



Lo stoccaggio della CO₂ negli oceani

di Carlo Giavarini, Filippo Maccioni

Al momento sembra che la via più sicura per realizzare lo stoccaggio di CO₂ negli oceani sia quella di indurre la formazione degli idrati della CO₂ all'interno dei sedimenti che si trovano sotto ai fondali marini. La CO₂ resta così stabilizzata sotto forma solida senza essere in contatto con l'acqua marina che potrebbe ridiscioglierla e reimmetterla nell'atmosfera.

La psicosi dell'effetto serra e del contributo della CO₂ a tale fenomeno ha ormai contagiato un po' tutti. Sebbene la produzione antropogenica sia solo il 4÷5% delle immissioni totali di anidride carbonica, sembra che ciò sia sufficiente a far aumentare l'effetto serra nel nostro pianeta.

Chi considera la sostituzione degli attuali carburanti e combustibili con prodotti considerati "puliti", come l'idrogeno [1], dovrà fare i conti con il fatto che ancora per molto tempo la principale fonte per produrre H₂ è il metano e che quindi, insieme all'idrogeno, sarà prodotta altra CO₂ (a monte anziché a valle).

Da più parti si propone più o meno semplicisticamente, di smaltire la CO₂ negli oceani e, in particolare, sul fondo dei mari; in proposito esiste, ci sembra, una certa confusione.

Non rientra negli scopi di quest'articolo la trattazione dei problemi ambientali causati dalla CO₂, ampiamente discussi dalla letteratura, si vuole invece analizzare, partendo dagli equilibri chimico-fisici della CO₂, il suo comportamento a varie profondità marine cercando di individuare i metodi più realistici per l'eventuale stoccaggio in forma stabile nel fondo degli oceani.

Gli idrati e gli equilibri della CO₂

Analogamente agli idrati degli idrocarburi [2, 3], gli idrati della CO₂ sono dei composti binari clatrati, [4, 5, 6, 7, 8, 9]. In un sistema CO₂-H₂O le molecole di acqua formano, sotto appropriate pressioni e temperature, una struttura a gabbia dotata di cavità che possono essere occupate da molecole "ospiti" come, in questo caso, l'anidride carbonica.

La struttura dell'idrato che si forma è costituita da 46 molecole con cavità pentagonali-dodecaedronali; se tutte le cavità

C. Giavarini, F. Maccioni, Dipartimento di Ingegneria Chimica - Università di Roma "La Sapienza" - carlo.giavarini@uniroma1.it.

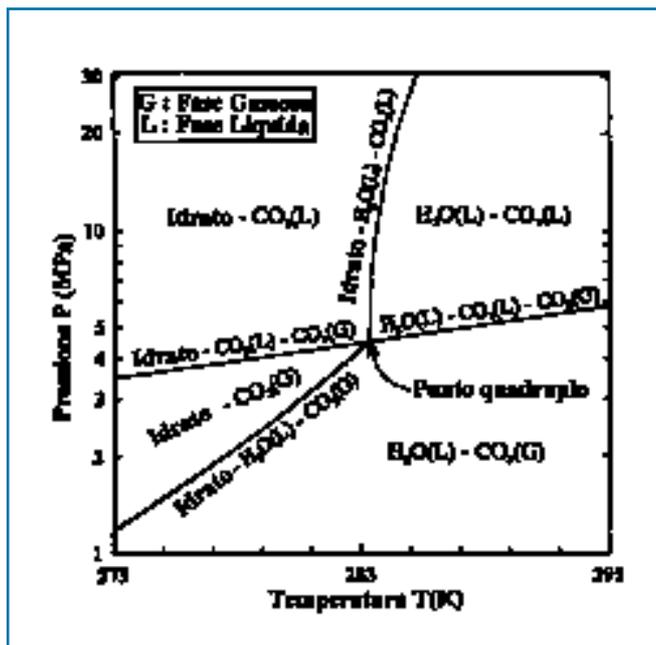


Figura 1 - Diagramma pressione-temperatura per il sistema acqua-CO₂

fossero occupate dalla molecola "ospite" la formula chimica sarebbe 8 CO₂·46 H₂O, oppure CO₂·5,75 H₂O.

Il diametro di Van der Waals della molecola (5,76 Å) è molto più piccolo del diametro delle cavità, ciò comporta un fenomeno diffusivo all'interno della struttura.

La formazione degli idrati può essere descritta tramite fenomeni di cambiamento di fase. Nella Figura 1 è riportato il diagramma pressione-temperatura per il sistema CO₂-H₂O tra le temperature di 273-293 K e per pressioni tra 1 e 30 MPa [9]. Il diagramma comprende quattro regioni bifasiche: idrato e CO₂ liquida, acqua e CO₂ liquida, idrato e CO₂ gassosa, acqua e CO₂ gassosa; esiste un punto quadruplo alla temperatura di 283 K e alla pressione di 4,5 Mpa.

In pratica, gli idrati risultano stabili a temperature inferiori a 283 K e a pressioni maggiori di 4,5 Mpa. È stato dimostrato anche sperimentalmente [9] che la stabilità degli idrati della CO₂ non dipende solo da questi parametri fisici, ma anche dalla frazione molare.

Infatti, per definire l'equilibrio termodinamico di un sistema multicomponenti e multifase occorre prendere in considerazione il potenziale chimico (μ) che è funzione diretta della pressione, della temperatura e della frazione molare (X_A).

L'equilibrio chimico può essere meglio descritto dai diagrammi P-X_{CO₂} a varie temperature, del tipo di quello riportato in Figura 2 [7].



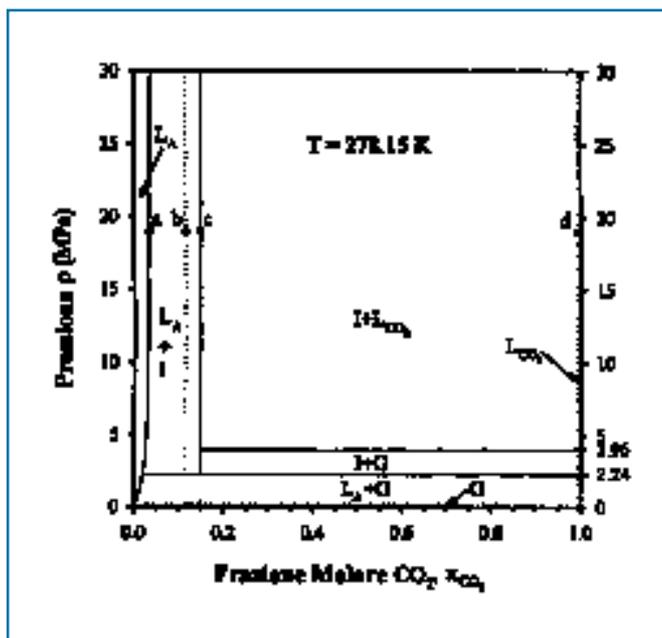


Figura 2 - Diagramma pressione-frazione molare per la CO_2 in soluzione acquosa

Considerando la temperatura di 278,15 K (Figura 2) si può notare che nel diagramma, in cui sono riportate le zone di stabilità rispetto alla frazione molare di CO_2 , sono presenti cinque zone di stabilità:

- 1) acqua con CO_2 disciolta (L_A);
- 2) acqua con idrato (L_A+I);
- 3) idrato e CO_2 liquida ($I+L_{\text{CO}_2}$);
- 4) idrato e CO_2 gassosa;
- 5) acqua con CO_2 gassosa (L_A+G).

In pratica la solubilità della CO_2 in acqua è molto maggiore di quella dell'acqua nell'anidride carbonica.

Per una facile comprensione del diagramma bisogna considerare i punti a, b, c, d.

Il punto "a" risiede in una zona di frontiera tra una zona monofasica ed una bifasica, formata da acqua e idrato; questo sta ad indicare che nella zona bifasica si ha una formazione dell'idrato e una conseguente saturazione di CO_2 nel sistema.

Il punto "b" indica, essendo disegnato nella zona bifasica "acqua con idrato", la presenza di un idrato non stechiometrico.

Il punto "c" indica l'inizio della zona bifasica "idrato con CO_2 liquida"; esso sta ad indicare, data l'evidente sovrassaturazione del sistema, la presenza di un idrato non stechiometrico.

Il punto "d", all'estrema destra del diagramma, descrive una zona monofasica in cui è presente solo CO_2 liquida, data la tendenza della frazione molare dell'anidride carbonica ad essere uguale ad uno.

Per pressioni superiori a 4,5 MPa (pressioni cui si ha fisicamente la formazione degli idrati) esistono due zone bifasiche in cui è presente l'idrato sotto forma stabile (L_w+H e $H+L_{\text{CO}_2}$, rispettivamente).

Esiste quindi una differenza tra i due diagrammi riportati in Figura 1 e in Figura 2; mentre infatti nel diagramma P-T è riportata solo una regione bifasica, il diagramma P- x_{CO_2} indica che la stabilità degli idrati è anche funzione della frazione molare, oltreché della pressione e della temperatura.

Combinando le informazioni dei due diagrammi, si può giungere alla conclusione che gli idrati della CO_2 sono stabili in

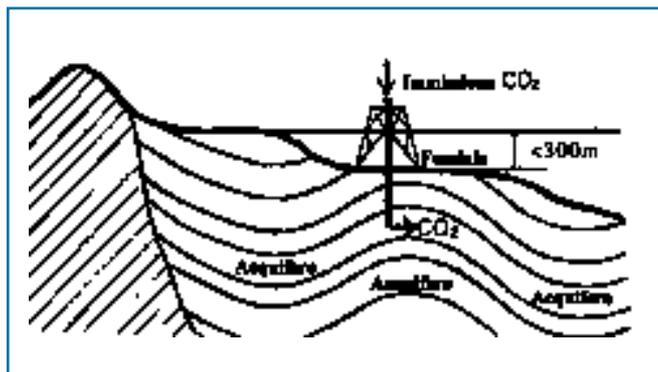


Figura 3 - Tecnica dello stoccaggio nelle falde acquifere sotto fondali poco profondi

regioni in cui vi sia una saturazione o una sovrassaturazione di CO_2 nell'acqua.

Le tecniche di stoccaggio devono quindi tenere conto di queste considerazioni scientifiche in quanto è stato sperimentalmente anche dimostrato [9, 10] che gli idrati della CO_2 , una volta formati sui fondali marini, tendono a decomporsi e a far disciogliere la CO_2 nell'acqua marina, non essendo questa saturata di CO_2 . Alla fine, quindi, l'anidride carbonica può tornare nell'atmosfera.

Tecniche di stoccaggio

La letteratura propone varie tecniche per l'immissione e lo stoccaggio della CO_2 nei fondali marini [5, 6, 7, 8, 11, 12]; ricordiamo qui di seguito le principali.

Stoccaggio sotto fondali poco profondi

Lo stoccaggio sotto fondali poco profondi schematizzato in Figura 3 [13, 15] è una tecnica relativamente economica, che può essere praticata a profondità non superiori ai 300 metri; lo stoccaggio è effettuato immettendo l'anidride carbonica in

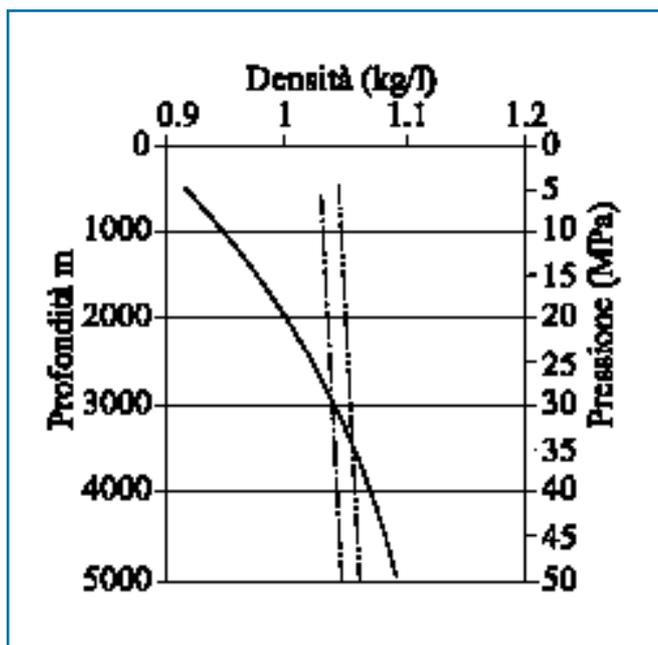


Figura 4 - Variazione della densità al variare della profondità per CO_2 liquida (—), acqua marina (----), acqua saturata di CO_2 (.....)



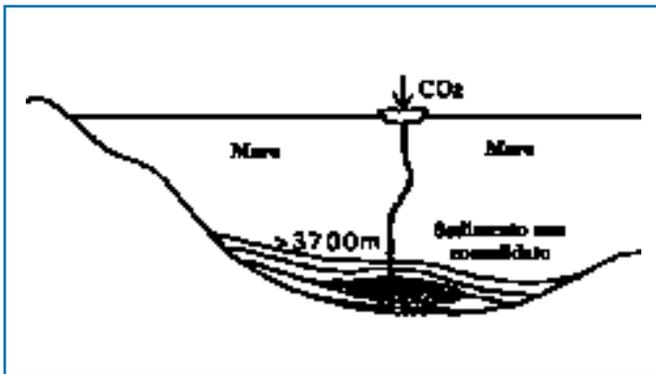


Figura 5 - Tecnica dello stoccaggio in sedimenti non consolidati ad elevata profondità

falde acquifere al di sotto del fondale marino. Questa tipologia di stoccaggio è più sicura dello smaltimento negli acquiferi terrestri. Tuttavia non si può escludere il rischio di contatto tra acqua della falda e acqua marina con conseguente lento rilascio della CO₂ nel mare, proprio per la non saturazione di CO₂ dell'acqua marina. Questa tecnica, quindi, non sembra del tutto raccomandabile.

Stoccaggio in sedimenti non consolidati a profondità elevate
Alcuni autori [5] hanno proposto lo stoccaggio della CO₂ nei sedimenti non consolidati a profondità molto elevate (3.700 m); sfruttando il fatto che a quelle profondità la CO₂ ha una densità maggiore dell'acqua marina e dell'acqua marina satura di CO₂, come mostrato in Figura 4 [6].

La densità della CO₂ da iniettare è ulteriormente aumentata unendola ad una sospensione di argilla e cenere. Questo materiale fluido è iniettato lateralmente (Figura 5 [8]) nel sedimento ad una profondità di circa dieci metri per evitare danni fisici al fondale marino. Questa tecnica, va considerata con molta cautela, in quanto può danneggiare seriamente l'ecosistema del fondale marino. Gli additivi aggiunti alla CO₂ e lo stato fisico del sedimento possono infatti portare ad interazioni con l'ambiente sottomarino.

Stoccaggio nei sedimenti sottomarini consolidati

Lo stoccaggio nei sedimenti dei fondali marini (Figura 6) [8] sfrutta il fatto che ad elevate profondità la temperatura del mare è di pochi gradi sopra lo zero (3-4 °C). Si opera immettendo, tramite una tubazione, l'anidride carbonica all'interno di un sedimento poroso, che è in grado di trattenere la CO₂

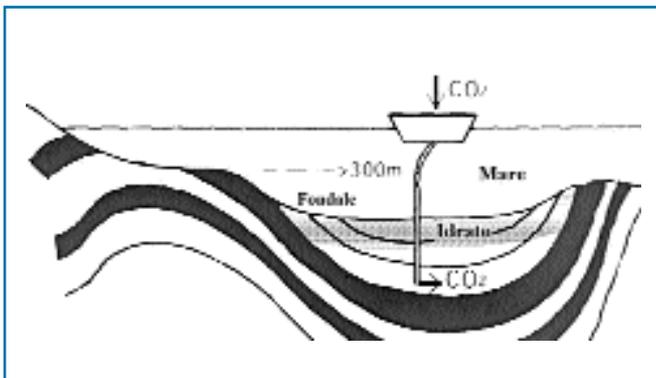


Figura 6 - Tecnica dello stoccaggio nei sedimenti marini consolidati

senza farla venire a contatto con l'acqua del mare. Nei sedimenti porosi si formano gli idrati se ci si trova a profondità di almeno 400 metri. La CO₂ immessa nei sedimenti, quindi, forma all'interno di essi gli idrati al di sotto del fondale oceanico; tali idrati, che non sono quindi in contatto con l'acqua marina, non si sciolgono in essa, evitando il rilascio di CO₂. Questa tecnica è la più sicura di tutte, in quanto si ha un effettivo blocco dell'anidride carbonica.

Stoccaggio della CO₂ tramite immissione di fusi di ghiaccio secco

Un sistema diverso e originale per lo smaltimento nei fondali oceanici è stato recentemente proposto da Murray *et al.* [11]. La tecnica è basata sul fatto che la CO₂ può essere trasformata in forma solida raffreddandola a -78,5 °C, ottenendo un prodotto la cui densità è di circa una volta e mezza l'acqua di mare (1,56 Kg-dm⁻³). Se plasmato come a forma di cono affusolato, "fuso", questo solido ha un'elevata possibilità di giungere in fondo al mare e penetrare abbastanza profondamente nei sedimenti soffici.

In questo modo si ottiene uno stoccaggio permanente della CO₂, tramite la formazione di un intermedio clatrato, nei sedimenti marini.

Per valutare la fattibilità di quest'operazione, occorre considerare il comportamento della CO₂ nell'acqua marina a diverse profondità, sotto differenti condizioni di pressione e temperatura, considerando quindi i flussi di calore che vanno dalla CO₂ solida all'acqua.

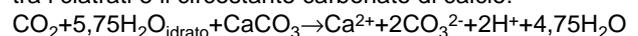
Fino alla profondità di circa 52 metri, che corrisponde al punto triplo del sistema CO₂ (0,52 Mpa), si ha il passaggio della CO₂ da solido a vapore e vi è la presenza di uno strato di gas attorno al fuso.

Da 52 a 400 metri la pressione varia da 0,52 MPa a 4 MPa: in questa zona si ha la fusione della CO₂, all'interfaccia tra l'acqua marina e il cono affusolato; segue il passaggio in fase gassosa con successiva solubilizzazione nel mare. A pressioni superiori ai 40 Mpa, a profondità che superano i 400 metri abbiamo la continua fusione della CO₂.

Le interazioni chimico fisiche che avvengono tra la CO₂ e l'acqua marina nelle profondità oceaniche e quindi nei sedimenti sono determinate oltreché dalle condizioni di pressione e temperatura, anche dalla natura dei sedimenti in cui s'immette la CO₂.

I sedimenti più indicati per un soddisfacente stoccaggio sono quelli ricchi di carbonati, praticamente la CO₂ solida stabilisce in questi sedimenti un gradiente termico con l'ambiente, che comporta un iniziale congelamento dell'acqua marina nei pori dei circostanti sedimenti.

Durante questa transizione, i fenomeni di diffusione fanno innescare, per reazione dell'acqua presente nei pori circostanti, la reazione di formazione degli idrati; dopo di ciò, se ci si trova in sedimenti ricchi di carbonati (sedimenti porosi), si avrà la formazione di ioni carbonato, dovuta all'interazione tra i clatrati e il circostante carbonato di calcio:



Gli ioni carbonato si andranno poi a neutralizzare nell'ambiente marino dando di nuovo la formazione di un precipitato di carbonato di calcio.

Questa tecnica ha il vantaggio di formare gli idrati nei sedimenti senza oneri eccessivi, ma ha il difetto che solamente una piccola percentuale di anidride carbonica del fuso iniziale può essere convertita in idrato.



**Conclusioni**

La possibilità di smaltire l'anidride carbonica nei fondali marini va considerata con molta cautela, studiando accuratamente tutti i possibili equilibri cui la CO₂ è soggetta.

Si devono quindi evitare approcci superficiali che possano indurre facili ottimismo nell'opinione pubblica e in chi dovrà prendere determinate decisioni.

Un parametro da non sottovalutare, infatti, è la solubilità della CO₂, in qualsiasi forma essa si trovi, nell'acqua di mare anche profonda.

Al momento, sembra che la via più sicura per realizzare lo stoccaggio negli oceani sia quella d'indurre la formazione degli idrati della CO₂ all'interno dei sedimenti che si trovano al di sotto dei fondali marini. La CO₂ resta così stabilizzata sotto forma solida e non è a contatto con l'acqua marina, che potrebbe ridiscioglierla e, alla fine, reimmetterla nell'atmosfera.

Altre tecniche proposte, come l'immissione in falde acquifere sotto il suolo dei mari, o come lo stoccaggio ad elevata profondità in sedimenti non consolidati, creano maggiori perplessità e possibili problemi per l'ambiente. In vari paesi, come gli Stati Uniti e il Giappone, sono in corso ricerche al fine di risolvere in maniera definitiva il problema dello smaltimento della CO₂. È auspicabile che anche in Italia la ricerca tecnologica, che fino ad ora si è sviluppata solo per i processi di separazione della CO₂ dai gas industriali che la contengono, s'indirizzi su questo tema.

Bibliografia

- [1] C. Rubbia, R. Vallone, Idrogeno: quale futuro?, *Termotecnica* ottobre 2000 anno LIV-8.
- [2] C. Giavarini, *Chim. Ind.*, 1998, **80**, 1069.
- [3] C. Giavarini, R. Silla, *La Rivista dei Combustibili*, 1999, **52**, 6.
- [4] T. Satoshi, H. Akira *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, 2000, **104** (17), 4164.
- [5] C.S. Wong, R.J. Matear, *Waste Management*, 1997, **17**, 329.
- [6] M. Ozaki, *Waste Management*, 1997, **17**, 369.
- [7] Y. Shindo, Fujioka *et al.*, New concept of deep sea CO₂ sequestration Proc. Int. Symp on CO₂ fixation and Efficient Utilization of Energy 307, 1993.
- [8] H. Koide, Y. Shindo *et al.*, *Energ. Convers. Managem.*, 1997, **38**, 253.
- [9] H. Theng, M. Yamasaki *et al.*, *Energy*, 1997, **22**, 1111.
- [10] H. Theng, M. Yamasaki, Y. Shindo, *Energy*, 1996, **51**, 935.
- [11] C.N. Murray *et al.*, *Energy Convers. Mgmt*, 1996, **37**, 1067.
- [12] C. Murray, H₂-Methanol-CO₂ Cycle: Storage of CO₂ in Deep Marine Sediments using Methanol as a H₂ Transport Vector, Jrc 2000.
- [13] H. Koide, Y. Takhashi *et al.*, *Energy Convers. Manag.*, 1995, **36**, 505.
- [14] R. Korbol, A.Kaddour, *Energy Conv. Manag.*, 1995, **36**, 509.

