



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione e valutazione della capacità di adsorbimento/desorbimento della CO₂ del Carbone "Sulcis"

R. Ciccu, A. Mazzella, C. Tilocca



Dipartimento di Geingegneria e
Tecnologie Ambientali

Report RdS/2010/21

CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DELLA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO
DELLA CO₂ DEL CARBONE "SULCIS"

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

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

ABSTRACT.....	3
INTRODUZIONE.....	4
VALUTAZIONE DELLA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI GAS	6
Isoterme di adsorbimento	7
Proprietà Chimico-Fisiche del Carbone	11
Potere calorifico	11
Densità	12
Superficie specifica.....	13
Porosità	14
Diffusività e permeabilità	14
Il meccanismo di trasporto	17
Rango del carbone, composizione macerale e contenuto di materie minerali	17
Restringimento e dilatazione del carbone	18
Procedura Sperimentale	20
Preparazione dei campioni	20
Scelta dei campioni.....	20
Comminuzione dei campioni.....	21
Caratterizzazione dei campioni	21
Standardizzazione del contenuto di umidità	22
Apparato sperimentale.....	23
Procedura operativa.....	23
Valutazione dei dati analitici di laboratorio.....	24
Risultati sperimentali.....	25

ABSTRACT

Le tecniche di ECBM consentono di ottenere il recupero del CH₄ imprigionato all'interno di un corpo carbonifero attraverso l'iniezione di CO₂ ad alta pressione. Oggigiorno queste tecniche hanno assunto una particolare importanza per due differenti ordini di motivazioni:

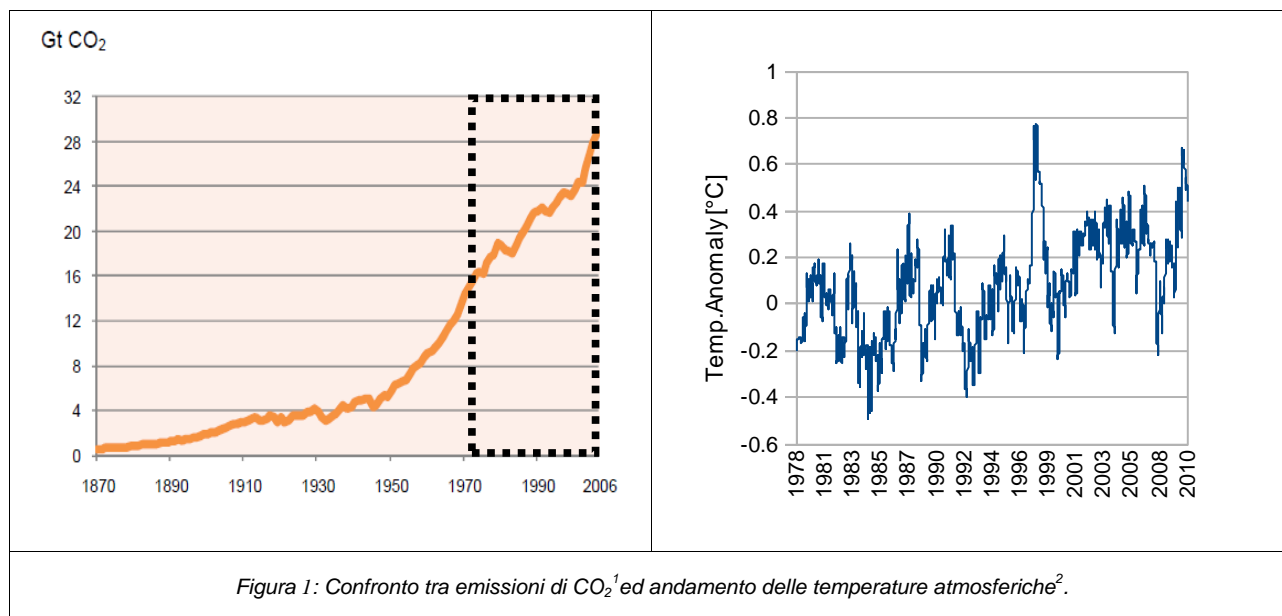
- la possibilità di operare il sequestro di elevati quantitativi di gas serra (i.e. CO₂) per tempi geologici, riducendone quindi la concentrazione in atmosfera;
- l'elevato quantitativo, in funzione della tipologia del carbone (rango, composizione macerale, umidità, struttura microscopica, contenuto di gas, temperatura e pressione del reservoir), di CH₄ che si riesce a liberare.

La corretta determinazione ed interpretazione dei dati di adsorbimento/desorbimento rappresenta uno step operativo di fondamentale importanza per caratterizzare le performance di corpo carbonifero. Infatti, solo attraverso tali dati è possibile valutare il rilascio di gas dal reservoir quando la pressione si riduce per effetto della produzione e del recupero del gas naturale liberato.

Lo lavoro presentato si colloca all'interno di un più ampio studio di prefattibilità per un progetto di CO₂-ECMB all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis (SW-Sardegna, Italia): si è proceduto alla caratterizzazione ed allo studio sperimentale della capacità di adsorbimento/desorbimento di gas del carbone Sulcis.

INTRODUZIONE

Gli effetti prodotti sul clima dall'aumento della concentrazione dell'Anidride Carbonica (CO₂) in atmosfera sono, oggigiorno, riconosciuti a livello mondiale come uno delle problematiche ambientali di maggiore importanza. La correlazione tra le emissioni antropogeniche di CO₂, la concentrazione di CO₂ in atmosfera e l'aumento la temperatura, è ormai una questione ben stabilita e ben accettata (Figura 1).



Per poter attuare una riduzione delle emissioni dei gas serra in atmosfera minimizzando l'impatto negativo sull'economia globale, sono allo studio differenti strategie che prevedono:

- una riduzione dell'utilizzo estensivo dei combustibili fossili;
- lo sviluppo di tecnologie energetiche a più alto rendimento;
- l'applicazione delle tecniche di sequestro dell'anidride carbonica;
- la riduzione degli sprechi energetici.

Nonostante lo stoccaggio della CO₂ all'interno di idonei serbatoi geologici (*Geological Carbon Sequestration*, GCS) costituisca solo una delle opzioni disponibili, uno dei vantaggi più evidenti di queste tecniche è rappresentato dal fatto che la CO₂ viene imprigionata all'interno del serbatoio geologico attraverso dei processi chimici-fisici che, è stato dimostrato, sono stabili per tempi geologici. Per questo motivo, a livello internazionale, le tecniche di GCS stanno acquisendo una sempre maggiore importanza.

Le esperienze condotte già da alcuni anni negli USA³, in Canada⁴, in Australia⁵, in Belgio⁶ ed in Olanda⁷

1 - International Energy Agency, (2009). CO₂ emission from fossil fuels. France 2009, pp. 82

2 - The Alabama Weather Page, url: <http://vortex.nsstc.uah.edu/data/msu/t2lt/uahncdc.lt>

3 - Lyle D., (1994). Hart's Oil Gas World. pp. 55-56

4 - Wong S., Gunter B., (1995). Testing CO₂-Enhanced Coalbed Methane Recovery. Greenhouse Gas R&D, 1995 pp.1-4

5 - Faiz M.M., Saghafi A., Barclay S.A., Stalker L., Sherwood N.R., Whitford D.J., (2007). Evaluating geological sequestration of CO₂ in bituminous coals: The southern Sydney Basin, Australia as a natural analogue. International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 1, Issue 2, April 2007, pp. 223-235

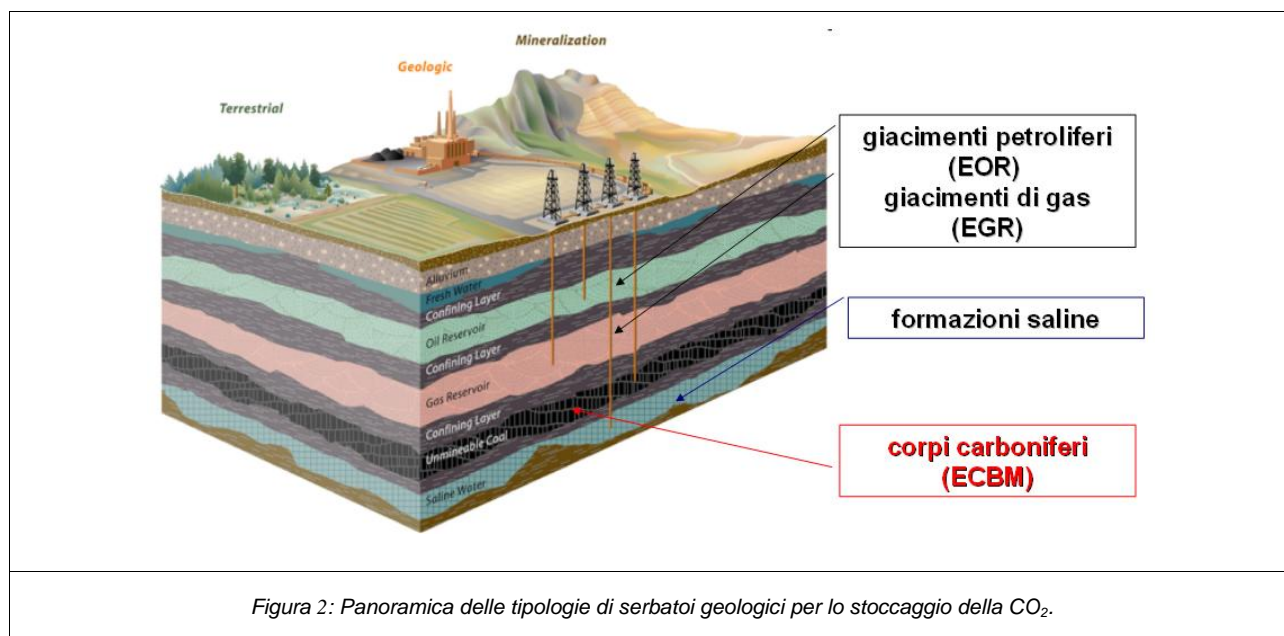
6 - Dressen R., Van Tongeren P., Laenen B., Dusar M., Wolf K., (2000). CO₂ Storage/ECBM Production Scenarios for the Campine Basin (Belgium). Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, August 2000.

hanno evidenziato i fattori di successo di tali tecniche:

- disponibilità e diffusione dei serbatoi geologici in grado di contenere in sicurezza per tempi geologici la CO₂;
- elevata capacità di contenimento dei serbatoi geologici (alcuni studi indicano che, a scala mondiale, possano essere immagazzinate fino a 10.000 Gt di CO₂);
- possibilità di realizzare il GCS con tecnologie già esistenti, affidabili ed economiche;
- possibilità di pianificare il GCS già durante le fasi progettuali raggruppando, quando possibile, le sorgenti di CO₂ direttamente nei pressi dei siti di stoccaggio;

Le ricerche internazionali per la definizione dei serbatoi più idonei al contenimento di grossi quantitativi di CO₂, hanno identificato tre tipologie principali di serbatoi (Figura 2):

- i **duomi salini** che, grazie alle loro caratteristiche di mineralogiche e morfologiche, rappresentano delle trappole naturali perfette;
- i **giacimenti petroliferi esauriti** in cui si sfrutta la pressione di confinamento del gas per favorire la completa estrazione del petrolio e/o del gas naturale presente;
- i **corpi carboniferi** non più coltivabili economicamente perché, ad esempio, troppo sottili o troppo profondi.



Tra le alternative presentate, l'iniezione di CO₂ all'interno di corpi carboniferi ha assunto, negli ultimi anni, particolare interesse sia perché, su scala mondiale, sono geologicamente molto diffusi e si rinvencono, solitamente, nelle aree in cui sono presenti le centrali termoelettriche, ma anche e soprattutto perché i processi chimico-fisici che si instaurano tra la fase carboniosa ed il gas iniettato determinano la liberazione del gas naturale (formato prevalentemente da una miscela variabile di Metano, Etano, Propano e Butano) imprigionato nella sostanza organica. Tale tecnica, nota con il nome **Enhanced Coal Bed Methane (ECBM)**, consente una riduzione della concentrazione di CO₂ in atmosfera ed un controbilanciamento dei costi operativi per la cattura, la compressione, il trasporto, l'iniezione ed il monitoraggio ambientale con le rendite

provenienti dallo sfruttamento del gas naturale (a livello globale si stima che, all'interno dei giacimenti carboniferi mondiali, possano essere stoccati più di 225 Gt di CO_2).

VALUTAZIONE DELLA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI GAS

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).

Nell'adsorbimento di tipo chimico l'adsorbato 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).

Nell'adsorbimento di tipo fisico agiscono forze di Vanderwaals ed elettrostatiche e, pertanto, il legame che si instaura è reversibile. Il processo è esotermico e l'energia coinvolta un ordine di grandezza minore (2-10 kcal/mol). La forza di legame tra l'adsorbato e il solido può essere stimata attraverso il punto di ebollizione. È verosimile che l'adsorbimento sia monostato a bassa pressione e diventi multistato a pressioni elevate.

I carboni sono capaci di adsorbimento seguito da assorbimento e possibile riorganizzazione della intricata struttura macromolecolare. L'adsorbimento 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'adsorbimento 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. Carente è infatti la conoscenza sui fenomeni di assorbimento nella porosità del carbone e mancano dati quantitativi sul fenomeno di rigonfiamento.

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 adsorbimento 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.

I risultati della simulazione consentiranno di stimare la capacità di immagazzinamento della CO₂ degli strati di carbone e di valutare l'economicità del processo, nonché di definire le condizioni operative più favorevoli.

La capacità di adsorbimento 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 adsorbimento/desorbimento di gas di un corpo carbonifero e per poterne, quindi, prevedere il comportamento a lungo termine, diventa di fondamentale importanza conoscere le caratteristiche del carbone: alcune influenzano positivamente la capacità di adsorbimento/desorbimento di gas, altre la influenzano negativamente.

A complicare ulteriormente il discorso contribuisce il fatto che il carbone, essendo composto da una varietà di minerali inorganici e da materiali di origine organica disposti nello spazio tridimensionale secondo modalità diverse a seconda della genesi del giacimento e della storia geologica e tettonica a cui è stato sottoposto, tende a modificare le sue caratteristiche, talvolta anche in maniera radicale, durante lo stesso processo di adsorbimento/desorbimento.

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).

Isoterme di adsorbimento

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.
- in alternativa, 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 adsorbimento/desorbimento.

Le **isoterme di adsorbimento** sono delle particolari curve che, esprimendo la quantità di gas adsorbita in funzione della pressione ed 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'adsorbimento 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 adsorbimento.
- metodo e cromatografico: l'isoterma di adsorbimento 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.

Le principali tipologie di curve di adsorbimento sono rappresentate in [Figura 3](#).

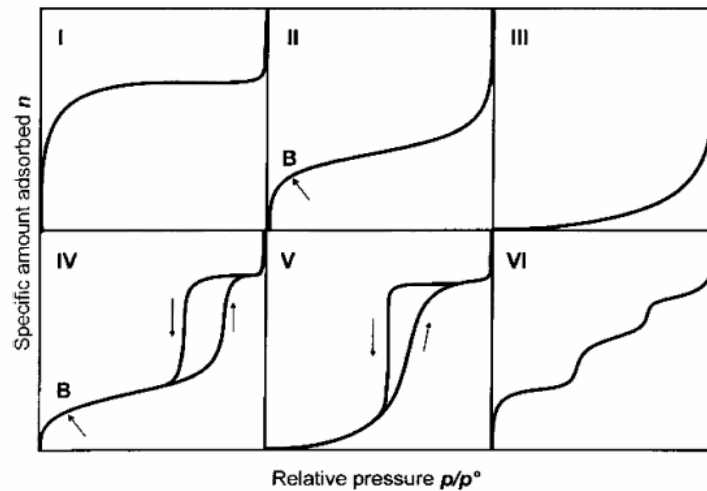


Figura 3: Tipologia di isoterme di adsorbimento⁹.

La quantità di gas che può essere estratta da un campione solido dipende dalla massa del materiale, dalla temperatura, dalla pressione e dalla natura del solido e del gas.

Con riferimento alla **Figura 3**:

- l'isoterma di tipo I (solitamente valida per CO₂ e di CH₄ su carbone) si produce quando le molecole di adsorbato formano un monostrato su un solido non poroso o quando l'adsorbimento 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 adsorbimento in macropori o sulla superficie di un materiale non poroso;
- l'isoterma di tipo III si ottiene nei casi 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 adsorbente 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.

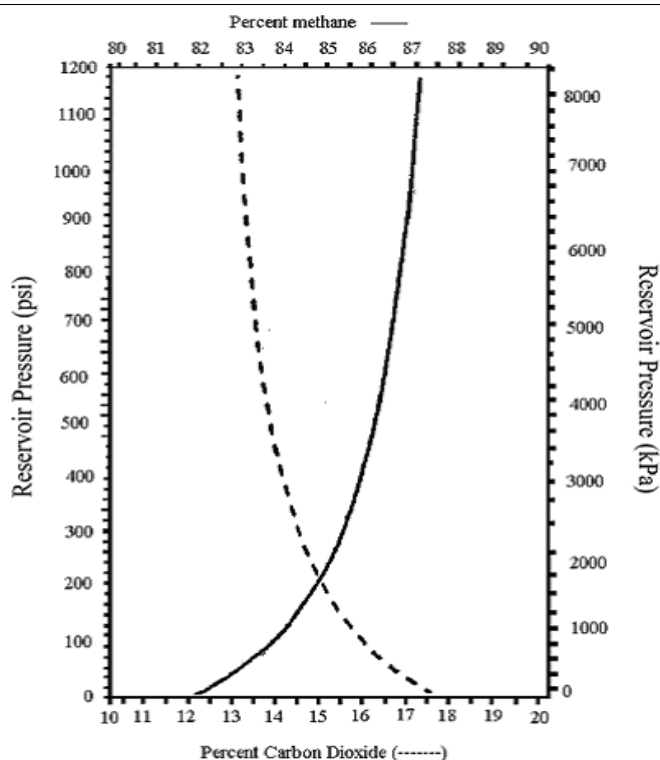


Figura 4: Variazione tipica della composizione dei gas nello strato di carbone al decrescere della pressione¹⁰.

Sul tema sono state condotte diverse ricerche e proposte equazioni con conclusioni talora contraddittorie, tanto da richiedere ulteriori indagini per chiarire gli aspetti controversi del problema.

La variabilità dipende dalle isoterme di desorbimento di CH₄, CO₂ (e N₂) per il tipo di carbone che costituisce lo strato “serbatoio”.

E' interessante notare che la quantità di ciascun gas adsorbito nel carbone non è proporzionale alla quantità dello stesso gas allo stato libero.

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 5](#).

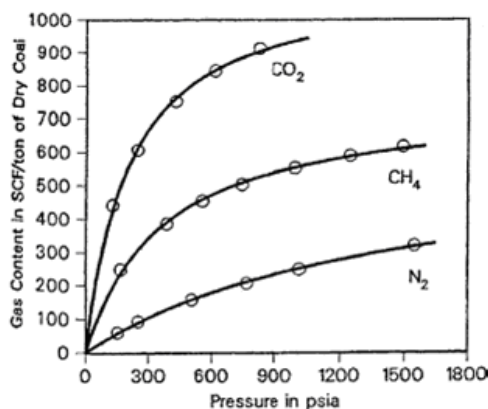


Figura 5: Adsorbimento/assorbimento di gas puri nel carbone in funzione della pressione e¹¹.

Nel caso di miscele binarie o ternarie di gas è in linea di principio ipotizzabile che ci potrà essere competizione reciproca e pertanto l'adsorbimento sul carbone di ciascuno dei componenti dovrebbe essere influenzato dalla presenza e concentrazione degli altri.

Il problema è stato studiato scientificamente ricorrendo a equazioni e modelli con verifiche sperimentali. Si è tuttavia trovato che le quantità di gas adsorbiti non differivano di molto se immessi a contatto col carbone isolatamente o in miscela, segno che la competizione è scarsa e prevale sempre il gas più affine con la stessa forza di legame quasi indipendentemente dalla presenza degli altri.

Si è potuto stabilire che il rapporto delle quantità adsorbite nel caso dei gas singoli e delle miscele ternarie si mantiene proporzionale a 4:2:1 per CO₂, CH₄ e N₂, rispettivamente.

La presenza dell'acqua nel carbone ha un'influenza importante nei fenomeni di adsorbimento. L'acqua 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 ha un ruolo significativo nella capacità di adsorbimento del metano da parte del carbone come mostrato dalle curve di **Figura 6**.

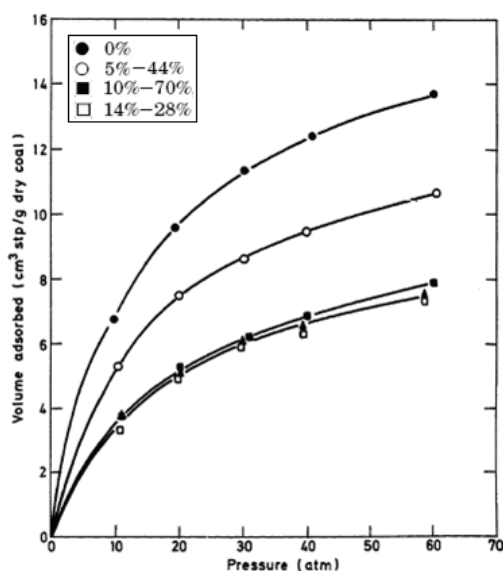


Figura 6: Influenza dell'umidità nelle isoterme di adsorbimento del metano alla temperatura di 30 °C su un carbone americano¹².

Molti carboni giovani di basso rango presentano una maggiore affinità con l'acqua rispetto al CH₄ e pertanto sono in generale scarsamente metaniferi. Questo potrebbe essere il caso del Sulcis (le miniere sarde sono poco "gritose" e questo non è un fattore favorevole per il successo delle tecniche ECBM). Il contenuto di

11 - Yee D., Sedile J.P., Hanson W.P., (1993). AAPG Stud. Geol. 1993,38, pp. 203-218.

12 - Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., (1974). Fuel, 1974, 53, pp. 186-190

umidità del carbone influenza inoltre la quantità di CO₂ che può essere imbibita nel carbone 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.

I due principali fattori che controllano la quantità di CH₄ nel carbone sono rappresentati dalla pressione di confinamento, dipendente dalla profondità dello strato e la superficie specifica dei micropori. Se le condizioni di temperatura e pressione sono favorevoli, il carbone può trattenere una quantità di metano fino a 5 volte quella immagazzinabile nei normali serbatoi di gas di uguale volume.

Infine è stato dimostrato che la capacità di adsorbimento del metano decresce al crescere della temperatura oltre che del contenuto di umidità.

Proprietà Chimico-Fisiche del Carbone

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 per le diverse categorie di combustibili è riportato nella **Figura 3** seguente in raffronto con quello di altri combustibili fossili di impiego corrente per la produzione di energia.

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/-]
Metano [m3]	8.500
Gasolio [l]	10.000
GPL [m3]	9.000 c
Energia elettrica [kWh]	860

Figura 7: Potere calorifico dei principali combustibili fossili.

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

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:

- la densità reale (che prende in considerazione solo il volume della frazione solida priva di pori), può essere correlata al rango del carbone e in particolare al contenuto di C come indicato in **Figura 8**;
- la densità particellare (massa dell'unità di volume del solido inclusi pori e microfratture), 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. La densità particellare è 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 (che prende in considerazione il volume totale del terreno, compresi quindi tutti gli spazi vuoti), è determinata con metodi picnometrici usando solventi organici. .

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.

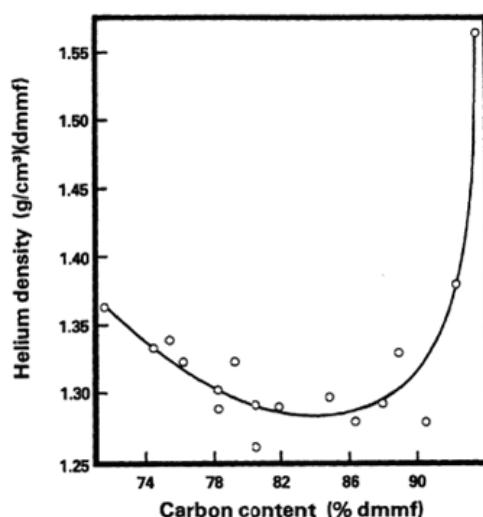


Figura 8: Variazione della densità con elio dei carboni in funzione del contenuto di C¹³.

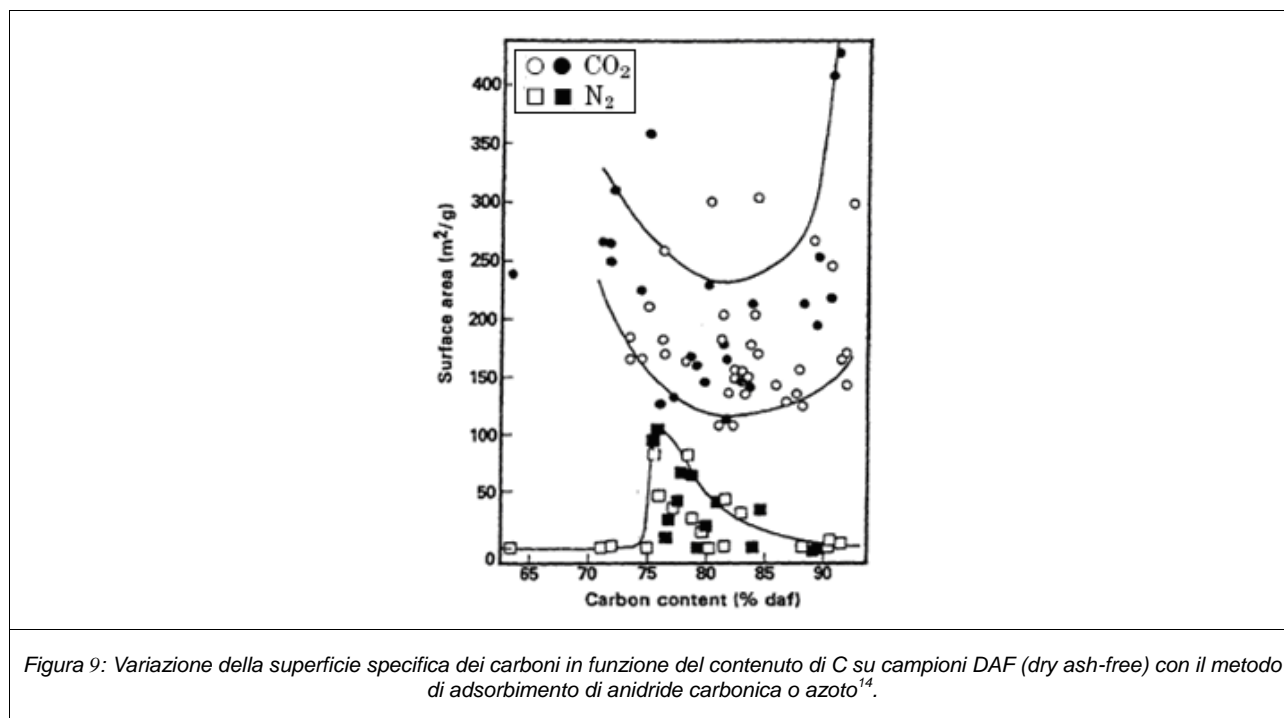
Superficie specifica

La superficie specifica del carbone, strettamente legata alla porosità e soprattutto alla porosimetria, che descrive la tipologia e la distribuzione statistica delle dimensione media dei pori, è di importanza

determinante poiché essa fornisce i "siti" per l'adsorbimento della CO_2 . Essa si misura attraverso esperimenti di adsorbimento di gas quali azoto o anidride carbonica. Recentemente si è deciso di scegliere la CO_2 per la definizione del metodo standard di misura.

Si osserva che il metodo con la CO_2 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 m^2/g e non sembra ci sia un'evidente correlazione con il contenuto di C come si evince dal diagramma di [Figura 9](#).



Porosità

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

- macropori (>500 Å),
- mesopori (20-500 Å),
- micropori (8-20 Å),
- 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 CO_2) o dalla quale vengono rimossi (estrazione di CH_4).

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:

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

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

Diffusività e permeabilità

Si può distinguere tra permeabilità intrinseca del carbone, che dipende essenzialmente dalla natura della sostanza organica, e la permeabilità dello strato di carbone, usata per descrivere il trasporto di gas attraverso il sistema di fratture presenti nel giacimento.

È evidente che il successo di un'operazione di sequestro geologico della CO_2 in strati di carbone dipende dalla capacità del carbone di consentire una buona mobilità della CO_2 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 CO_2 e da questo al pozzo di estrazione per il CH_4 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 CH_4 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 corroborate da evidenze 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 le 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 10](#).

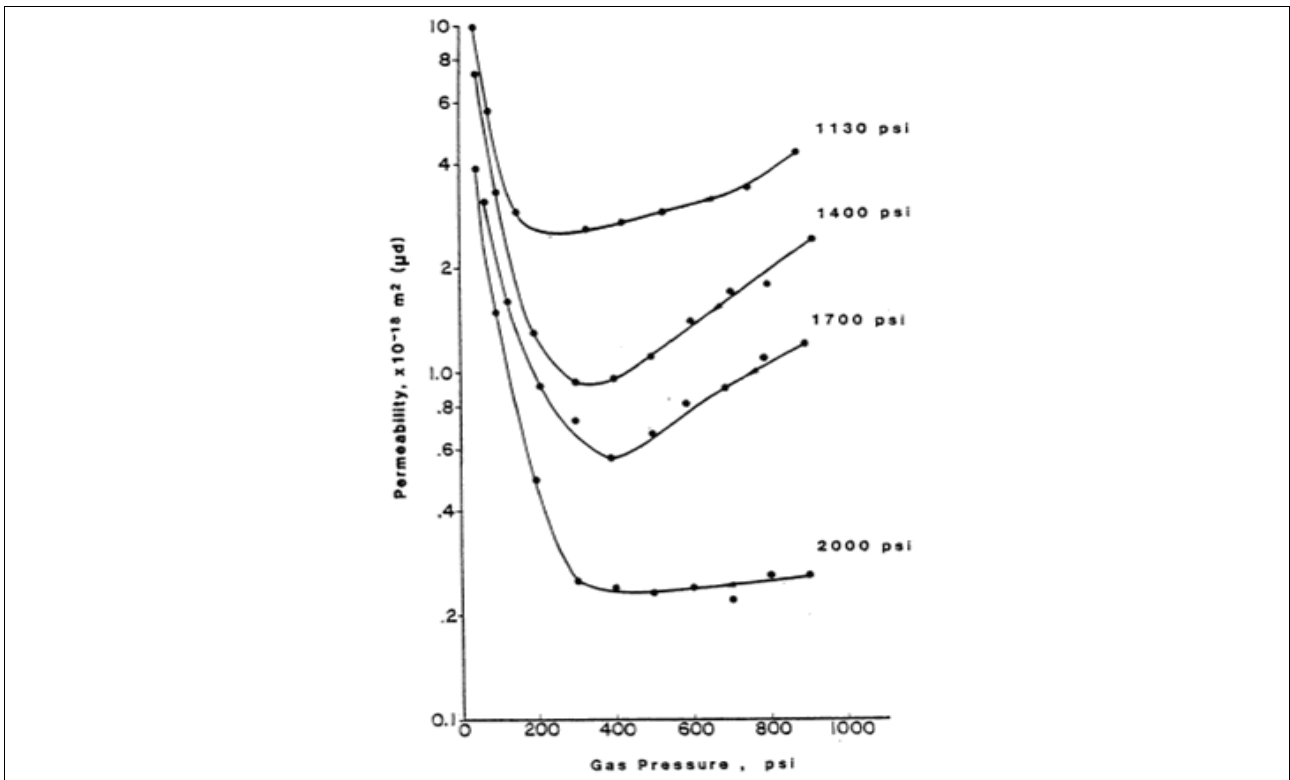


Figura 10: Andamento della permeabilità in funzione della pressione per diversi livelli di stress¹⁵.

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 11](#).

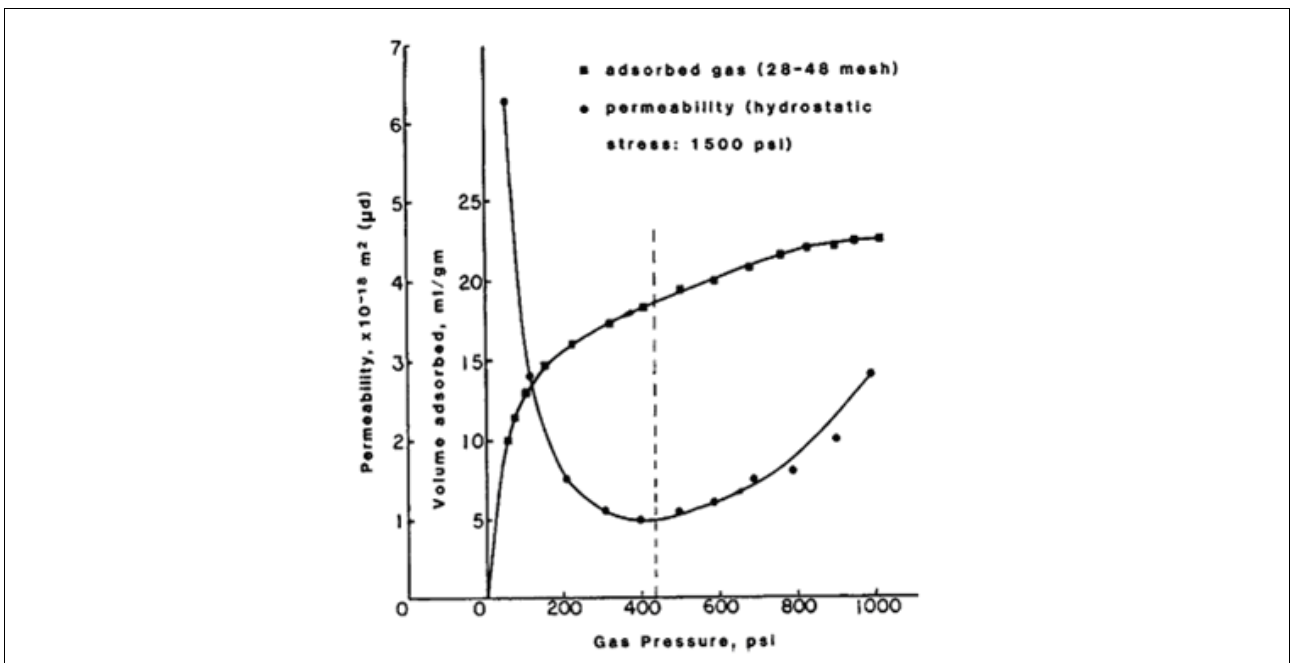


Figura 11: Andamento della permeabilità in funzione della pressione per diversi livelli di stress¹⁶.

15 - Harpalani S., Zhao X., (1998). An investigation the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability, Proc. Coalbed Methane Symp. , Un. Alabama, Tuscaloosa, 1989, pp. 57-64

16 - Harpalani S., Zhao X., (1998). An investigation the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability, Proc. Coalbed Methane Symp. , Un. Alabama, Tuscaloosa, 1989, pp. 57-64

Il meccanismo di trasporto

Il trasporto del gas attraverso lo strato di carbone contenente generalmente acqua avviene secondo un processo nel quale si possono individuare due stadi.

1. A seguito della riduzione di pressione dovuta alla rimozione dell'acqua che riempie gli spazi liberi nel carbone, il gas è desorbito e migra attraverso la microporosità della matrice carboniosa secondo un modello dominato dalla diffusione;
2. Una volta raggiunto il sistema di clivaggi il gas si muove verso il pozzo di estrazione insieme all'acqua e alle sostanze in essa disciolte. Il flusso è di tipo laminare dominato dalla legge di Darcy.

Il regime di trasporto dipende anche dalla distanza tra la zona di desorbimento e il pozzo di estrazione: se la "distanza di richiamo" (raggio di influenza del drenaggio) aumenta, il regime del flusso si sposterà progressivamente passando dal modello controllato dalla diffusione a quello dominato dal modello di Darcy nel quale diventa importante la permeabilità dello strato determinata dall'intensità dei clivaggi.

La produzione di gas comporta una iniziale riduzione di pressione per attivare il flusso a seguito della rimozione dell'acqua interstiziale intrappolata nel sistema dei clivaggi.

Con la riduzione della pressione dovuta alla rimozione acqua dal livello originario nel serbatoio al valore critico corrispondente alla pressione di saturazione, il gas è desorbito e può migrare attraverso il sistema interconnesso di micropori e in seguito convogliato nelle tubazioni di drenaggio.

Rango del carbone, composizione macerale e contenuto di materie minerali

Diversi studi hanno dimostrato che la permeabilità e la porosità sono correlate al rango del carbone: tipicamente i carboni di alto rango presentano una bassa permeabilità. Inoltre anche la capacità di adsorbimento di gas dipende dal rango.

Nei carboni di basso rango quale il Sulcis la porosità è principalmente dovuta ai macropori. L'accessibilità del sorbato alla matrice carboniosa diminuisce al crescere del rango. Tuttavia nei carboni di basso rango l'affinità all'acqua è maggiore di quella nei confronti del metano.

In molti progetti commerciali di estrazione del metano si è riscontrato che i carboni di rango intermedio presentano una buona permeabilità e un massimo contenuto di gas.

Il rango è importante anche per quanto riguarda la diffusione della CO₂ nella matrice carboniosa. I carboni marcatamente bituminosi richiedono una maggiore energia di attivazione rispetto alle antracite perché avvenga il desorbimento del sorbato.

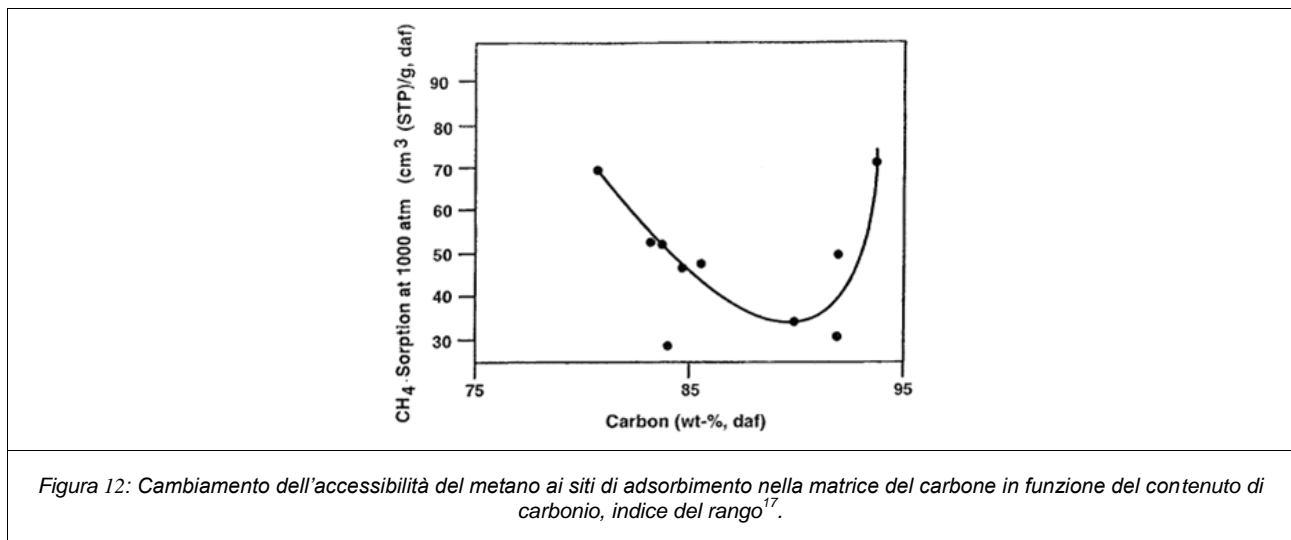
L'umidità inerente, maggiore nei carboni giovani di basso rango, comporta una diminuzione della capacità di adsorbimento e ritenzione del metano.

Peraltro, la capacità di adsorbimento è generalmente più alta nei carboni ricchi di vitrinite, caratterizzati da alta permeabilità. Per quanto concerne la capacità di sequestro della CO₂, è stato dimostrato che le bande di vitrinite presenti nel carbone, indipendentemente dal rango, hanno una superficie specifica che può arrivare fino a 220 m²/g, molto maggiore di quella della fusinite (intorno a 35 m²/g). La capacità della sola vitrinite corrisponde quindi approssimativamente alla capacità dell'intero carbone di imbibire la CO₂.

La questione riguardante l'influenza del rango sulla capacità di immagazzinamento di gas resta ancora controversa anche per l'influenza incrociata di diversi fattori non direttamente correlabili al rango.

Infatti, nonostante si sia spesso ritenuto accettabile che le maggiori capacità competano ai carboni di rango più elevato, l'esperienza dimostra che la correlazione tra capacità di adsorbimento del metano e il rango del

carbone è al più molto debole come mostra il diagramma di **Figura 12** che peraltro presenta un andamento conforme a quelli della densità e della superficie specifica in funzione del rango del carbone.



Il contenuto di materia minerale nel giacimento di carbone (tipo e proporzione) sembra avere un effetto trascurabile sulla capacità di adsorbimento del metano.

Restringimento e dilatazione del carbone

Il carbone non ha una matrice rigida e solida, ma è un polimero che subisce l'azione del gas o del solvente con il quale viene a contatto. La sua matrice si restringe a contatto con l'acqua o per desorbimento degli idrocarburi e si gonfia se un gas è adsorbito sulla sua superficie e all'interno dei pori.

Spesso questo comportamento del carbone, si traduce in una certa irreversibilità del processo. È stato ipotizzato che una contrazione di volume del 20% può essere spiegata con il collasso dei macropori con dimensione intorno a 70 Å che quindi non potranno più trattenere acqua.

Si è inoltre accertato che il fenomeno di ritiro presenta una certa anisotropia e pertanto si manifesta in modo diverso a seconda della direzione. Il ritiro è tendenzialmente maggiore nei carboni con un più elevato contenuto di umidità.

Per quanto concerne il rigonfiamento a seguito di iniezioni di CO₂, i risultati sperimentali su diversi campioni di carbone mostrano che l'entità del rigonfiamento dipende dalla pressione di iniezione della CO₂ e cresce considerevolmente per pressioni dell'ordine di alcuni MPa quali quelle che corrispondono alle pressioni litostatiche alla profondità di diverse centinaia di metri. Il rigonfiamento non è totalmente reversibile ed è pertanto sensibile a cicli alternati e ripetuti della pressione a seguito della maggiore quantità di CO₂ che resta intrappolata nei micropori.

Anche la velocità di espansione dipende dalla pressione: in un campione di lignite il raggiungimento dell'espansione di equilibrio può essere quasi istantaneo.

L'adsorbimento/desorbimento di gas influenza ovviamente anche la permeabilità dello strato. Nel corso dell'estrazione del metano la matrice del carbone subisce infatti una contrazione in funzione della temperatura e della pressione.

Questo non avviene con continuità fin dall'inizio dell'estrazione del gas e per piccoli decrementi della pressione. Alcuni esperimenti hanno infatti consentito di individuare una pressione critica al disotto della

quale il ritiro comincia a diventare significativo con conseguente incremento della permeabilità.

Procedura Sperimentale

Come per ogni procedura analitica di laboratorio, il preciso controllo delle condizioni sperimentali e delle metodologie applicate, rappresenta un requisito fondamentale perché sia garantita l'accuratezza dei risultati.

In questa sezione verranno descritti:

- i criteri di analisi e di preparazione dei campioni di carbone;
- le strumentazioni possedute dal Dipartimento di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari;
- le procedure applicate per la definizione delle isoterme di adsorbimento/desorbimento di gas di campioni di carbone;
- i primi risultati ottenuti su campioni di carbone "Sulcis".

Preparazione dei campioni

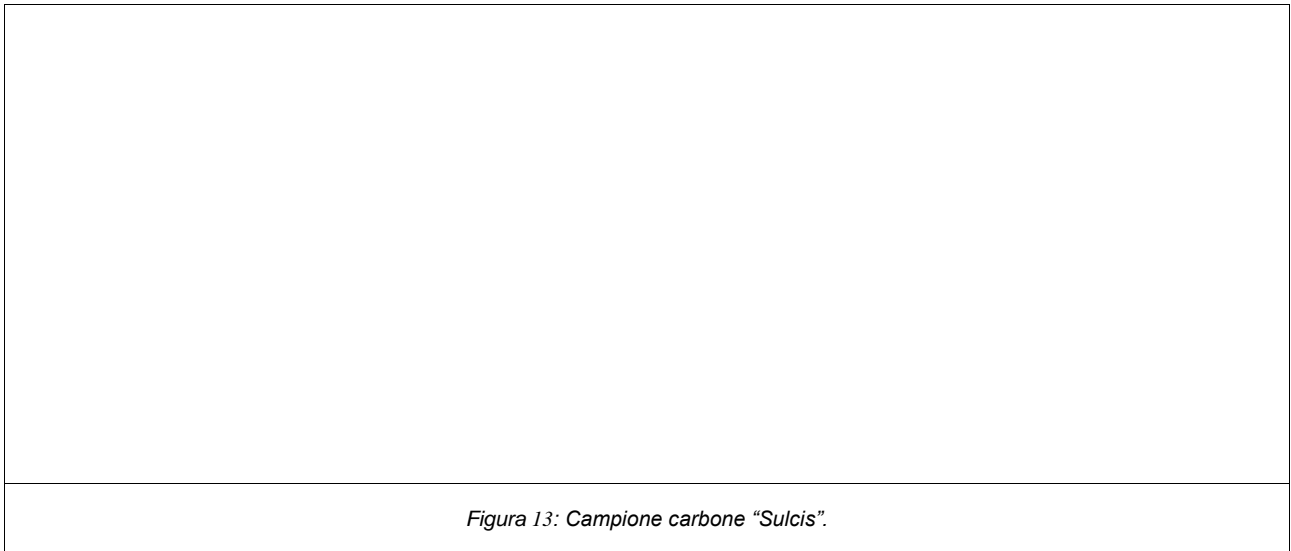
La scelta e la preparazione dei campioni di carbone rappresenta uno step cruciale all'interno di qualsiasi procedura sperimentale. L'intero procedimento può essere riassunto nelle seguenti fasi:

- scelta dei campioni per le prove di adsorbimento/desorbimento;
- comminuzione dei campioni;
- caratterizzazione dei campioni;
- standardizzazione del contenuto di umidità.

Scelta dei campioni

Per le prove sperimentali di valutazione della capacità di adsorbimento/desorbimento di gas sono stati utilizzati campioni di grezzo in pezzatura proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus, cernito a mano per eliminare le materie minerali presenti in dimensioni grosse ([Figura 13](#)).





Il carbone "Sulcis" è classificato come sub-bituminoso B/A (ASTM) o "glanzbraunkohle" (DIN)¹⁸, al limite delle ligniti picee.

Il campione è stato macinato secondo la procedura descritta nel paragrafo **Comminuzione dei campioni per le prove** e la caratterizzazione, i cui risultati sono indicati nel paragrafo **Caratterizzazione dei campioni**, è stata effettuata a valle del circuito di comminuzione.

Comminuzione dei campioni

La fase di caratterizzazione dei campioni e la successiva fase di esecuzione delle prove sperimentali sono, com'è ovvio, precedute dalla fase di preparazione granulometrica dei campioni di carbone "Sulcis" cernito che sono arrivati presso il DIGITA in pezzatura grossolana. In particolare, il carbone "Sulcis" cernito di partenza presenta una pezzatura grossolana con dimensioni massime intorno ai 200 mm.

La letteratura scientifica internazionale¹⁹ indica che la riduzione delle dimensioni dei campioni al di sotto del limite di 60 mesh (0.251 mm) consente una diminuzione del tempo richiesto per completare le prove sperimentali poiché la comminuzione diminuisce 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 opportune analisi immediate, hanno indotto a condurre la macinazione in modo da ottenere un prodotto passante al 100% al vaglio da 0,212 mm, di seguito denominato **Sulcis -0.212** (Figura 14).

Tale comminuzione del carbone è stata condotta attraverso:

- una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle;
- ed una successiva fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso.

18 - Agus M., Garbarino C., Solfo organico negli strati di carbone di un foro di sonda del bacino del Sulcis (Sardegna sud-occidentale)., Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, Vol. 41, Anno 1986, pp. 69-74

19 - Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., (1990). Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. SPE 20728, 1990. pp.157-170

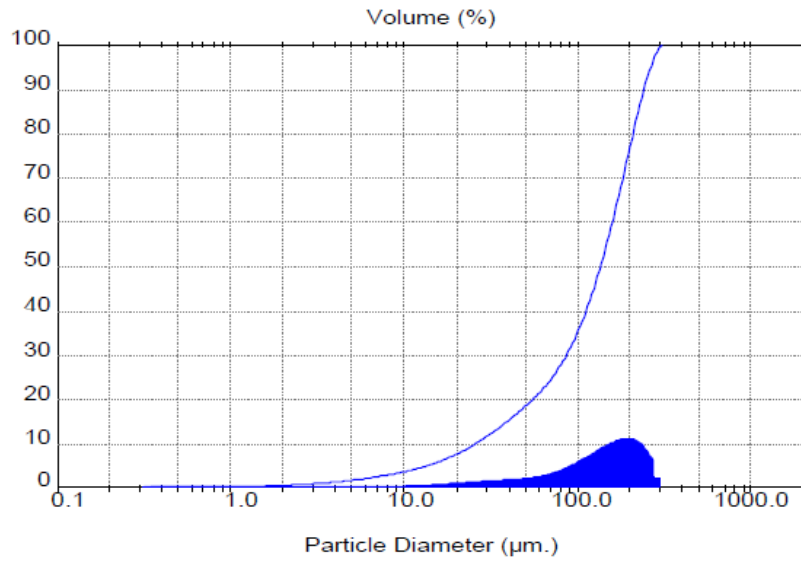


Figura 14: Curva granulometrica del Sulcis -0.212.

Caratterizzazione dei campioni

L'analisi immediata è stata effettuata per via strumentale con l'apparecchio LECO MAC 400 i cui risultati sono riportati nella seguente [Tabella 1](#):

<i>Tabella 1: Caratteristiche del Sulcis -0.212.</i>		
	T.Q. [%]	Dry [%]
Umidità	8.66	
Materie Volatili	48.99	53.63
Ceneri	7.10	7.77
C Fisso	35.25	38.60

La massa volumica determinata mediante picnometro AccuPyc 1330, è risultata essere $1,4366 \text{ g/cm}^3$.

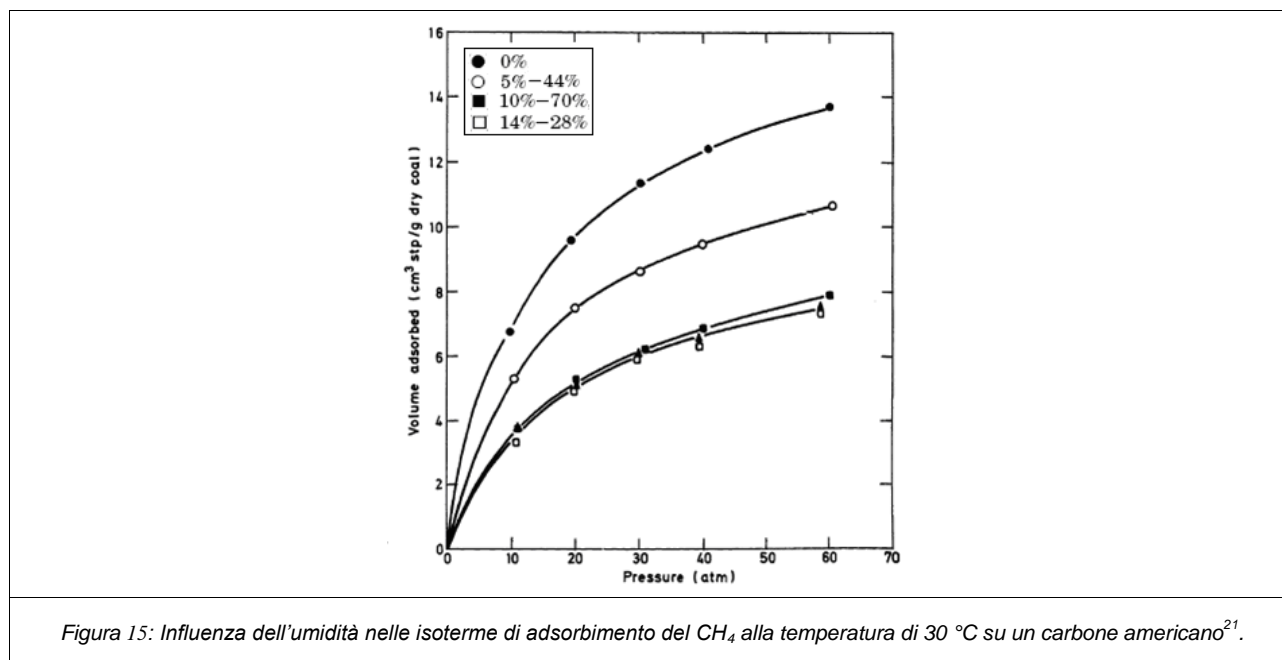
Il potere calorifico superiore, determinato mediante calorimetro adiabatico di Parr è risultato pari a 6853 kcal/kg.

I risultati dell'analisi effettuata mediante l'apparecchio LECO CHN-1000 sono riportati nella [Tabella 2](#):

<i>Tabella 2: Caratteristiche del Sulcis -0.212.</i>			
	C [%]	H [%]	N [%]
Sulcis -0.212	66.681	5.070	1.774

Standardizzazione del contenuto di umidità

Il contenuto di umidità all'interno del carbone possiede un ruolo fondamentale nei processi di adsorbimento/desorbimento di gas. La letteratura scientifica internazionale²⁰ indica una forte riduzione della capacità di adsorbimento, sia della CO₂ che del CH₄, da parte dei carboni con l'aumento del contenuto di umidità (Figura 15).



Per eliminare l'influenza dell'umidità dai risultati delle prove sperimentali, tutti i campioni utilizzati per la costruzione delle isoterme, sono stati preventivamente asciugati in stufa a 105°C per 24 ore.

Apparato sperimentale

Lo strumento (schematicamente rappresentato in Figura 16), interamente costruito all'interno del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari, è mostrato in Figura 17. L'apparecchiatura è costituito 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 le celle e tra la reference cell e la linea di alimentazione dei gas;
- una valvola di collegamento delle linee di alimentazione per l'approvvigionamento della CO₂ e del CH₄;
- 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 e del CH₄;

20 - Ozdemir E., Schroeder K., (2009). Effect of Moisture on Adsorption Isotherms and Adsorption Capacities of CO₂ on Coals. Energy & Fuels, 2009.

21 - Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., (1974). Fuel 1974, 53, 186-190.

- un bagno termostatico idoneo a garantire il mantenimento della temperatura 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.

Procedura operativa

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

1. inserimento del campione (40 g di Sulcis -0.212) all'interno della sample cell;
2. regolazione della temperatura interna allo strumento (per le prove effettuate si è deciso di lavorare fissando la temperatura a 60°C);
3. caricamento della reference cell di volta in volta con una pressione maggiore di quella necessaria per il completamento del corrente step di adsorbimento;
4. apertura della valvola di comunicazione tra reference cell e sample cell in maniera da consentire l'equilibramento della pressione tra le due celle;
5. chiusura della valvola di comunicazione tra le due celle e monitoraggio dei valori di pressione fino al raggiungimento di un valore per cui la pressione non decresce per più di 30 minuti (indice convenzionale del terminato adsorbimento).
6. ripetizione delle fasi 4. e 5. fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio tra le due celle.
7. misura dell'isoterma di desorbimento (se desiderata)
8. interpretazione matematica dei dati mediante l'equazione Soave-Redlich-Kwong²² per i gas reali in condizioni critiche.

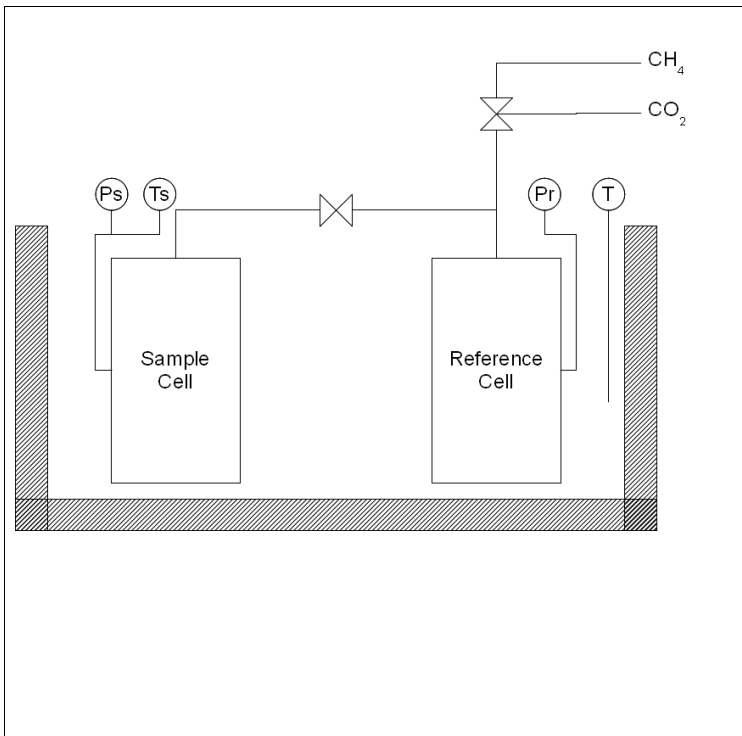


Figura 16: Rappresentazione schematica apparecchiatura DIGITA.



Figura 17: Apparecchiatura DIGITA.

Valutazione dei dati analitici di laboratorio

Le analisi condotte sul carbone Sulcis consentono di descrivere le curve di adsorbimento e desorbimento dei gas metano ed anidride carbonica. L'isoterma di adsorbimento (Figura 18) 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.

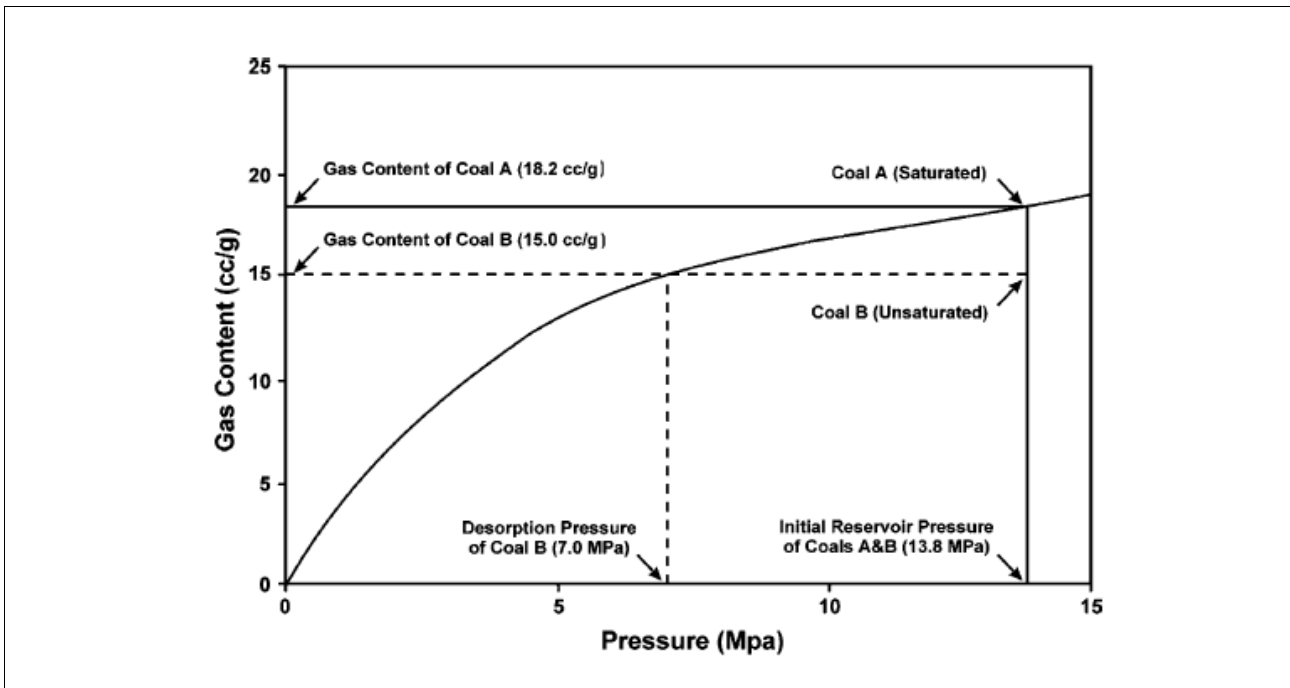


Figura 18: Andamento schematico dell'isoterma di adsorbimento per un carbone saturo (A) ed uno sottosaturo (B): la linea continua indica il massimo quantitativo di gas che può essere stoccato ad ogni pressione del reservoir.

Le curve di adsorbimento si ottengono attraverso misure di laboratorio (ottenute 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.

Per l'interpretazione dei dati raccolti durante ciascuna prova sperimentale, è stata utilizzata l'equazione di stato per i gas reali di Soave-Redlich-Kwong²³ espressa dall'equazione seguente:

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

dove:

- p è la pressione;
- R è la costante universale dei gas;
- T è la temperatura assoluta;
- V_m è il volume molare (anche definito dal rapporto V/n tra il volume ed il numero di moli) di una mole di gas;
- a, b sono due costanti specifiche per la specie chimica considerata e definite, attraverso i valori della temperatura critica e della pressione critica, come:

$$a = \frac{0.42747R^2T_c^2}{P_c}; b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}$$

- α è una costante definita, attraverso il valore del fattore acentrico e della temperatura ridotta come:

$$\alpha = 1 - 0.48508\alpha - 1.55171\alpha^2 - 0.17613\alpha^3 \left[1 - T_r^{0.5} \right]^2$$

con $T_r = \frac{T}{T_c}$; $\alpha = -\log_{10} \left[\frac{P_s}{P_c} \right] - 1$ dove P_s è il valore della pressione di saturazione

Risultati sperimentali

Nella **Figura 19** è riportato il risultato delle prove di adsorbimento compiute sui campioni di Sulcis -0.212 alla temperatura di 60°C.

Il trend dell'adsorbimento assoluto evidenziato dalle prime prove che sono effettuate alla temperatura di 60°C mostra un andamento crescente con l'aumentare della pressione.

In fase di completamento la costruzione dell'intera isoterma di adsorbimento per la temperatura dei 60°C.

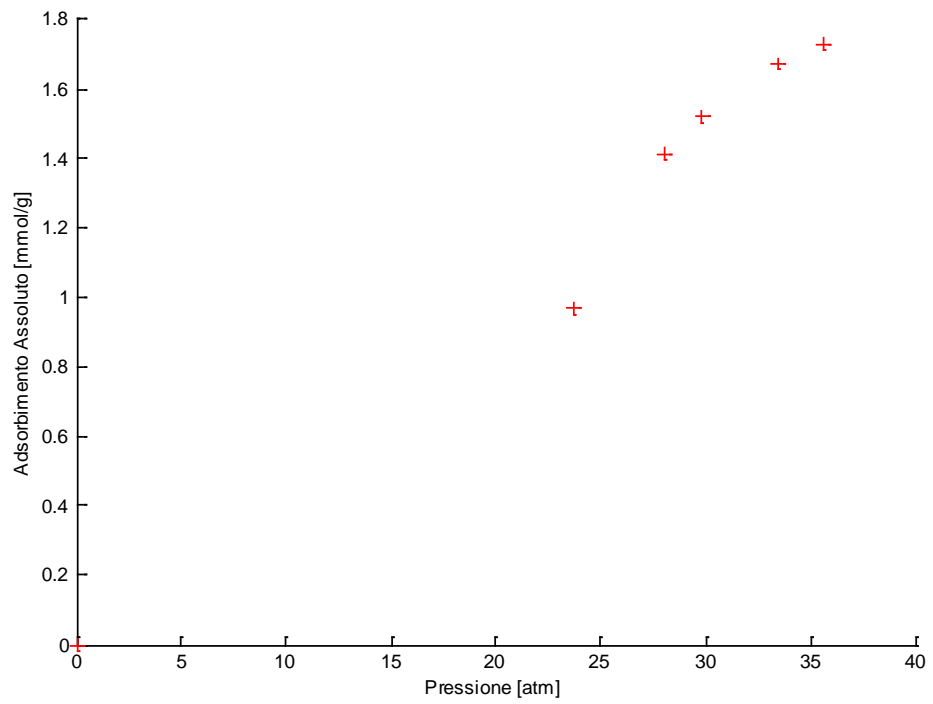


Figura 19: Andamento schematico dell'isoterma di adsorbimento per un carbone saturo (A) ed uno sottosaturo (B): la linea continua indica il massimo quantitativo di gas che può essere stoccato ad ogni pressione del reservoir.