isovalore delle anomalie geotermiche

1.8. Idrografia superficiale (Figura 1.8)

La presenza di corsi d'acqua superficiali rappresenta un vincolo di tipo ambientale rendendo impossibile l'applicazione di un ECBM principalmente per due motivi:

- impossibilità logistica di realizzazione;
- eccessiva vicinanza che determinerebbe una possibile contaminazione del sistema fluviale (eventuali perdite di anidride carbonica potrebbero contaminare il corpo idrico e l'eventuale falda).

Come visto in precedenza, anche nel caso della valutazione di idoneità relativa all'ambito dell'idrografia, si è proceduto attraverso la definizione di differenti fasce con grado crescente. In particolare sono state definite (tabella 1.11):

- una fascia di non-idoneità posta a 50 m dal corso d'acqua
- una fascia bassa-idoneità posta tra i 50 e i 100m
- una fascia media-idoneità posta tra i 100 e i 200 m
- una fascia di idoneità oltre i 200 m

Tabella 1.11. Ranking di idoneità delle zone in funzione della distanza dai corsi d'acqua.

Distanza dal corso d'acqua (m)	Valore Assegnato
50	1
100	2
200	3
> 200	5

1.9. Carta della pendenza (Figura 1.9)

Un'ulteriore parametro di valutazione è stato fornito dalla carta delle pendenze (*Slope map*). È evidente che eccessive caratteristiche di acclività del terreno determinerebbero maggiori difficoltà realizzative per gli impianti di iniezione/estrazione dei gas.

La valutazione eseguita è mostrata in tabella 1.12:

Tabella 1.12. Attribuzione del valore di importanza della morfologia superficiale della zona

Pendenza (%)	Valore Assegnato
90 - 45	1
45 - 30	2
30 - 15	3
15 - 5	4
5 - 0	5

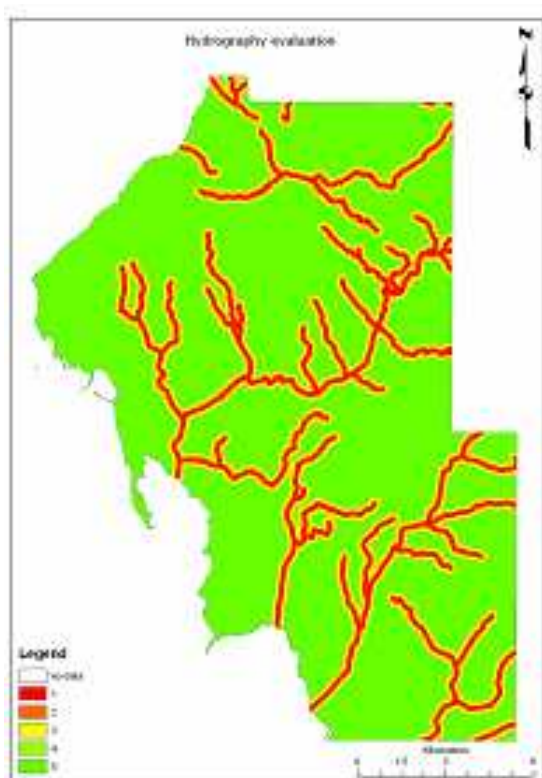


Figura 1.8. Aree di isovalore della idrografia (distanza dai corsi d'acqua)

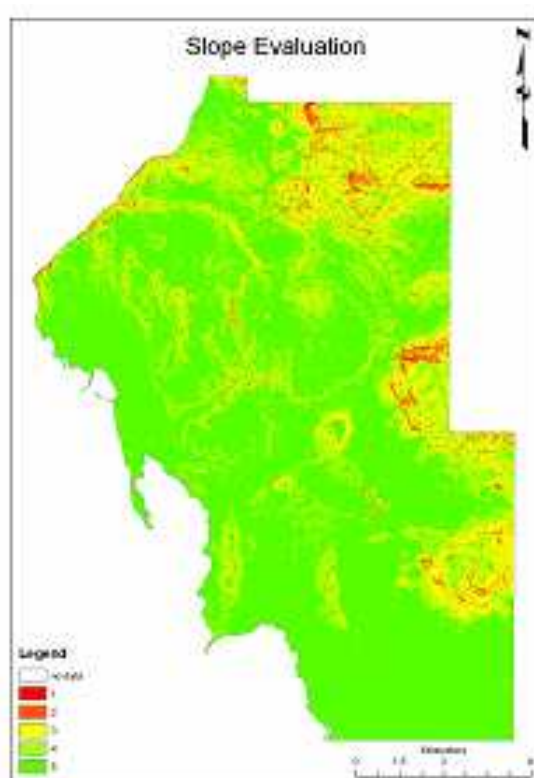


Figura 1.9. Aree di isovalore della morfologia superficiale (pendenze)

1.10. Carta degli insediamenti urbani e industriali (Figura 1.10)

Rappresentano un tema fortemente vincolante da un punto di vista tecnico-logistico nell'attuazione di un sistema ECMB. La rappresentazione è stata ottenuta dall'unione di due elementi:

- *Shapefile* relativo ai principali centri urbani
- *Shapefile* relativo all'area industriale di Portovesme

Le aree coperte da costruzioni urbane e/o industriali, com'è ovvio, devono essere tutelate e non possono entrare nella valutazione territoriale di fattibilità del progetto. Per questo motivo a queste aree è stata attribuita una valutazione pari ad 1.

1.11. Carta dell'Uso del Suolo (Figura 1.11)

La carta dell'uso del suolo è stata reperita in formato *shapefile* dalla rappresentazione di Corinne in scala 1:25000. La valutazione effettuata esprime il grado di fattibilità in funzione della redditività economica dell'attività che insiste sul territorio.

Sulla base di questi elementi la valutazione eseguita viene mostrata in tabella 1.13:

Tabella 1.13. Attribuzione del valore di importanza all'uso del suolo

Uso del Suolo	Valore Assegnato
Aree urbanizzate	1
Frutteti, Oliveti, Vigneti, Aree Agroforestali	2
Boschi	3
Prati	4
Gariga, Macchia Mediterranea, Pascoli Naturali	5

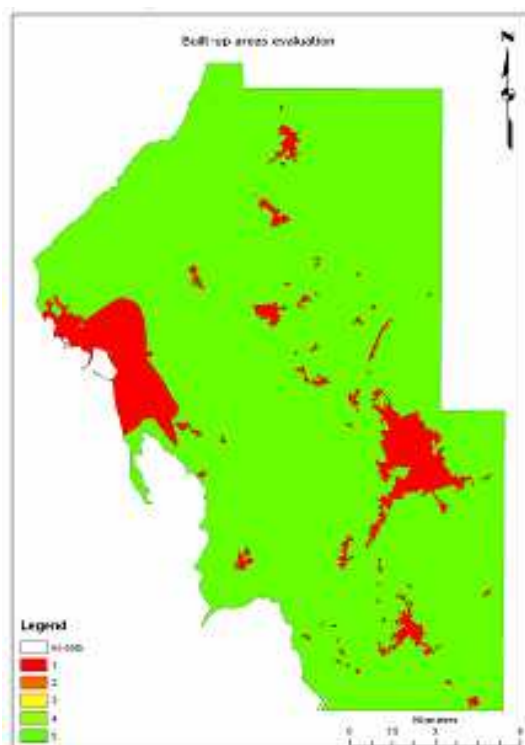


Figura 1.10. Aree di isovalore degli agglomerati costruiti (civili e industriali)

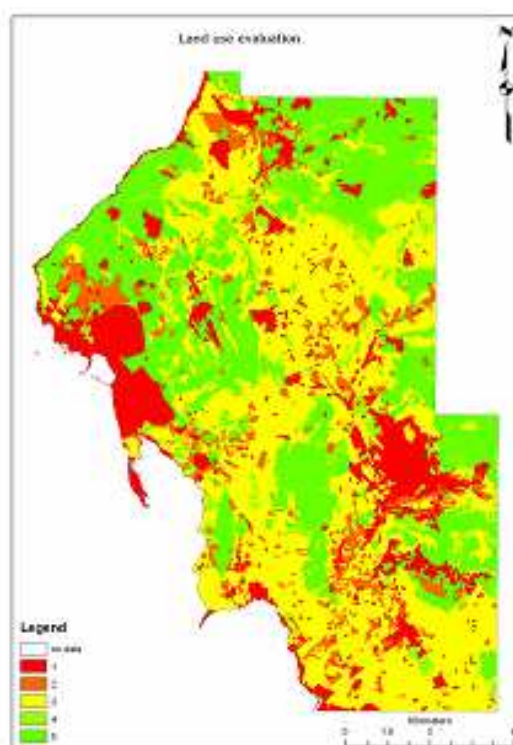


Figura 1.11. Aree di isovalore dell'uso del suolo

1.12. Carta delle aree sottoposte a vincolo (Figura 1.12)

Per queste particolari aree è stato assegnato grado di idoneità pari ad 1 (ovvero inidoneità totale) per i seguenti motivi:

- tali aree rappresentano un'importante risorsa interesse storico-ambientalistico-turistico;
- sono aree protette da un punto di vista legislativo (quello del Sulcis è uno dei parchi regionali indicati dalla Legge quadro n°7 del 1989 emanata dalla Regione Autonoma della Sardegna).

1.13. Carta della rete stradale (Figura 1.13)

La capacità vincolante legata alla presenza della rete stradale è stata analizzata attraverso la realizzazione di uno *shapefile*, mediante processo di *buffering*. La valutazione (tabella 14) ha previsto che:

- una prima fascia è stata posta a 50 m con grado di fattibilità basso poiché l'impianto risulterebbe troppo vicino alla strada e la realizzazione di un cantiere potrebbe ostacolare per un tempo più o meno lungo la stessa viabilità;
- una fascia intermedia (tra 50 e 250m) valutata come ottimale poiché:
 - sufficientemente lontana dalla strada per i motivi appena descritti
 - facilmente accessibile sia in fase di realizzazione dell'impianto che durante le fasi operative di trasporto e manutenzione;
- una terza fascia (maggiore di 250m), altrettanto sicura ma, per le motivazioni appena descritte, più difficilmente accessibile da uomini e mezzi.

Tabella 1.13. Attribuzione del valore di importanza dell'interferenza con le infrastrutture di superficie (distanza dalla rete stradale)

Distanza dalla strada (m)	Valore assegnato
50	1
50-250	5
> 250	2

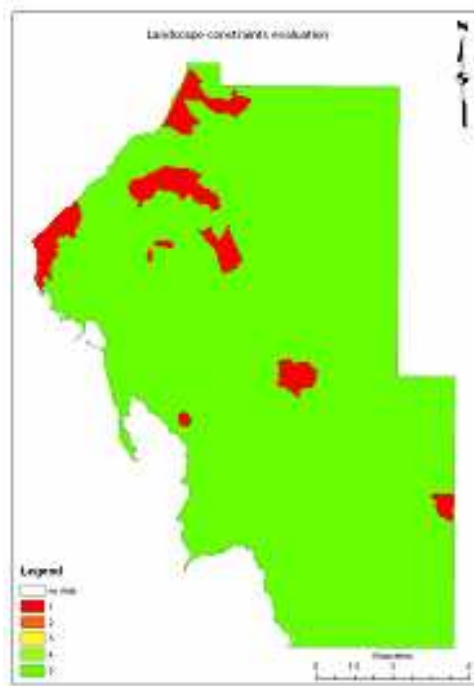


Figura 1.12. Aree di isovalore della vincolistica

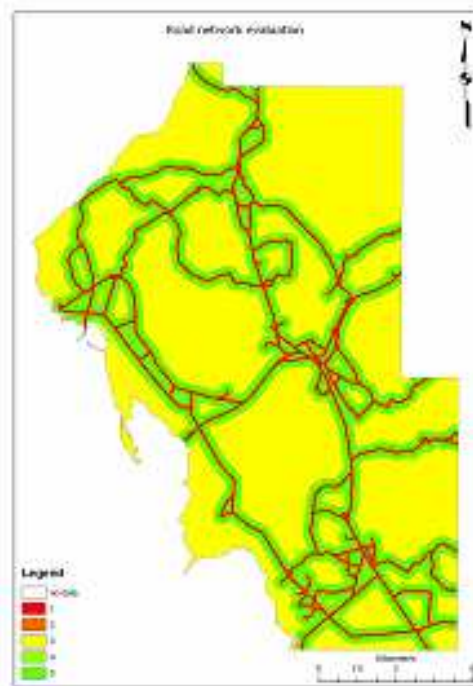


Figura 1.13. Aree di isovalore dell'interferenza con la rete stradale

2. APPLICAZIONE AL CASO DEL PROGETTO ECBM SULCIS

2.1. Logica della procedura

I Sistemi Informativi Geografici (GIS) sono applicazioni software dedicate all'acquisizione, gestione, archiviazione e presentazione di dati territoriali, cioè di informazioni relative a entità caratterizzate da una specifica posizione nello spazio.

Ad ogni entità sono quindi associate coordinate di latitudine e longitudine, assieme ad altri attributi dipendenti dall'ambito di utilizzo del sistema, solitamente provenienti da database relazionali.

Un sistema GIS è basato su dati geografici forniti sotto forma di cartografia vettoriale (insieme di elementi geometrici rappresentati da coppie di coordinate e dotati di una propria topologia) o raster (immagini d'insieme del territorio costituite da semplici matrici di punti o bitmap), generalmente integrati da informazioni alfanumeriche residenti in un database degli attributi.

Un sistema GIS rende in generale disponibili funzioni per:

- inserire e modificare gli attributi di elementi spaziali,

- visualizzare la cartografia con l'ausilio di strumenti quali *zoom* (ingrandimento di aree), *pan* (spostamento su altre aree della mappa), *query* (visualizzazione dei dati alfanumerici associati agli oggetti geografici),
- effettuare analisi geometriche (vicinanza, inclusione, ecc),
- effettuare analisi tematiche sui dati associati agli elementi geografici e visualizzarne graficamente il risultato

I **Decision Support System (DSS)**, sviluppati a partire dai primi anni settanta grazie al lavoro di Gorry e Scott Morton, sono divenuti attualmente un'interessante strumento di valutazione nell'ambito della ricerca scientifica. Le caratteristiche e le potenzialità di questi sistemi si possono dedurre già dal loro nome, infatti:

-Decision: sta ad indicare l'attenzione rivolta ad attività decisionali;

-Support: indica che le tecnologie informatiche sono di ausilio nel processo decisionale (ma senza sostituirsi al decisore umano);

-System: evidenzia che questi strumenti mirano all'integrazione tra utenti, macchine e metodologie di analisi.

In generale un processo decisionale è una successione di attività elementari che hanno luogo nel momento in cui un individuo, partendo dai dati disponibili, deve arrivare a prendere una decisione. In particolare, il processo decisionale può essere rappresentato con il modello proposto da Simon negli anni '60 e ancora oggi ritenuto soddisfacente. Secondo tale modello il processo può essere suddiviso in 3 fasi principali, da ognuna delle quali è possibile tornare alle precedenti, e consistono in:

-Intelligence : è la fase in cui si raccolgono informazioni sia dall'ambiente esterno che interno per individuare e circoscrivere un problema da affrontare;

-Design : questa fase consiste nel comprendere il problema, generare soluzioni possibili e analizzarle. È in questa fase che intervengono le capacità e l'esperienza del decisore, nonché la sua creatività soprattutto nel generare le alternative;

-Choice : in questa fase si procede alla valutazione e quindi alla scelta delle alternative formulate nella fase precedente. Si definiscono a tal fine dei parametri e degli indicatori che permettano di fare sia confronti fra i piani d'azione che previsioni su quali saranno le conseguenze delle scelte.

In questo ambito, gli strumenti di supporto alle decisioni sono utili per svariati motivi, tra i quali:

- permettono di ridurre la soggettività legata alla scelta dei criteri di valutazione e integrarla al meglio con gli aspetti oggettivi del problema (dati cartografici all'interno del GIS);
- aiutano ad organizzare in modo organico e razionale le informazioni a disposizione.

Tra i diversi sistemi di supporto alle decisioni, nell'ambito dello studio presentato, è stata applicata la metodologia l'AHP – Analytic Hierarchy Process.

L'AHP è una metodologia di analisi decisionale multi-criterio che consente di affrontare il problema decisionale in termini di:

- creazione di una struttura gerarchica mediante scomposizione del problema decisionale principale in sottoproblemi (altrimenti indicati come “elementi decisionali”);
- confronto a coppie tra i diversi elementi decisionali attraverso la creazione di una matrice di confronto allo scopo di stabilirne l’importanza relativa in funzione del problema decisionale principale (nel caso presentato in termini di “fattibilità” di un’alternativa progettuale), secondo la seguente gerarchia di valutazione (Saaty, 1980) (tabella 2.1.) :

Tabella 2.1.Attribuzione del grado di importanza

Giudizi linguistici	Grado d'importanza
Ugualmente importante	1
Moderatamente più importante	3
Sensibilmente più importante	5
Fortemente più importante	7
Estremamente più importante	9

2.2. Sviluppo della procedura

Secondo il confronto effettuato sui tredici tematismi considerati, il risultato ottenuto è mostrato di seguito (Tabella 2.2.):

Criteria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1,00	5,00	3,00	7,00	9,00	7,00	7,00	0,20	5,00	0,14	9,00	9,00	7,00
2	0,20	1,00	0,14	5,00	7,00	5,00	7,00	0,14	7,00	0,11	7,00	9,00	7,00
3	0,33	7,00	1,00	9,00	9,00	7,00	9,00	0,14	9,00	0,14	9,00	9,00	9,00
4	0,14	0,20	0,11	1,00	7,00	1,00	3,00	0,14	7,00	0,14	7,00	7,00	7,00
5	0,11	0,14	0,11	0,14	1,00	0,20	0,20	0,14	5,00	0,14	5,00	5,00	0,20
6	0,14	0,20	0,14	1,00	5,00	1,00	7,00	0,11	7,00	0,11	7,00	9,00	7,00
7	0,14	0,14	0,11	0,33	5,00	0,14	1,00	0,11	7,00	0,11	9,00	7,00	0,33
8	5,00	7,00	7,00	7,00	7,00	9,00	9,00	1,00	9,00	0,33	7,00	9,00	9,00
9	0,20	0,14	0,11	0,14	0,20	0,14	0,14	0,11	1,00	0,11	7,00	5,00	7,00
10	7,00	9,00	7,00	7,00	7,00	9,00	9,00	3,00	9,00	1,00	9,00	9,00	9,00
11	0,11	0,14	0,11	0,14	0,20	0,14	0,11	0,14	0,14	0,11	1,00	0,20	0,14
12	0,11	0,11	0,11	0,14	0,20	0,11	0,14	0,11	0,20	0,11	5,00	1,00	0,20
13	0,14	0,14	0,11	0,14	5,00	0,14	3,00	0,11	0,14	0,11	7,00	5,00	1,00
Sum	14,64	30,23	19,06	38,05	62,60	39,88	55,60	5,47	66,49	2,68	89,00	84,20	63,88

Tabella 2.2.– Risultato della valutazione dell’influenza di ciascuno dei parametri descritti sul processo decisionale.

Le informazioni derivanti dal confronto a coppie vengono organizzate in una nuova struttura a matrice e normalizzati; ciascun valore in colonna viene diviso per la somma di tutti quelli presenti nella stessa. (Tabella 2.3.)

Criteria	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Sum	Priority	
1	0,06	0,18	0,09	0,18	0,17	0,19	0,13	0,03	0,11	0,05	0,12	0,09	0,10	1,50	0,12	11,56%
2	0,02	0,05	0,07	0,15	0,15	0,14	0,11	0,02	0,11	0,05	0,10	0,09	0,10	1,17	0,09	9,00%
3	0,03	0,03	0,05	0,23	0,17	0,16	0,13	0,02	0,12	0,05	0,12	0,11	0,13	1,35	0,10	10,37%
4	0,01	0,01	0,01	0,03	0,07	0,09	0,08	0,02	0,11	0,05	0,10	0,09	0,12	0,79	0,06	6,10%
5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,04	0,02	0,08	0,05	0,06	0,06	0,04	0,41	0,03	3,12%
6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	0,02	0,11	0,02	0,11	0,05	0,10	0,09	0,10	0,75	0,06	5,76%
7	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,06	0,04	0,10	0,08	0,00	0,36	0,03	2,79%
8	0,35	0,32	0,37	0,18	0,15	0,18	0,15	0,16	0,14	0,10	0,10	0,09	0,13	2,44	0,19	18,73%
9	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,05	0,06	0,05	0,28	0,02	2,13%
10	0,48	0,36	0,37	0,20	0,15	0,18	0,15	0,60	0,14	0,38	0,13	0,11	0,13	3,39	0,26	26,06%
11	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01	0,04	0,05	0,21	0,02	1,65%
12	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,12	0,01	0,89%
13	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,06	0,02	0,00	0,04	0,00	0,06	0,01	0,24	0,02	1,84%
Sum	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	100,00%

Tabella 2.3. – Determinazione della scala di priorità.

Il risultato finale del procedimento è il vettore colonna dei pesi (evidenziato in giallo in tabella 17) che rivela l'effettiva influenza, espressa in percentuale, che ciascun parametro di valutazione esercita sulla fattibilità .

2.3. La Carta di Valutazione di Fattibilità

La fase conclusiva del processo di elaborazione si articola in due punti principali:

- Conversione delle carte tematiche in formato raster;
- Applicazione dell'algoritmo di Weighted Overlay sfruttando i pesi determinati con l'AHP.

2.3.1. Conversione delle carte tematiche

Il processo di conversione consiste nella trasformazione di tutte le carte tematiche da formato *shapefile*, ossia una rappresentazione di tipo vettoriale, a formato *raster*; in questo caso la rappresentazione è costituita da un insieme di celle (pixel) aventi ognuna un proprio valore alfanumerico. (Figura 2.1.)

In questo modo è stato possibile ottenere le rappresentazioni necessaria per l'elaborazione della carta di Fattibilità .

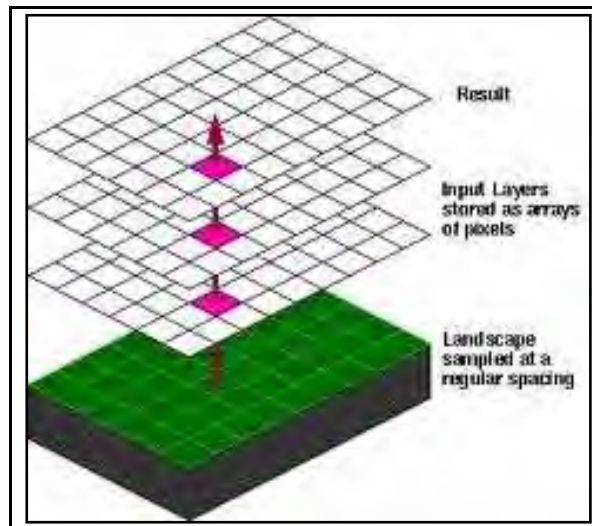


Figura 2.1 Elaborazione delle informazioni

2.3.2. Weighted Overlay Mapping

In ArcGis 9.3 è disponibile un ambiente per il *Geoprocessing* che consente tutti di realizzare procedure di analisi spaziale ed il trattamento dei dati. Il *Geoprocessing* è una delle caratteristiche fondamentali di un GIS e consente di gestire diverse operazioni, tra le quali quella di *Overlay*, per il processamento dei dati *raster*. Il *Model Builder*, strettamente legato alle funzionalità di *Geoprocessing*, è un modello a diagrammi che consente di creare processi per mezzo di collegamenti di dati, funzioni e parametri.

La realizzazione della carta di fattibilità è stata ottenuta attraverso il processo di Weighted Overlay (Tabella 2.4.).

Il processo è basato su due concetti:

- con il termine *Overlay* si intende la sovrapposizione (in termini di somma dei valori numerici degli attributi di ciascun pixel) delle carte tematiche rasterizzate;
- mentre con il termine *weighted* si intende il processo basato sul calcolo della media pesata il cui algoritmo di calcolo è dato dalla seguente formula:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n w_i * V_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (1)$$

dove:

- **S** è il livello di fattibilità di ciascuna cella territoriale elementare;
- **w_i** è il peso dell'influenza relativo ad ogni singolo tema (ricavato dall'analisi con l'AHP);
- **V_i** è il valore di fattibilità corrispondente a ciascuna tema (valutato nella scala di idoneità 1÷5 proposta).

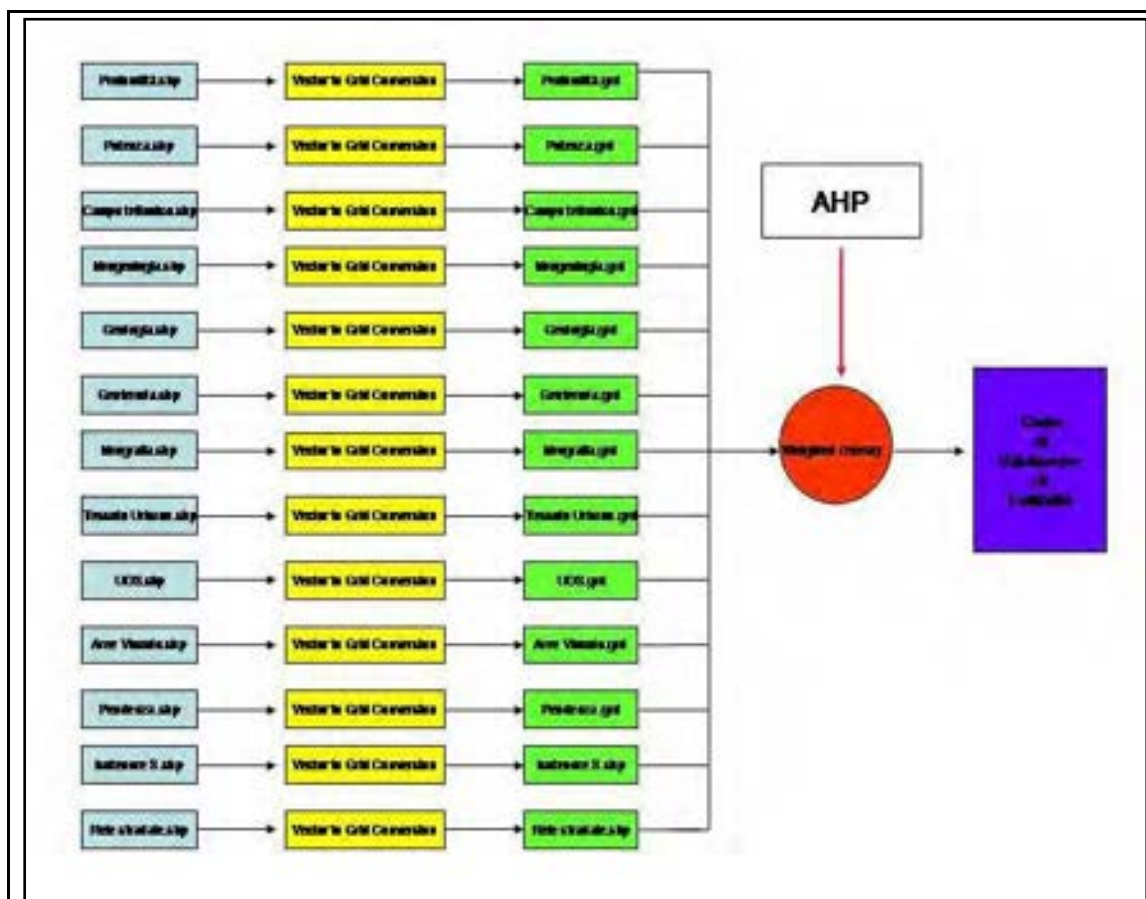


Tabella 2.4. Il Workflow del funzionamento della versione del GIS-DSS presentata.

2.4. Analisi dei risultati

Dall'analisi della carta di fattibilità elaborata (figura 2.2.) è stato possibile ricavare la seguenti informazioni.

- Il massimo grado di fattibilità si presenta pressoché su tutto il settore centro meridionale del bacino carbonifero in corrispondenza delle seguenti caratteristiche

Caratteristica	Valori riscontrati	Grado di idoneità
Profondità del produttivo	300-800m	4- 5
Potenza	100-150 m	4
Condizioni geologiche	40- 50 (DRI)	4 -5
Pendenza	0 – 15%	4 -5
Tenore di zolfo	6- 6,5 %	3 - 5
Idrogeologia	Permeabilità da media a scarsa	3 - 4
Uso del suolo	Presenza di aree boschive, agroforestali, pascolo, macchia mediterranea	3-4-5
Vincoli	Assenti	5

- Caratteristiche opposte caratterizzano, invece, il settore nord e nord-orientale. In tale aree, infatti, il processo di Weighted Overlay sconsiglia la realizzazione di un impianto ECBM.

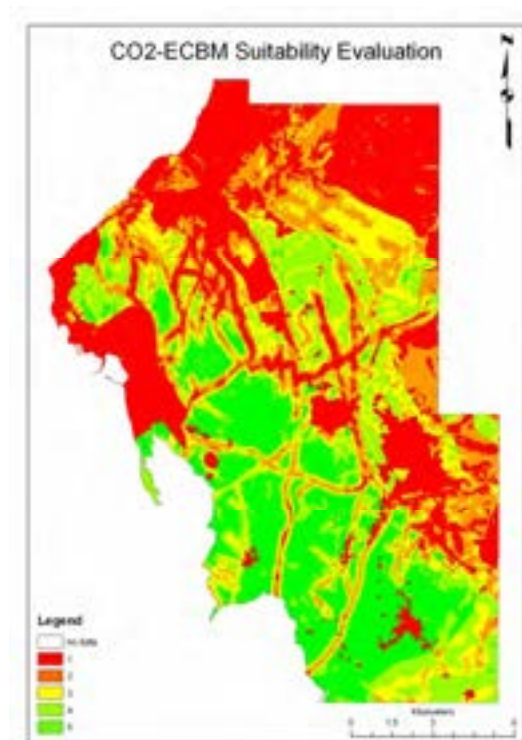


Figura 2.2. Carta dei livelli di idoneità del bacino del Sulcis per il progetto ECBM.

2.5. Considerazioni conclusive

Nell'ambito della valutazione di fattibilità di un sistema ECBM all'interno del bacino carbonifero del Sulcis, l'applicazione dei sistemi di supporto alle decisioni si è rivelato nel complesso particolarmente efficace dal momento che:

- Lo strumento GIS-DSS realizzato rappresenta uno strumento flessibile e versatile, che consente:
 - di modificare o introdurre facilmente le informazioni nel processo di analisi
 - per ciascun tematismo considerato, di modificare i pesi a seconda delle esigenze del decisore umano;
 - di valutare e comparare differenti scenari progettuali;
 - di realizzare stime dei costi.
- Applicare il sistema GIS-DSS nell'ambito della Valutazione di fattibilità di un sistema ECBM nel bacino carbonifero del Sulcis è risultato, nel complesso, una valida scelta e ha portato a dei risultati decisamente congruenti con le informazioni a disposizione.
- Lo strumento realizzato, pur non avendo portato ad un risultato considerabile come "universalmente valido" a causa della incompletezza dei dati a disponibili, ha comunque permesso di affrontare il problema decisionale in maniera più razionale, eliminando, grazie all'applicazione dell'AHP, il carattere di soggettività che inevitabilmente ha influenzato le scelte affrontate.

- Alcuni parametri importanti quali la composizione e la continuità dello strato di carbone, la presenza di acqua, il contenuto di metano etc non sono stati inclusi per mancanza di informazioni ma dovranno essere necessariamente considerati all'atto della presa di decisioni finali.

In particolare la continuità degli strati di carbone può rappresentare una condizione determinante ai fini del successo del progetto ECBM. Infatti se la situazione riscontrata in taluni pannelli di produzione (figura 2.3.) dovesse presentarsi nel sito scelto sarebbe difficile assicurare una regolare progressione del fronte di CO₂ iniettata per la presenza di possibili barriere rappresentate da nuclei di materiale compatto all'interno degli strati di carbone.

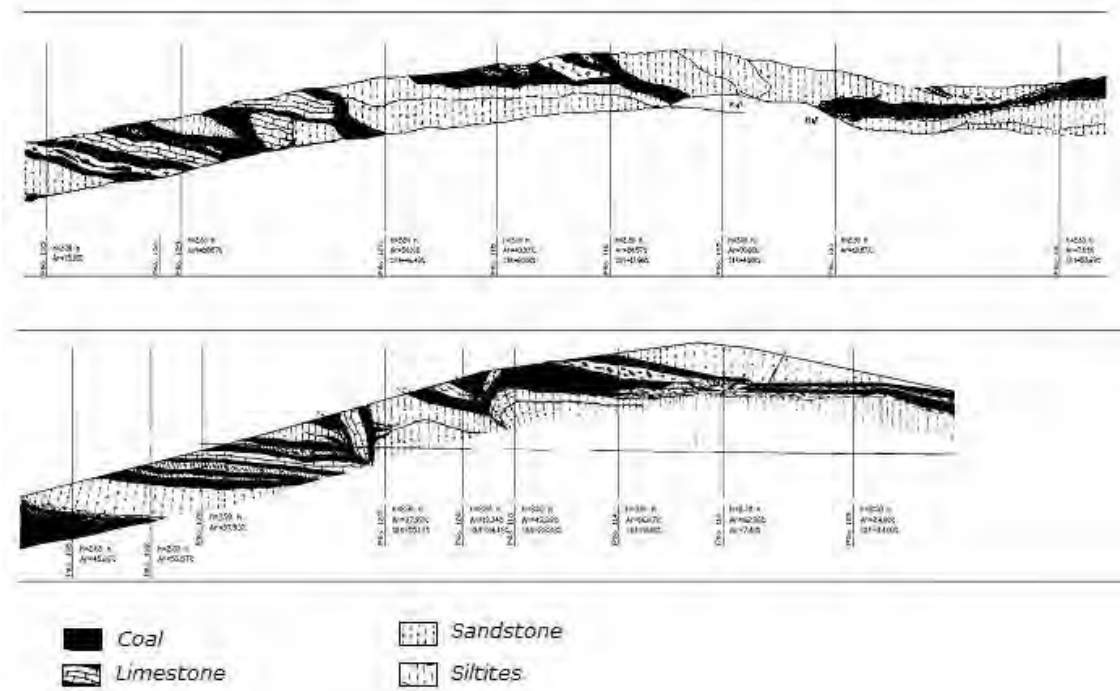


Figura 2.3 Sezione dello strato coltivato nel pannello W4 della miniera di Nuraxi Figs.

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV., 2009, Enhanced coalbed methane recovery, *The journal of supercritical fluids*.
- AA.VV., 2009. I progetti ENEL sulla CCS, *Enel ingegneria e innovazione s.p.a Torino*.
- AA.VV., 1990, Il bacino carbonifero del Sulcis: geologia, idrogeologia, miniera., *Carbosulcis s.p.a., Rimin s.p.a., Montan Consulting gmb, pp. 143*.
- AA.VV., *Carbosulcis, 2009.*, Survey geologico e studi delle potenzialità di applicazione di tecnologie ECBM nel giacimento del Sulcis.
- AA.VV., 2011. The climate change performance index results 2011, *CAN Europe*.
- AA.VV. 2010. Key world energy statistics *IEA*.
- *Petrologia, Vol. 41, Anno 1986.*

- Bassini A., Cristiani P., Faggiani G., Pedroni S., Tribuzio M., Vannini C., 2008. Monitoraggio e sicurezza del processo di iniezione e stoccaggio della CO₂, *CESI RICERCA*
- Bendazzoli G.L., 2009., Stato critico - equazioni di stato.
- Burck, J., Bals, C., Parker, L., 2011. “*The Climate Change Performance Index*”.
- Burevski D., 1982. The application of the Dubinin-Astakhov equation to the characterization of microporous carbons *Colloid & Polymer Sci.* 260, pp.623-627.
- Bustin R.M., Clarkson C.R., 2008. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content.
- Cavicchioli C. Federici P., 2010., Public acceptance e analisi della normativa europea sullo stoccaggio geologico di CO₂ (CCS) *ERSE*.
- Ciccu, R., Fais, S., Mazzella, A., Valera, P., 2009. Progetto di immagazzinamento geologico dell'anidride carbonica con estrazione di metano nel bacino carbonifero del Sulcis: Proposta di un sistema di monitoraggio del processo di iniezione della CO₂ e delle eventuali riemissioni in atmosfera. Report ENEA.
- Ciccu, R., Mazzella, A., Tilocca, C., 2010. *Caratterizzazione e valutazione della capacità di adsorbimento/desorbimento della CO₂ del Carbone "Sulcis"*. Report ENEA.
- *Delibera CIPE 19/12/2002*, Revisione delle linee guida per le politiche e misure nazionali di riduzione delle emissioni dei gas serra (*legge 120/2002*).
- Gargiulo N. Sintesi, funzionalizzazione e caratterizzazione di materiali mesostrutturati atti ad adsorbire Anidride carbonica. *Dottorato di ricerca in ingegneria chimica*.
- Girardi G., Giammartini S., Calabrò A., Deiana A., 2009. Produzione sostenibile di energia elettrica da combustibili fossili: obiettivo zero emission le tecnologie CCS (Carbon Capture & Storage) *Position paper report RSE/2009/22 ENEA*.
- Guandalini R., Rondena E., Ciampa G., Moia G., Beretta S., Cappelletti F., 2010. Sequestro della CO₂: caratterizzazione geologica dei siti di stoccaggio e modellazione numerica del comportamento CO₂ di tipo fluidodinamico, *ERSE*.
- IPCC., 2007. *Chapter 1: Historical Overview of Climate Change Science*, in *IPCC WG1 AR4 Report*, pp. p97 IPCC.
- Martinotti V., Vannini C. Lanini F., Novo A., 2010. Sequestro della CO₂: misure sperimentali del flusso naturale della CO₂ all'interfaccia sedimento-acqua marina, mediante camera benthica, *ERSE*.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., 1990. *Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data*. SPE 20728.
- McDonald et alii, 2004., Feasibility and advantages of cocapture and sequestration of CO₂ with other impurities from coal and heavy fuel-fired power plant flue gases, in: ghgt-7. *Proceedings of the 7th international conference on greenhouse gas control technologies, Vancouver, 2004*.
- Nguyen, D.N., e Allison, W. G., 2002. “ *The Economics of CO₂ Capture and Geological Storage*”. Proc. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference , Melbourne.
- Ozdemir E., Morsi Badie I., Schroeder K., 2004. CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals. *Fuel* 83 pp. 1085–1094.
- Persoglia S., 2009. Valutazione del potenziale di confinamento della CO₂ in depositi di carbone nel bacino carbonifero del Sulcis e nelle nazioni europee partecipanti ai progetti Gestco e geocapacity, *Report RSE/2009/199 ENEA*.
- Plaisant A., Cara R., 2009. Impostazione del progetto dell'impianto test site, *Report RSE/2009/152 ENEA*.
- Radaelli M., Bergonzi S., Calloni L., 2010. Sequestro della CO₂: prove sperimentali sulle test facility di laboratorio per la caratterizzazione di materiali per lo stoccaggio della CO₂, *ERSE*.

- *Reeves S.*, Geologic Sequestration of CO₂ in deep, unmineable coalbeds: An integrated research and commercial-scale field demonstration project.
- *Rudzinski W., Everett D.H.*, 1992. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces, *Academic Press, London*, 1992.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller, Working Group I, 2007. *Working Group I: The Physical Basis for Climate Change (Summary for Policymakers)*. Report of the Intergovernmental Panel.
- *Vercelli S., Anderlucchi J.*, La percezione pubblica dello stoccaggio dell'anidride carbonica, *CERI*.
- *White C.M., Smith D.H., Jones K.L., Goodman A.L., Jikich S.A., LaCount R.B., DuBose S.B., Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K.T.*, 2005. Sequestration of Carbon Dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery-a review *Energy & Fuels*, Vol. 19, n° 3.
- *Ciccu R., Mazzella A., Tilocca C., Mei G.*(2011). CO₂ uptake and metal release capacity of carbonated "Sulcis" coal ash. Proceedings of Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, 2011.
- *Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J.* (1990). Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. SPE 20728.
- *Valentina Prigiobbe* (1975) Mineral Carbonation For CO₂ Storage Dissertation submitted to the ETH ZURICH for the degree of Doctor Of Sciences
- *Hujigen W.J.J. e Comans R.N.J.* (2003) Carbon Dioxide sequestration by mineral carbonation , Literature Review , ECN- Clean Fossil Fuel Environmental Risk Assessment e riferimenti in essa citati