

ANALISI DEL CICLO DI VITA DI UN PROCESSO PER RIMUOVERE LA CO₂ ATMOSFERICA E CONTRASTARE L'ACIDIFICAZIONE DEL MARE

Francesco Campo*, Stefano Caserini, Dario Pagano, Giovanni Dolci, Mario Grosso

Politecnico di Milano, DICA – Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale

Sommario – Per limitare il riscaldamento globale “ben al di sotto dei 2°C”, come deciso nell’ambito dell’Accordo di Parigi, è necessaria una riduzione drastica delle emissioni di gas climalteranti, nonché la rimozione di CO₂ dall’atmosfera in quantità tanto più ingenti quanto più si ritarda nella riduzione delle emissioni. Per questo motivo sono state proposte numerose tecnologie di rimozione (ovvero di generazione di emissioni negative), ed è in forte sviluppo la ricerca tecnico-scientifica per valutare potenzialità, costi, benefici e punti critici ambientali delle diverse opzioni. L’articolo presenta un nuovo processo che combina tecnologie industriali correntemente utilizzate e tecnologie in fase di ricerca e sviluppo o non ancora disponibili a livello commerciale, al fine di rimuovere CO₂ dall’atmosfera e allo stesso tempo contrastare l’acidificazione del mare. Il processo mira a ridurre le criticità legate allo sviluppo di altre tecnologie di emissioni negative, quali gli elevati costi, la grande richiesta di energia, o la potenziale competizione nell’uso delle risorse idriche e nell’utilizzo del suolo. Il processo è basato sulle seguenti fasi: (a) gassificazione di un combustibile solido (es. biomassa), con produzione di syngas; (b) conversione, in un *reformer* termico a vapore ad alta temperatura, degli idrocarburi e oli catramosi del syngas in idrogeno e monossido di carbonio; (c) produzione di Ca(OH)₂ (calce idrata) dal calcare, utilizzando l’entalpia del syngas caldo; (d) spargimento in mare, mediante navi, della calce idrata per aumentare l’alcalinizzazione del mare; (e) invio del syngas ad un reattore water-shift con la produzione di CO₂ e idrogeno, che vengono quindi separati; (f) stoccaggio finale di tutta la CO₂ prodotta nel processo; (g) utilizzo dell’idrogeno prodotto a fini energetici. I bilanci di massa e di energia mostrano che la quantità di CO₂ totale rimossa dal processo è pari a 3 tonnellate per tonnellata di biomassa utilizzata. Considerando le emissioni evitate grazie alla produzione di energia elettrica tramite idrogeno, in sostituzione di combustibili fossili, il beneficio complessivo del processo in termini di CO₂ sale a 3,4 tonnellate per tonnellata di biomassa. Per valutare l’impatto ambientale del processo è stata effettuata una Analisi del ciclo di vita (LCA), in cui sono state considerate diciassette categorie di impatto. Per la categoria “cambiamenti climatici”, i processi più impattanti sono il processo di calcinazione, l’approvvigionamento della biomassa e lo stoccaggio di CO₂. Con l’approccio “dalla culla alla tomba” della metodologia LCA, il beneficio in termini di rimozione di CO₂ è ridotto di circa il 2%. Grazie alla rimozione di CO₂ determinata dall’alcalinizzazione del mare e dallo stoccaggio finale, nonché alle emissioni evitate grazie alla generazione di idrogeno, il

processo permette di conseguire una maggiore entità di emissioni negative rispetto alla tecnologia convenzionale di uso di biomasse con cattura e stoccaggio del carbonio (BECCS). La disponibilità di biomassa rimane comunque un limite allo sviluppo su grande scala del processo.

Parole chiave: emissioni negative, alcalinizzazioni oceani, stoccaggio di carbonio, gassificazione, CO₂, idrogeno.

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF A PROCESS TO REMOVE ATMOSPHERIC CO₂ AND CONTRAST OCEAN ACIDIFICATION

Abstract – In order to limit global warming “well below 2°C”, as agreed in the Paris Agreement, a drastic reduction of the greenhouse gases emissions is urged, as well as removing CO₂ from the atmosphere in larger quantities, the more the reduction of emissions is delayed. For this reason, many technologies have been proposed to remove CO₂ from the atmosphere (so-called Negative Emission Technologies), and scientific-technical research is fast developing to assess the environmental potential, costs, benefits and critical points of the different options. The article presents a new process that combines commercial industrial technologies with technologies still at the research and development stage or not yet commercially available, in order to remove CO₂ from the atmosphere and at the same time to address the acidification of the sea. The process aims to overcome the limitations of other negative emission technologies, such as high costs, high energy demand, or potential competition in water use and land use. The process is based on the following steps: (a) gasification of a solid fuel (e.g. biomass) with consequent production of a syngas; (b) conversion of syngas hydrocarbons and tar oils into hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO) in a high-temperature thermal steam reformer; (c) production of Ca(OH)₂ (slaked lime) from limestone, using the enthalpy of the hot syngas; (d) spreading in the seawater, by means of ships, slaked lime to contrast the acidification of the sea; (e) sending the syngas to a water-gas-shift reactor with the production of CO₂ and H₂, which are then separated; (f) final storage of all the CO₂ produced in the process; (g) use of H₂ for decarbonized energy production. The mass and energy balances show that the total amount of CO₂ removed from the process is 3 tonnes per tonne of biomass used. Considering the emissions avoided by using the hydrogen produced by the process, which displace the use of fossil fuels, the overall benefit of the process increases to 3.4 tonnes of removed CO₂ per tonne of biomass. To evaluate the environmental impact of the process, a Life Cycle Assessment has been carried out, in which seventeen impact categories have been considered. For “climate

* Per contatti: Via Golgi, 39. 20133, Milano, 20133 Tel. 02.23994216. francescopietro.campo@mail.polimi.it

change”, the most impacting processes are calcination, feedstock supply and CO₂ storage. Considering a cradle-to-grave approach with the LCA methodology, the benefit in terms of CO₂ removal is reduced by about 2% (compared to the carbon balance). Thanks to the removal of CO₂ determined by the alkalization of the sea, and to the CO₂ stored, as well as the CO₂ avoided, the process therefore allows to achieve a higher amount of negative CO₂ emissions, compared to the traditional technology of bioenergy with carbon capture and storage (BECCS). The availability of biomass is a limiting factor to the large-scale development of the process.

Keywords: ocean liming, Negative Emission Technology, carbon storage, gasification, CO₂, Hydrogen.

Ricevuto il 6-9-2019. Modifiche sostanziali richieste il 15-10-2019. Modifiche sostanziali richieste il 31-1-2020. Correzioni richieste il 13-4-2020. Accettazione il 15-4-2020

1. INTRODUZIONE

Per limitare il riscaldamento globale “ben al di sotto dei 2°C”, come concordato nell’accordo di Parigi, una drastica riduzione delle emissioni di gas serra è fondamentale, ma è necessario altresì rimuovere CO₂ dall’atmosfera, in quantità tanto più significative quanto più tardi avverrà la riduzione delle emissioni.

L’attività di ricerca del progetto Desarc-Maresanus (www.desarc-maresanus.net) ha studiato più in dettaglio la fattibilità tecnica ed economica di un processo per la produzione di calce idrata (idrossido di calcio, Ca(OH)₂) e gli aspetti tecnici e ambientali della alcalinizzazione artificiale degli oceani, con particolare attenzione al Mar Mediterraneo. Lo scarico di calce idrata nel mare, chiamata alcalinizzazione artificiale degli oceani (ocean liming), è discusso nella letteratura scientifica (es. Renforth

et al., 2013; Lenton et al., 2018) al fine di rimuovere la CO₂ atmosferica e allo stesso tempo di contrastare l’acidificazione degli oceani.

Il presente articolo espone i risultati delle valutazioni ambientali ed economiche su un processo per la rimozione di CO₂ dall’atmosfera, già presentato e oggetto di alcune prime valutazioni in Caserini et al. (2019). Si tratta di un processo che combina alcune tecnologie industriali già disponibili con l’alcalinizzazione degli oceani e lo stoccaggio di CO₂, con l’obiettivo di superare i principali fattori limitanti delle NET, quali gli elevati fabbisogni energetici (ad es. per la cattura diretta dall’aria), la difficoltà di spargere grandi quantità di materiali su vaste aree (per l’*enhanced weathering*) o la competizione nell’uso del suolo con la produzione agricola (per rimboschimento e BECCS). Inoltre, il sistema consente di contrastare l’acidificazione degli oceani.

Sono quindi presentate le valutazioni sul bilancio di massa, di energia e di CO₂ del processo, nonché una valutazione completa con la metodologia del ciclo di vita (*life cycle assessment – LCA*), che permette di stimare diversi tipi di impatti diretti e indiretti del processo durante il suo ciclo di vita, perfezionando la stima del *carbon benefit* ottenuta tramite il bilancio della CO₂.

Sono inoltre discusse le principali potenziali problematiche ambientali legate alla sua implementazione.

2. DESCRIZIONE DEL PROCESSO

Il sistema oggetto di analisi è schematizzato in Figura 1 e descritto nei paragrafi successivi; ulteriori dettagli sono riportati in Figura 2.

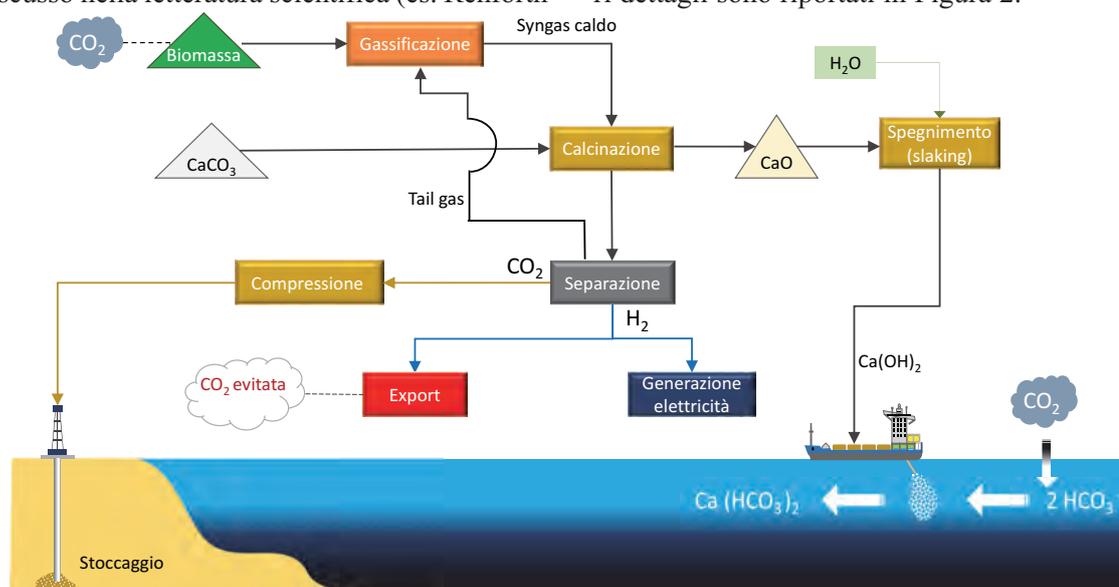


Figura 1 – Schema semplificato del processo

alto rapporto H_2O/C e la presenza di un efficiente recuperatore dell'entalpia del gas ad alta temperatura che, nel caso in esame, avviene nel processo di calcinazione.

Le valutazioni condotte nei capitoli successive fanno riferimento ad 1 tonnellata di biomassa (al 2% di umidità dopo opportuna essiccazione). La taglia dell'impianto reale è comunque di maggiori dimensioni, al fine di permettere le necessarie economie di scala; in Caserini et al. (2019) le valutazioni economiche sono state riferite ad un complesso industriale (produzione di calce idrata, idrogeno e stoccaggio di CO_2) in grado di processare 1 Mt/anno di biomassa, formato da circa 30 unità di gassificazione di una potenza pari a circa $20MW_t$ ciascuna, per permetterne una facile industrializzazione.

2.2. Calcinazione e produzione di calce spenta

Il calore sensibile del syngas ad alta temperatura che lascia l'unità di cracking termico a circa $1150^\circ C$ è utilizzato per fornire l'energia per il processo di calcinazione (CO2APPS, 2017). Il syngas viene mandato ad un forno di calcinazione (calcinatore) dove il calcare viene alimentato controcorrente.

La reazione di calcinazione del calcare è altamente endotermica, e la velocità alla quale avviene dipende dalla temperatura e dalla pressione parziale della CO_2 nel syngas (Stanmore e Gilot, 2005). La CO_2 prodotta durante la calcinazione del calcare incrementa la quantità di CO_2 del syngas.

La temperatura del syngas che lascia la sommità del calcinatore è di circa $680^\circ C$; il calcinatore permette anche la rimozione di tutte le componenti acide del syngas (Hu et al., 2006).

La calce prodotta dal processo di calcinazione è ulteriormente processata in un tamburo rotante refrattariato in cui l'ossido di calcio è investito in controcorrente da un flusso di vapore che lo raffredda e da uno "slaker" dove si trasforma in calce idrata. Lo slaker è alimentato da acqua preriscaldata a $95^\circ C$ usando 0,49 GJ del calore derivante dal raffreddamento del syngas nello scambiatore HX1 (Figura 2). Il raffreddamento e lo spegnimento dell'ossido di calcio permette la generazione di vapore surriscaldato a pressione atmosferica, convenientemente riutilizzato nel processo come agente di gassificazione.

2.3. Alcalinizzazione del mare

La calce spenta è sparsa nell'acqua del mare per tramite di navi, secondo un processo chiamato di

alcalinizzazione (*ocean liming*), che aumenta l'alcalinità all'acqua con la formazione di bicarbonati, secondo la seguente reazione:



L'aggiunta di calce idrata ha un duplice beneficio: permette un maggiore assorbimento di carbonio atmosferico da parte del mare, che viene immagazzinato nell'acqua sotto forma di bicarbonati, e allo stesso tempo contribuisce a contrastare l'acidificazione del mare causata dal naturale assorbimento di carbonio atmosferico (circa il 25% delle emissioni annuali di CO_2 sono assorbite dal mare; Le Quéré et al., 2018). Pur se la riduzione dell'acidità del mare ha degli indubbi benefici per limitare gli impatti dell'acidificazione già in corso, è necessario valutare i potenziali effetti collaterali dello spargimento dell'idrossido di calcio sulla superficie del mare, legati alle interferenze con i cicli ecologici e biogeochimici dell'oceano, discussi al paragrafo 5.1.

L'interesse scientifico per l'alcalinizzazione del mare come tecnica per sequestrare il carbonio atmosferico e limitare la riduzione del pH del mare è cresciuto notevolmente negli ultimi anni. Molti autori (Kheshgi, 1995; Köhler et al., 2013; González e Ilyina, 2016; Renforth e Henderson, 2017; Lenton et al., 2018) indicano un grande potenziale di carbonio rimuovibile per mezzo dell'alcalinizzazione dei mari, così come le sfide tecnologiche da affrontare in fase di produzione, trasporto e scarico dei materiali alcalini (Renforth et al., 2013). La calce spenta può essere scaricata nella scia di una nave (Keller et al., 2014; Renforth et al., 2013), in quantità tali da non provocare un eccessivo aumento localizzato del pH. Un'alternativa più complessa, ma potenzialmente più efficace, è basata sull'iniezione nelle grandi correnti di acque profonde e fredde, generalmente insature in aragonite (Franco et al., 2018; Lachkar, 2014; Hauri et al., 2016; Capone e Hutchins, 2013) che risalgono in superficie in alcune zone dette di *upwelling* (García-Reyes et al., 2015). In questo modo, il pennacchio ricco di carbonati che si forma all'interno della corrente nel punto di iniezione raggiungerà la zona eufotica a distanza dal punto di iniezione, con una perturbazione minima del pH della superficie oceanica.

Lo spargimento della calce idrata in mare è stato assunto mediante cargo (*bulk carrier*) con tonnellaggio di portata lorda (*deadweight tonnage* – DWT) pari a 50.000 t. La quantità da scaricare è

stata assunta pari al 60% del tonnellaggio di portata lorda, cioè 30.000 t. Dato che il carico viene scaricato durante il viaggio, la quantità mediamente trasportata è pari a 15.000 t, ossia il valore medio tra l'inizio e la fine del viaggio. La distanza percorsa per scaricare 30.000 t di calce spenta è 1.667 km, calcolata assumendo una velocità pari a 20 km/h e un rateo di scarico pari a 100 kg di calce spenta al secondo, cautelativamente 10 volte inferiore a quanto assunto da Renforth *et al.* (2013).

2.4. Separazione di CO₂ e ricircolo del tail gas

Il syngas con la CO₂ aggiuntiva prodotta dalla reazione di calcinazione del calcare è raffreddato a temperatura ambiente ed è mandato ad una unità di separazione della CO₂ basata su membrane (MTR, 2017). In alternativa possono essere utilizzati l'assorbimento con soluzione acquosa di ammine (Voldsund *et al.*, 2016) o l'adsorbimento per oscillazione di pressione (PSA – *pressure swing adsorption*; Chou *et al.*, 2013).

La composizione del gas dopo la separazione di CO₂ è costituita principalmente di H₂ (87,8% mol), con una minore quantità di CH₄ (6,1% mol), CO₂ (1,1% mol), CO (5,5% mol); tale flusso è convogliato ad un separatore di idrogeno di tipo PSA da cui si ricava un flusso di idrogeno puro al 99,99% e un flusso gas costituito principalmente da CH₄ e CO, chiamato *tail gas*. Il *tail gas* viene ossidato in due bruciatori posti a monte dell'unità di cracking termico e dello scambiatore HX1: il gas ad alta temperatura risultante dall'ossidazione del *tail gas* viene miscelato con il syngas per aumentarne la temperatura. Questa tecnologia permette di evitare l'installazione di un reattore di *water gas shift* (WGS) in quanto la CO ed il CH₄ vengono trasformati all'interno dell'impianto in CO₂ ed H₂O permettendo al processo di produrre solo CO₂ ed H₂. Tutte le superfici interne dei bruciatori (così come del reattore di gassificazione, del cracker, del calcinatore e dei condotti ad alta temperatura) sono previste in apposito materiale refrattario, adeguato alle alte temperature della combustione del *tail gas*. È comunque possibile miscelare e diluire il *tail gas* con vapore acqueo per raggiungere le temperature inferiori, con incidenza poco significativa sul bilancio energetico complessivo del processo.

2.5. Stoccaggio di CO₂

La CO₂ rimossa viene compressa e condizionata per il suo ulteriore smaltimento in uno stoccaggio

permanente, che potrebbe essere geologico in una formazione salina o in un giacimento esaurito di petrolio o gas (Aminu *et al.*, 2017), o altre opzioni proposte come lo stoccaggio confinato in capsule di vetro sul fondale marino, una tecnologia già oggetto di valutazioni economiche e ambientali in Caserini *et al.* (2017).

Lo stoccaggio geologico (SG) della CO₂ è allo stato attuale ancora in una fase dimostrativa, con circa 30 progetti operativi o in avviamento in tutto il mondo (GCCSI, 2017). Sebbene teoricamente esista un grande potenziale globale di stoccaggio geologico permanente di CO₂ (Fuss. *et al.*, 2018), identificare una formazione salina adatta per lo stoccaggio di CO₂ richiede valutazioni complesse e dispendiose in termini sia economici (per gli ingenti investimenti iniziali necessari per garantire la capacità di stoccaggio sicuro) che di tempo (IEA, 2014). Inoltre, il potenziale di stoccaggio presenta grandi variazioni regionali, con molte aree dotate di una limitata capacità reale di stoccaggio (verificata sul campo), nettamente inferiore alla capacità pratica (che considera i limiti tecnici, giuridici, normativi e infrastrutturali) e alla capacità di stoccaggio effettiva, che considera anche i vincoli ingegneristici specifici del sito (Dooley, 2013; Anderson, 2016).

I depositi dove si effettua il recupero avanzato del petrolio (*Enhanced Oil Recovery* – EOR) e del gas (EGR) sono quelli attualmente più promettenti per lo stoccaggio di CO₂ e sono un fattore chiave per lo sviluppo del CCS (GCCSI 2017). Un'altra tecnica per lo stoccaggio permanente di CO₂, proposta e valutata in Caserini *et al.* (2017) e Barreto *et al.* (2018), è basata sulla compressione ad alta pressione della CO₂ in forma liquida all'interno di capsule di vetro, depositate in fondali marini profondi. Anche se questa opzione, chiamata stoccaggio confinato sottomarino del carbonio (*confined submarine carbon storage* – CSCS), è ancora in fase di ricerca e sviluppo, potrebbe rappresentare un'alternativa alle tecnologie di stoccaggio convenzionali per le emissioni situate in zone costiere in cui l'iniezione di CO₂ in formazioni geologiche non è un'opzione disponibile.

2.6. Utilizzo dell'idrogeno

Una quota dell'idrogeno separato dal tail gas è alimentata direttamente ad un ciclo combinato con turbina a gas (CCGT) per la produzione di energia elettrica sufficiente a coprire gli autoconsumi dell'intero processo. La restante parte in eccedenza è

invece esportata al di fuori del sistema, sostituendo la produzione di una quantità equivalente da fonti convenzionali. Alternativamente, idrogeno e azoto potrebbero essere trasformati in ammoniaca anidra (NH_3) attraverso un reattore Haber Bosch, generando un carburante che può essere di grande interesse in particolare per il trasporto marittimo (Zamfirescu e Dincer, 2009; Barret, 2015; LRGL e UMAS, 2017). La produzione di ammoniaca, facilmente trasportabile e immagazzinabile, potrebbe essere la migliore soluzione per gli impianti situati sui litorali remoti e lontani da grandi consumatori di idrogeno o elettricità.

3. METODOLOGIA

3.1. Bilanci di massa ed energia

I flussi di energia e materiali dell'intero processo sono stati riferiti a 1 tonnellata di biomassa (contenuto di carbonio 49,6% su sostanza secca, umidità 2%, potere calorifico inferiore – PCI 18,5 GJ/t) processata nel gassificatore utilizzato dopo una fase di essiccazione. La quantità di energia necessaria per la pre-essiccazione della biomassa di partenza, grazie a parte del calore residuo del processo, è stata considerata nel bilancio di energia.

Per la stima delle quantità e dell'energia generata durante le diverse fasi sono stati utilizzati dati medi di impianti esistenti (Stork et al., 2014); per la turbina è stata assunta un'efficienza di conversione energetica pari al 58,7%, valore garantito da una turbina a gas (ad esempio GE Power 7HA.01/.02). La quantità teorica di CO_2 rimossa dall'atmosfera in seguito allo scarico di idrossido di calcio nel mare è circa 2 moli per 1 mole di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aggiunto (si veda la reazione 1), ovvero 2 moli di alcalinità neutralizzano 2 moli di acido carbonico, con 2 moli di CO_2 atmosferica che si dissolvono nel mare per ristabilire l'equilibrio. Nella realtà, a causa della reazione tra una piccola parte degli ioni ossidrilici e bicarbonati per formare carbonato e acqua, soltanto tra 1,6 e 1,8 moli di CO_2 sono realmente assorbite (Renforth et al., 2013). Inoltre, l'efficienza del processo di alcalinizzazione del mare è anche limitata dallo scambio gassoso tra aria e acqua (guidato dalla velocità del vento e dalla differenza di pressione parziale tra il mare e l'atmosfera) e dalla disponibilità dell'acqua alcalina sulla superficie del mare. È stato quindi assunto un valore cautelativo di 1,4 moli di CO_2 assorbite per ogni mole di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aggiunta (Keller et al., 2014).

L'emissione di CO_2 evitata, grazie all'idrogeno prodotto in eccedenza, è stata valutata considerando il fattore di emissione di CO_2 per ottenere idrogeno da gas naturale attraverso il processo *Natural Gas Steam Reforming (NGSR)*, il principale metodo oggi utilizzato per produrre idrogeno (48% dell'idrogeno prodotto a livello globale; Voldsund et al., 2012). Il fattore di emissione assunto per il bilancio del carbonio è pari a 9,4 kg CO_2 /kg di idrogeno (Cetinkaya et al., 2012). Questo valore include le emissioni di CO_2 dell'intero processo NGSR, cioè le fasi di costruzione e smantellamento dell'impianto, produzione e trasporto del gas naturale, generazione energia elettrica e funzionamento (Cetinkaya et al., 2012).

3.2. Analisi LCA

3.2.1. Scopo e campo di applicazione

La metodologia LCA è stata applicata, in accordo con le norme ISO 14040 (ISO, 2006) e ISO 14044 (ISO, 2018) con l'obiettivo di valutare i potenziali impatti ambientali dell'intero processo. L'analisi è stata svolta considerando come unità funzionale (UF) del sistema 1 kg di cippato di biomassa (umidità 2%) che entra nel gassificatore. È stato assunto che l'impianto tratti 1 Mt di biomassa per 25 anni di vita dell'impianto.

Il confine del sistema analizzato include i processi rappresentati in Figura 3. La valutazione degli impatti potenziali è stata applicata al caso con stoccaggio di CO_2 geologico. Dato che per ogni kg di cippato di biomassa sono richieste 1,9 kg di carbonato di calcio, è stata condotta un'analisi di sensitività (paragrafo 4.3.1) per valutare qualora il carbonato di calcio venisse trasportato via mare oltre che per 100 km su gomma come varierebbero gli impatti all'aumentare della distanza per trasportarlo. Le distanze considerate sono: 1.000 km, 5.000 km, 10.000 km.

È stato assunto che l'idrogeno prodotto sia utilizzato in un impianto a ciclo combinato per la produzione di energia elettrica che soddisfa completamente la richiesta energetica del sistema. La restante parte di idrogeno viene esportato (si veda il paragrafo 2.6).

L'analisi ha previsto innanzitutto la valutazione della categoria di impatto *Cambiamenti climatici*; sono state inoltre considerate le seguenti 15 categorie di impatto: *Assottigliamento della fascia di ozono*; *Radiazione ionizzante, effetti sulla salute umana*; *Formazione di ozono fotochimico*; *Assunzione di materiale particolato*; *Tossicità umana, non cancerogena*; *Tossicità umana, cancerogena*; *Acidifica-*

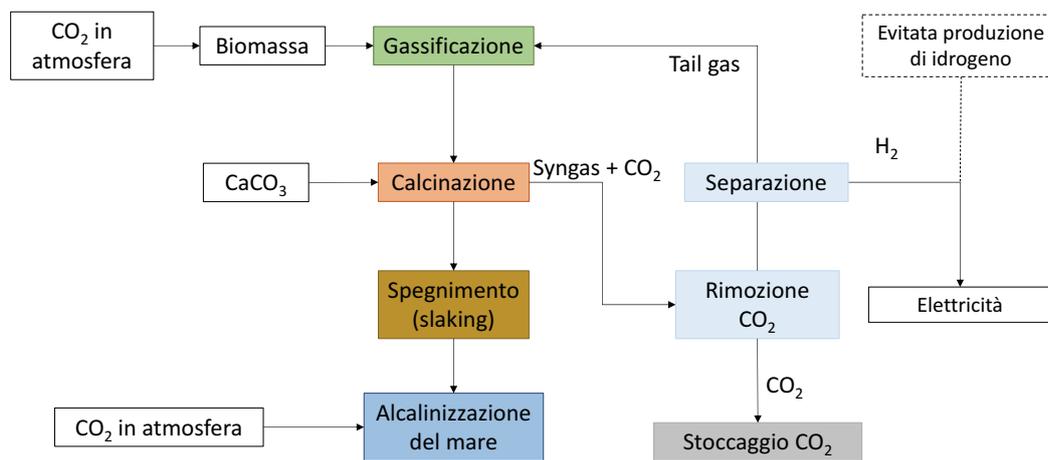


Figura 3 – Confine del sistema

zione; Eutrofizzazione delle acque dolci; Eutrofizzazione marina; Eutrofizzazione terrestre; Ecotoxicità per gli ecosistemi di acqua dolce; Uso del suolo; Uso delle risorse idriche; Uso di risorse, vettori energetici; Uso di risorse, minerali e metalli. I potenziali impatti sono stati calcolati con il metodo di caratterizzazione *EF method* (versione 1.0) come implementato nel software *SimaPro* versione 9.0. Dettagli riguardo le categorie di impatto sono riassunti nella Tabella SM1 (Materiale supplementare).

3.2.2. Analisi di inventario

I dati primari raccolti nell’analisi di inventario sono stati forniti dai progettisti del processo. Quando non disponibili, è stata considerata la letteratura scientifica. Il database *ecoinvent* versione 3.5 (con l’approccio *allocation, recycled content*) è stato utilizzato in supporto all’analisi (Ecoinvent centre, 2018). Non si è assunto una collocazione geografica specifica del sistema, così da poter generalizzare i risultati, dato che l’energia necessaria a soddisfare la domanda energetica interna del sistema è completamente prodotta dall’impianto e non è fornita dalla rete elettrica esterna, le cui fonti energetiche sono fortemente dipendenti dalla collocazione geografica. Coerentemente, i processi considerati sono stati modellizzati con riferimento alla scala globale. Nella Tabella SM2 (Materiale supplementare) si riportano le quantità dei materiali in ingresso e in uscita dal sistema riferiti all’unità funzionale.

I benefici, ovvero gli impatti evitati grazie all’esportazione di idrogeno in eccedenza, sono stati valutati nell’analisi LCA come nel bilancio del carbonio (si veda il paragrafo 3.1). Per quanto riguarda l’analisi di inventario del processo di produzione di idrogeno attraverso NGS, i flussi di materiali e le emissioni in atmosfera oltre a quella

dell’anidride carbonica sono forniti dallo studio di Cetinkaya et al. (2012).

4. RISULTATI

4.1. Bilanci di massa e di energia

I flussi di energia e materiali dell’intero processo sono mostrati in Figura 4 (a pagina seguente). L’energia generata durante la gassificazione di 1 tonnellata di biomassa permette la produzione di 1,07 tonnellate di ossido di calcio (CaO) nel calcinatore, ottenendo 1,41 tonnellate di calce spenta che viene poi distribuita sulla superficie del mare. Le quantità di calcare e acqua che devono essere fornite sono rispettivamente di 1,91 e 0,84 tonnellate. I dettagli sulla composizione del biogas sono riportati nella Tabella 1 (a pagina seguente), mentre in Figura 5 (a pagina 15) è mostrato il bilancio di energia del processo.

La quantità di CO₂ che viene separata e inviata allo stoccaggio, derivante dal contenuto di carbonio della biomassa e dal calcare, ammonta a 2,62 tonnellate, mentre 0,20 tonnellate di *tail gas*, con un contenuto energetico di 7,06 GJ (35,3 GJ/t) vengono riciclate e inviate al gassificatore; l’idrogeno ad altro grado di purezza (99,99%_{v/v}), è impiegato in un impianto di generazione per la produzione di energia elettrica per soddisfare gli autoconsumi del sistema, l’idrogeno in eccedenza è esportato fuori dal sistema. L’energia elettrica generata annualmente è stata calcolata moltiplicando l’energia prodotta per tonnellata di biomassa per la portata oraria di biomassa che entra nel gassificatore, pari a 119 t/h, assumendo che l’impianto funzioni 7.800 ore all’anno. La portata oraria è stata utilizzata anche per calcolare la portata massica,

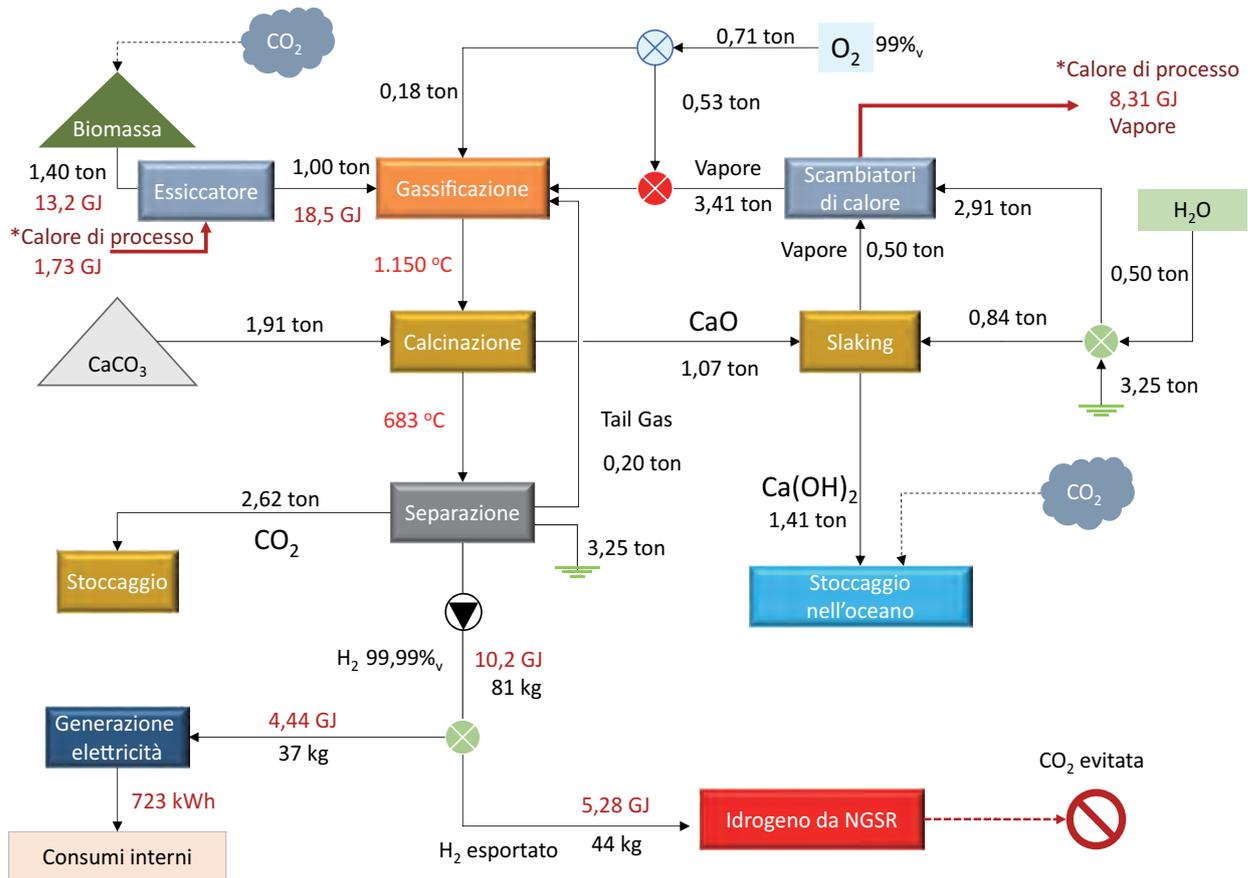


Figura 4 – Quadro dei flussi di materia ed energia del sistema

Tabella 1 – Composizione dei gas e altri parametri di processo nelle diverse fasi (per il significato dei termini A-H si veda la Figura 2)

		A	B	C	D	E	F	G	H
Composizione	CH ₄	2,6%	2,5%	2,3%	5,4%		11,8%	67,9%	
	CO	1,2%	1,1%	1,1%	2,5%		5,6%	32,1%	
	CO ₂	12,5%	13,5%	19,4%	50,2%	99,5%			0,03%
	H ₂	17,9%	17,2%	16,0%	37,5%		82,6%		99,97%
	H ₂ O	65,8%	65,7%	61,2%	4,4%	0,5%			
	Totale	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Massa	kg/t bio.	4.385	4.880	5.723	2.898	2.621	277	196	81
Portata massica	kg/s	145	161	189	96	87	9	6	3
Volume	m ³ /t bio.	14.892	18.327	8.515	2.821	1.480	1.341	344	996
Portata volumetrica	m ³ /s	492	606	281	93	49	44	11	33
Temperatura	oC	856	1.150	689	30	30	30	30	30
Energia	MJ/t bio.	16.782	16.782	16.782	16.782	0	16.782	7.061	9.720
Potenza	MW	555	555	555	555	0	555	233	321
Calore specifico	kJ/kg-oC	2,12	2,16	1,83	1,30	0,84	1,42	1,42	14,32
Pressione	bar	1	1	1	10	100	10	1	1

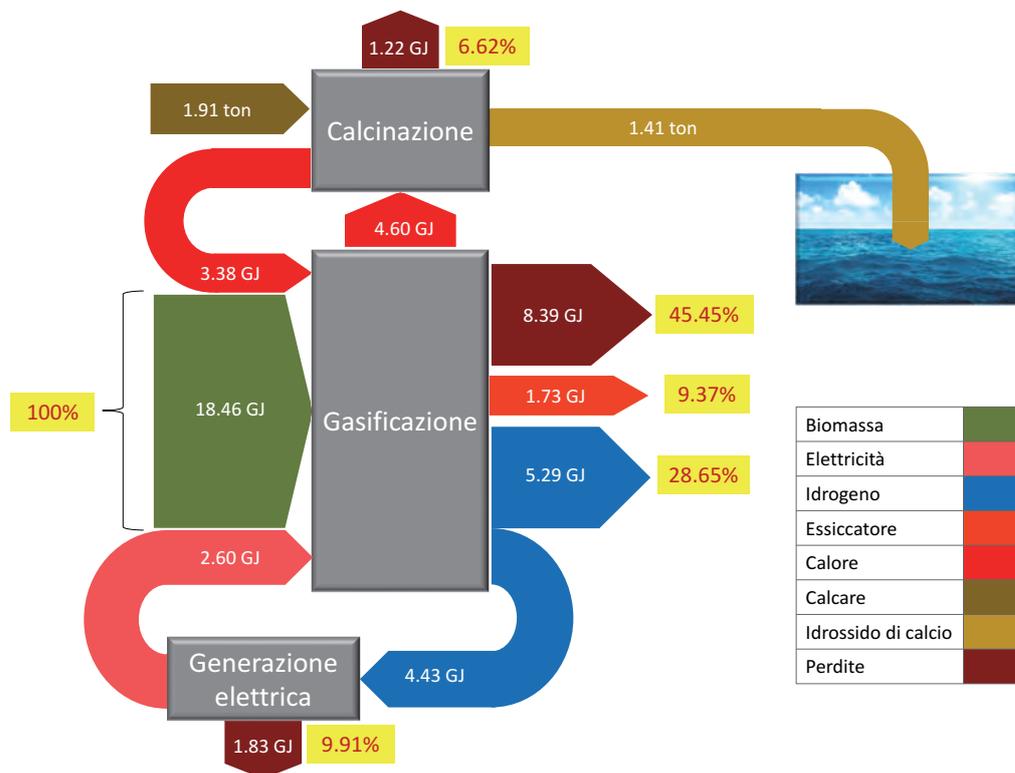


Figura 5 – Bilancio di energia del processo, riferito all'utilizzo di 1 t di biomassa

mentre la portata volumetrica è espressa in Nm³/h. Inoltre, nella tabella sono indicate le pressioni a cui opera il sistema. Le perdite di carico dei principali componenti sono state assunte trascurabili rispetto al consumo energetico del compressore del syngas. Informazioni riguardanti le differenze di temperature in ingresso e uscita dagli scambiatori di calore sono riportati in Tabella SM3.

4.2. Bilancio di CO₂

Il bilancio del carbonio del processo è descritto in Figura 6 e in Tabella 2.

Utilizzando di 1 t di biomassa immessa nel gassificatore (umidità 2%) si generano 1,41 t di Ca(OH)₂, che permettono di assorbire 1,17 t di CO₂ ($1,17 = 1,41 \cdot 1,4 \cdot 44 / 74$, dove 44 e 74 sono rispettivamente i pesi molecolari di CO₂ e Ca(OH)₂ rispettivamente, in g/mole), corrispondenti a 0,32 t di carbonio. Il carbonio inviato allo stoccaggio finale, 0,72 tonnellate (C₅), è la somma del carbonio assorbito da parte della biomassa dall'atmosfera (C₁) e del carbonio contenuto nel calcare (0,23 tonnellate, C₂). La quantità totale di carbonio rimosso direttamente dall'atmosfera (C₆), 0,81 tonnellate di C (2,96 tonnellate di CO₂), è calcolata sommando il carbonio prelevato dall'atmosfera dalla biomassa (C₁) e dal mare (C₃). C₁ è considerato nella valutazione della

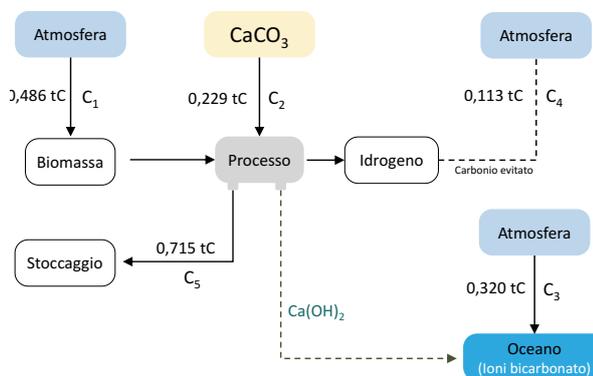


Figura 6 – Bilancio di carbonio del processo nel caso di utilizzo di 1 tonnellata biomassa (flussi di carbonio in tonnellate C)

rimozione diretta del carbonio in analogia a quanto fatto in molti bilanci di carbonio di BECCS (Fajardy e Mac Dowell, 2017; Laude et al., 2011; Tokimatsu et al., 2017), il carbonio prelevato dall'atmosfera e stoccato nella biomassa è ciò che permette alla tecnologia BECCS di produrre emissioni negative di CO₂. Il carbonio evitato dal surplus di H₂ non utilizzato per autoconsumo (0,113 tonnellate, C₄) può essere stimato considerando che la stessa quantità di idrogeno in eccedenza sia prodotta tramite il metodo NGSR, con un fattore di emissione pari a 9,36 kg CO₂/kg di idrogeno (Cetinkaya et al., 2012;

Tabella 2 – Bilancio del carbonio del processo e valutazione della rimozione del carbonio e dell’emissione totale negativa, per tonnellata di biomassa utilizzata

		tC	tCO ₂	% della rimozione totale di carbonio
Carbonio nel combustibile (rimosso dall’atmosfera)	C1	0,486	1,78	60%
Carbonio nel calcare	C2	0,229	0,841	28%
Carbonio assorbito dall’oceano rimosso dall’atmosfera	C3	0,320	1,17	40%
Carbonio evitato dalla produzione di H ₂ tramite NGSR	C4	0,113	0,414	14%
Carbonio inviato allo stoccaggio permanente	C5=C1+C2	0,715	2,62	89%
Rimozione diretta di carbonio dall’atmosfera generata dal processo	C6=C1+C3	0,806	2,96	100%
Beneficio totale di carbonio generato dal processo	C7=C6+C4	0,919	3,37	

vedi sezione 3.1). Aggiunto alla rimozione diretta del carbonio, il beneficio di carbonio del processo aumenta a 0,92 tonnellate di C, cioè 3,37 tonnellate di CO₂ per tonnellata di biomassa utilizzata.

Si considera trascurabile la quantità di carbonio emessa dall’impianto di generazione di elettricità in quanto l’idrogeno prodotto ha un elevato grado di purezza (99,99% v/v).

Si noti come la rimozione di CO₂ stimata per tonnellata di biomassa processata sia lievemente superiore a quella stimata in Caserini et al. (2019), sia in quanto alcune modifiche al processo inizialmente delineato (es. eliminazione del water shift reactor, pre-essiccazione della biomassa con calore precedentemente non utilizzato) hanno permesso un maggiore efficienza di rimozione di CO₂, sia in quanto la tonnellata di riferimento considerata ha ora un minore contenuto di umidità (2% contro il 10%).

4.3. Analisi del ciclo di vita

I risultati dell’analisi del ciclo di vita, riassunti in Tabella 3, mostrano che il sistema ha un impatto totale negativo nella categoria dei *Cambiamenti climatici*, ovvero dà un beneficio all’ambiente rimuovendo rispettivamente 3,30 kgCO₂eq/UF.

In Figura 7 sono rappresentati i contributi dei diversi processi agli impatti considerati. Si può osservare il rilevante beneficio della produzione di idrogeno evitata nella categoria *15-Usa di risorse, vettori energetici* in cui l’impatto totale è negativo, cioè dove il sistema permette un beneficio per l’ambiente.

In questa categoria è valutato il consumo di risorse destinate alla produzione di energia, esclusa la biomassa. Nella categoria *13-Usa del suolo* si osserva invece l’importante contributo positivo (im-

Tabella 3 – Potenziali impatti totali per le 16 categorie di impatto esaminate

Categoria di impatto		Impatto totale
1	Cambiamenti climatici (kg CO ₂ eq/UF)	-3,30
2	Assottigliamento della fascia di ozono (kg CFC-11 eq/UF)	3,24E-8
3	Radiazione ionizzante, effetti sulla salute umana (kBq U ₂₃₅ eq/UF)	1,26E-2
4	Formazione di ozono fotochimico (kg COVNM eq/UF)	8,44E-4
5	Assunzione di materiale particolato (incidenza di malattia/UF)	1,08E-8
6	Tossicità umana, non cancerogena (CTUh/UF)	2,02E-7
7	Tossicità umana, cancerogena (CTUh/UF)	5,66E-9
8	Acidificazione (moli H ⁺ eq/UF)	9,03E-4
9	Eutrofizzazione delle acque dolci (kg P eq/UF)	3,03E-5
10	Eutrofizzazione marina (kg N eq/UF)	3,08E-4
11	Eutrofizzazione terrestre (moli N eq/UF)	3,51E-3
12	Ecotossicità per gli ecosistemi di acqua dolce (CTUe/UF)	4,01E-1
13	Uso del suolo (Punti/UF)	424
14	Uso delle risorse idriche (m ³ acqua eq/UF)	0,704
15	Uso di risorse, vettori energetici (MJ/UF)	-5,8
16	Uso di risorse minerali e metalli (kg Sb eq/UF)	6,37E-7

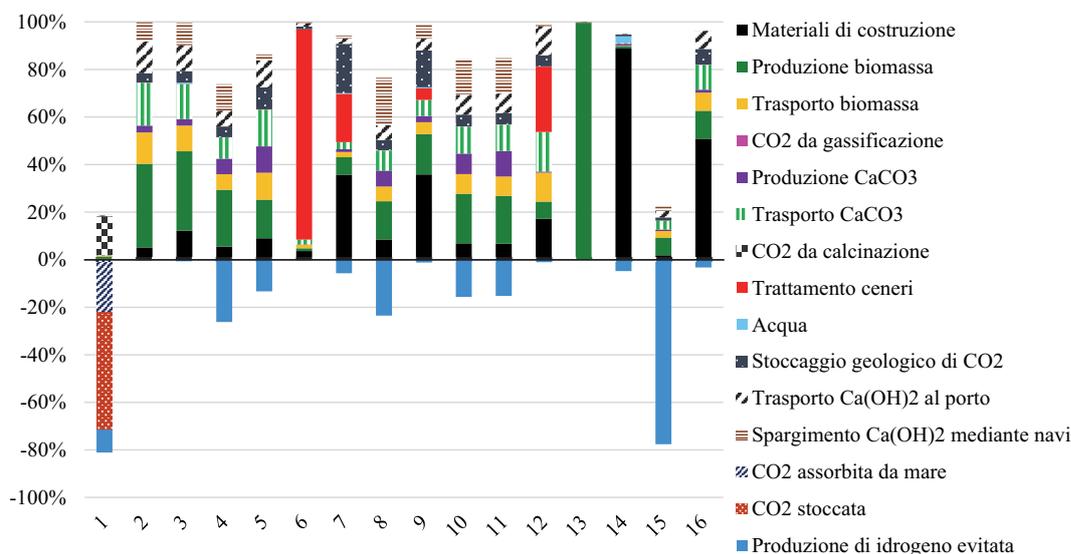


Figura 7 – Analisi dei contributi per le 16 categorie di impatto esaminate (per la legenda delle categorie d’impatto si veda la Tabella 3)

patto sull’ambiente) della fase di approvvigionamento della biomassa.

Per quanto riguarda la categoria *1-Cambiamenti climatici*, il sistema dà un beneficio anche senza considerare il contributo degli impatti evitati grazie alla produzione di idrogeno evitata.

Si può notare che il beneficio fornito dal processo per la categoria *Cambiamenti climatici*, calcolato con metodologia LCA, confrontato con il beneficio

stimato con il bilancio del carbonio (C7, si vedano il paragrafo 4.2 e la Tabella 2) è inferiore. La differenza tra i benefici calcolati con questi due approcci è pari a 0,07 kgCO₂eq/kg di biomassa, ovvero circa il 2% del beneficio calcolato con approccio LCA.

4.3.1. Analisi di sensitività

I risultati dell’analisi di sensitività sono mostrati nella Tabella 4, dove gli impatti totali nel caso di

Tabella 4 – Potenziali impatti totali per le 16 categorie di impatto esaminate nei differenti scenari di trasporto via mare del carbonato di calcio. Gli impatti totali nel caso di trasporto marittimo (per le differenti distanze: 1.000km, 5.000km e 10.000km) sono espressi come percentuale degli impatti totali nel caso di solo trasporto su gomma (Base)

Categoria di impatto		Impatto totale			
		Base	1000 km	5000 km	10.000 km
1	Cambiamenti climatici (kg CO ₂ eq/UF)	-3,30	99%	97%	93%
2	Assottigliamento della fascia di ozono (kg CFC-11 eq/UF)	3,24E-08	113%	166%	232%
3	Radiazione ionizzante, effetti sulla salute umana (kBq U ₂₃₅ eq/UF)	1,26E-02	115%	177%	253%
4	Formazione di ozono fotochimico (kg COVNM eq/UF)	8,44E-04	138%	290%	480%
5	Assunzione di materiale particolato (incidenza di malattia/UF)	1,08E-08	106%	130%	161%
6	Tossicità umana, non cancerogena (CTUh/UF)	2,02E-07	100%	102%	104%
7	Tossicità umana, cancerogena (CTUh/UF)	5,66E-09	102%	111%	123%
8	Acidificazione (moli H ⁺ eq/UF)	9,03E-04	161%	405%	710%
9	Eutrofizzazione delle acque dolci (kg P eq/UF)	3,03E-05	110%	148%	197%
10	Eutrofizzazione marina (kg N eq/UF)	3,08E-04	135%	277%	453%
11	Eutrofizzazione terrestre (moli N eq/UF)	3,51E-03	135%	274%	447%
12	Ecotossicità per gli ecosistemi di acqua dolce (CTUe/UF)	4,01E-01	101%	106%	112%
13	Uso del suolo (Punti/UF)	424	100%	100%	100%
14	Uso delle risorse idriche (m ³ acqua eq/UF)	0,704	100%	101%	103%
15	Uso di risorse, vettori energetici (MJ/UF)	-5,8	95%	73%	46%
16	Uso di risorse minerali e metalli (kg Sb eq/UF)	6,37E-07	101%	104%	108%

trasporto marittimo del carbonato di calcio per le differenti distanze (1.000 km, 5.000 km e 10.000 km) sono espressi come percentuale degli impatti totali nel caso di solo trasporto su gomma (caso “Base”). All’aumentare della distanza per trasportare via mare il carbonato di calcio, i benefici per la categoria di impatto *Cambiamenti climatici* si riducono da 1% fino al 7%, cioè di 0,02 e 0,22 kgCO₂eq/UF rispettivamente. Si può notare un generale peggioramento dei potenziali impatti, all’aumentare della distanza, anche nelle altre categorie. Nello scenario con 10.000 km di trasporto, gli impatti sono più che raddoppiati rispetto allo scenario “Base” in 6 categorie: *Assottigliamento della fascia di ozono*, *Radiazione ionizzante*, *Formazione ozono fotochimico*, *Acidificazione*, *Eutrofizzazione marina* e *Eutrofizzazione terrestre*.

5. DISCUSSIONE

Come mostrato al paragrafo 4.1, il processo permette di rimuovere dall’atmosfera 2,96 tonnellate di CO₂ dall’atmosfera per ogni tonnellata di biomassa utilizzata. Questa quantità è superiore del 66% rispetto alla rimozione ottenuta con la tecnologia BECCS tradizionale, in cui il carbonio è rimosso dall’atmosfera solo durante la crescita della biomassa vegetale (1,78 tonnellate di CO₂ per la stessa quantità biomassa considerata nel processo, si veda la Tabella 2). Se l’intera quantità di idrogeno prodotto fosse direttamente destinata alla generazione di energia elettrica, la produzione di 1,13 MWh per tonnellata di biomassa umida al 30% (Figura 4: 9,72 GJ di idrogeno, rendimento 58,7%), sarebbe soltanto del 18% inferiore a quella prodotta in un tradizionale impianto BECCS di taglia simile (1,38 MWh/t; Fajardy e Mac Dowell, 2017). La migliore prestazione del processo proposto deriva dall’utilizzo del calore sensibile del syngas per la produzione della calce idrata e dal suo conseguente utilizzo per l’alcalinizzazione del mare. Un primo fattore è che la maggiore concentrazione di CO₂ nel gas di scarico in uscita dalla calcinazione riduce l’energia specifica per la sua cattura. Inoltre, l’alcalinizzazione degli oceani è un metodo efficiente per stoccare in essi carbonio sotto forma di bicarbonati. La maggiore efficienza nella rimozione del carbonio ottenuta combinando calcinazione e gassificazione della biomassa permette quindi di ridurre la quantità di biomassa necessaria per la rimozione di 1 tonnellata di

CO₂, attenuando così uno dei principali limiti del BECCS, la disponibilità della materia prima biogenica.

L’utilizzo di carbone, come il calcare più abbondante e disponibile in tutto il mondo, permetterebbe di ampliare le potenziali applicazioni rispetto all’uso di biomassa. Pur se l’utilizzo della biomassa accentua il ruolo del processo come tecnologia ad emissione negativa, la sua effettiva disponibilità è un fattore limitante al suo sviluppo su grande scala, a causa della limitazione delle aree boschive, dei limiti specifici all’approvvigionamento in molte zone, degli impatti sulle risorse idriche e della competizione con altri usi del suolo come la produzione alimentare (Kato e Yamagata, 2014; Smith et al., 2016; Muratori et al., 2016; Muri, 2018). Diversi studi in letteratura hanno indicato la disponibilità di terreni per la produzione di biomassa come il fattore limitante del BECCS, considerando altresì che in futuro la disponibilità di biomassa sarà ulteriormente limitata a causa della maggior produzione di cibo necessaria per far fronte all’aumento della popolazione mondiale (Creutzig, 2016; Fuss et al., 2018; Honegger e Reiner, 2018).

Sebbene lo stoccaggio del carbonio e la calcinazione degli oceani debbano ancora affrontare molte sfide tecnologiche, il nucleo tecnologico del processo si basa su tecnologie disponibili a livello commerciale, quindi potenzialmente utilizzabili su grande scala.

Vale la pena notare che mentre dal bilancio del carbonio risulta una rimozione di 3,37 tCO₂/t di biomassa, il risparmio netto stimato con l’analisi ciclo di vita, tenendo quindi conto della quantità di energia e materiali necessari per la crescita, la raccolta e il trasporto della biomassa, per la costruzione e la manutenzione delle infrastrutture e per l’estrazione e la lavorazione delle materie prime impiegate, è solo lievemente inferiore, in quanto la penalità legata all’analisi del ciclo di vita è di circa il 2% (sale al 8,6% nel caso di trasporto di calcare da grandi distanze).

Confrontando la rimozione diretta di carbonio generata dal processo (2,96 kgCO₂/t di biomassa, vedi sezione 4.2) con il beneficio della categoria dei *Cambiamenti climatici* nell’approccio LCA senza considerare il contributo della produzione di idrogeno evitato (-2,79 kgCO₂eq/t di biomassa), la penalità generata dal considerare l’approccio LCA è di circa il 6%, che sale al 13% nello scenario con 10.000 km di distanza per l’approvvigionamento

del calcare. In altre parole, utilizzare un approccio LCA per stimare il beneficio del processo comporta una penalità per la categoria “cambiamenti climatici” che è superiore al caso in cui si tenga conto anche degli impatti evitati dalla generazione di idrogeno.

Sebbene molti autori abbiano sottolineato che per stimare il potenziale reale di mitigazione delle tecnologie bioenergetiche debbano essere considerati i cambiamenti indiretti di utilizzo del suolo con studi specifici basati sulla specifica materia prima considerata (es. Giuntoli et al., 2016), questo problema è legato a qualsiasi tipo di processo di rimozione del carbonio basato sulla biomassa.

5.1. Potenziali implicazioni ambientali nello spargimento nel mare di calce idrata

La maggior parte della letteratura sulla risposta biologica ai cambiamenti nella chimica dei carbonati nelle acque marine si è concentrata sulle condizioni di acidificazione, che costituisce una minaccia già attuale per il biota marino (Haigh et al., 2015; IPCC, 2018). L'assorbimento di livelli crescenti di CO₂ atmosferica da parte del mare ne modifica la chimica (Doney et al., 2012), alterando le reti ecologiche e le loro funzioni (Nagelkerken e Connell, 2015). Al contrario, le implicazioni ecologiche riguardanti la direzione e l'entità delle risposte del biota marino all'alcalinizzazione artificiale degli oceani non sono ancora note (González e Ilyina, 2016). Studi sperimentali rivelano che l'aumento dell'alcalinità potrebbe perturbare l'equilibrio acido-base degli organismi marini (Cripps et al., 2013). Il biota marino, infatti, si basa sul pH per regolare il trasporto degli ioni; l'energia che investe per mantenere il pH intra ed extracellulare dipende dal pH ambientale. Di conseguenza, il potenziale impatto ecologico dell'aumento dell'alcalinità degli oceani dipende dall'entità della variazione del livello di pH prodotta durante il processo di alcalinizzazione del mare.

La variazione dell'alcalinità degli oceani influenza anche lo stato di saturazione dei carbonati, essenziali per gli organismi marini produttori di carbonato, come le specie che popolano gli ecosistemi tropicali (ad esempio scogliere popolate da specie bentoniche come coralli e macroalghe verdi) e gli ecosistemi pelagici (ad esempio componenti dell'ecosistema planctonico come i coccofori, foraminifera e pteropodi/eteropodi). Sono

stati condotti studi sperimentali sulla capacità di alcune specie marine di produrre (Langer et al., 2006) e di dissolvere carbonato (Schneider et al., 2011) a livelli elevati di alcalinità. Tuttavia, sono necessarie ulteriori ricerche per studiare la risposta positiva o negativa degli organismi e degli ecosistemi marini all'alcalinizzazione artificiale del mare.

6. CONCLUSIONI

Al fine di generare emissioni negative di carbonio nella quantità necessaria per poter raggiungere ambiziosi obiettivi di contenimento delle temperature globali, è necessario sviluppare tecnologie che possano essere applicate in tutto il mondo utilizzando materie prime e fonti energetiche disponibili a basso costo e con costi di investimento e di esercizio sostenibili; inoltre la scelta fra le diverse opzioni di emissioni negative dipenderà anche dalla capacità delle stesse di minimizzare gli impatti ambientali e al contrario generare co-benefici. Il processo valutato nel presente articolo, che mira anche a ridurre l'acidificazione oceanica in corso per mezzo della dissoluzione controllata di idrossido di calcio nell'acqua di mare, genera quindi un co-beneficio di grande rilevanza. Sebbene esistano alternative industriali per l'uso della calce spenta (ad esempio per la cattura di CO₂ da un gas di scarico industriale), per le massicce quantità di emissioni negative richieste nei prossimi decenni è di grande interesse il suo utilizzo per sfruttare il grande potere tampone del mare, accelerando un processo che porterebbe altrimenti alla rimozione di CO₂ atmosferica in molti millenni (Archer e Brovkin, 2008).

Un ulteriore vantaggio del processo proposto è la produzione di idrogeno, un vettore energetico che sarà di grande importanza nei futuri sistemi energetici decarbonizzati (Davis et al., 2019) e che permette di compensare parzialmente il costo della generazione delle emissioni negative. Da non trascurare la possibilità di funzionamento di questo processo anche a partire da carbone, che permetterebbe un campo di applicazione più ampio rispetto alla tecnologia BECCS, riducendo il suo principale limite, la disponibilità di biomassa.

Un passo importante per valutare le possibilità di applicazione concreta di questo processo sarà la valutazione di dettaglio dei benefici per la biogeochimica del mare, tramite studi con modelli dedicati. Queste attività di ricerca sono state avviate nell'ambito del progetto Desarc-Maresanus

(www.desarc-maresanus.net) che sta analizzando scenari di alcalinizzazione del Mar Mediterraneo.

Un aspetto importante da considerare è che l'alcalinizzazione degli oceani e lo stoccaggio del carbonio in capsule di vetro sottomarine richiedono un quadro normativo e autorizzativo adeguato. Una parte della complessità dipende dal fatto che gli interventi sulle acque costiere ricadrebbero sotto la responsabilità di ciascuna amministrazione nazionale, mentre lo scarico in mare aperto è sotto la supervisione internazionale (Renforth e Henderson, 2017). La Convenzione delle Nazioni Unite sul diritto del mare (UNCLOS), firmata nel 1982, è il quadro giuridico per la maggior parte delle questioni relative ai mari e agli oceani. Altre norme, come il protocollo di Londra del 1996 e la Convenzione per la prevenzione dell'inquinamento marino dovuto allo scarico dei rifiuti, sono importanti per l'autorizzazione, il monitoraggio e la responsabilità a lungo termine dello stoccaggio negli oceani.

Sebbene siano quindi necessarie ulteriori ricerche ed approfondimenti per valutare la fattibilità di questa tecnologia come opzione di emissione negativa su larga scala, nonché i relativi aspetti politici, sociali e ambientali, i risultati sono promettenti e costituiscono un'utile base di lavoro nel percorso verso quell'aumento di scala senza precedenti nella rimozione di carbonio dall'atmosfera che è necessario per evitare effetti irreversibili sul clima che potranno riguardare i prossimi secoli e millenni (Clark et al., 2016; Nemet et al., 2018).

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Aminu M.D., Nabavi S. A., Rochelle C.A., Manovic V. (2017) A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied energy*, 208, 1389-1419.
- Anderson T. (2016) Cost implications of uncertainty in CO₂ storage resource estimates: a review. *Natural resources research*, 26, 2, 137-159.
- Archer e Brovkin (2008) The millennial atmospheric lifetime of anthropogenic CO₂, *Climatic Change*, 90, 283-297.
- Baláš M., Lisý M., Moskalik J., Skála Z. (2015) Steam influence on biomass gasification process. *The Holistic Approach to Environment*, 6, 127-132.
- Barret M. (2015) Renewable synthetic fuels for transport, is ammonia also a friend? UCL Energy Institute, London.
- Barreto B., Caserini S., Dolci G., Grosso M. (2018) CO₂ submarine storage in glass containers: life cycle assessment and cost analysis of four case studies in the cement sector. *International Conference on Negative CO₂ Emissions*, May 22-24, 2018, Göteborg, Sweden.
- B&W Vølund (2020) Gasification of wood chips. www.volund.dk/Biomass_energy/Technologies/Gasification_of_biomass. Accesso 1/2/2020.
- Capone D.G., Hutchins D.A. (2013) Microbial biogeochemistry of coastal upwelling regimes in a changing ocean. *Nature Geoscience*, 6, 711-717.
- Caserini S., Dolci G., Azzellino A., Lanfredi C., Rigamonti L., Barreto B., Grosso M. (2017) Evaluation of a new technology for carbon dioxide submarine storage in glass capsules. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 60, 140-155.
- Caserini S., Barreto B., Lanfredi C., Cappello G., Ross Morrey D., Grosso M. (2019) Affordable CO₂ negative emission through hydrogen from biomass, ocean liming, and CO₂ storage. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 24(7), 1231-1248.
- Cetinkaya E., Dincer I., Naterer G.F. (2012) Life cycle assessment of various hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 2071-2080.
- Chou C., Chen F., Huang Y., Yang H. (2013) Carbon dioxide capture and hydrogen purification from synthesis gas by Pressure Swing Adsorption. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1855-1860.
- Clark P.U., Shakun J.D., Marcott S.A., Mix A.C., Eby M., Scott K. et al. (2016) Consequences of twenty-first-century policy for multi-millennial climate and sea-level change. *Nature Climate Change*, 6, 360-369.
- Clarke L., Jiang, K., Akimoto, K., Babiker, M., Blanford, G., Fisher-Vanden, K. et al. (2014) Assessing Transformation Pathways. In: *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate*. Cambridge University Press, Cambridge, NY, USA.
- CO2APPS (2017) Patent PCT/IB2018/050336 19/1/2018 patent n° 102017000006623.
- Couto N., Rouboa A., Silva V., Monteiro E., Bouziane K. (2013) Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, 36, 596-606.
- Creutzig F. (2016) Economic and ecological views on climate change mitigation with bioenergy and ne-

- gative emissions. *GC Bioenergy*, Volume 8, Issue 1, 4-10.
- Cripps G., Widdicombe S., Spicer J.I., Findlay H.S. (2013) Biological impacts of enhanced alkalinity in *Carcinus maenas*, *Mar. Pollut. Bull.*, 71, 190-198.
- Davis S.J., Lewis N.S., Shaner M., Aggarwal S., Arent D., Azevedo I.L. et al. (2018) Net-zero emission energy system. *Science*, 360, 6396, 1-9.
- Doney S.C., Ruckelshaus M., Duffy J. E., Barry J.P., Chan F., English C. et al. (2012) Climate change impacts on marine ecosystems. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 4, 11-37.
- Dooley J. (2013) Estimating the supply and demand for deep geologic CO₂ storage capacity over the course of the 21st Century: A meta-analysis of the literature. *Energy Procedia*, 37, 5141-50.
- Ecoinvent centre (2018) Ecoinvent Version 3.4 database. <http://www.ecoinvent.org/>
- Fajardy M. and Mac Dowell N. (2017) Can BECCS deliver sustainable and resource efficient negative emissions? *Energy Environ. Sci.*, 10, 1389-1426.
- Fjellerup J., Ahrenfeldt J., Henriksen U., Gøbel B. (2005) Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification. Technical University of Denmark, Department of Mechanical Engineering. <https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/3220398/pyrotar2.pdf>
- Franco A.C., Gruber N., Frölicher T.L., Kropuenske Artman L. (2018) Contrasting impact of future CO₂ emissions scenarios on the extent of CaCO₃ mineral undersaturation in the Humboldt current system. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. <https://doi.org/10.1002/2018JC013857>.
- Fuss S., Lamb W.F., Callaghan M.W., Hilaire J., Creutzig F., Amann T. et al. (2018) Negative emissions – Part 2: Costs, potentials and side effects. *Environmental Research Letters* 13, 063002.
- García-Labiano F., Abad A., de Diego L.F., Gayán P., Adánez J. (2002) Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. *Chemical Engineering Science*, 57, 2381-2393.
- Garcia-Reyes M., Sydeman W.J., Schoeman D.S., Rykaczewski R.R., Black B.A., Smit A.J., Bograd S.J. (2015) Under Pressure: Climate Change, Upwelling, and Eastern Boundary Upwelling Ecosystems. *Frontiers in Marine Science*, 2, 1-10.
- GCCSI (2017) The Global Status of CCS: 2017. Global Status of CCS. Global Carbon Capture and Storage Institute.
- Giuntoli J., Agostini A., Caserini S., Lugato E., Baxter D., Marelli L. (2016) Climate change impacts of power generation from residual biomass. *Biomass & Bioenergy*, 89, 146-158.
- González M.F., Ilyina T. (2016) Impacts of artificial ocean alkalization on the carbon cycle and climate in Earth systems simulations. *Geophysical Research Letters*, 43, 6493-6502.
- Haigh R., Ianson D., Holt C.A., Neate H.E., Edwards A.M. (2015) Effects of Ocean Acidification on Temperate Coastal Marine Ecosystems and Fisheries in the Northeast Pacific. *PLoS ONE* 10(2): e0117533.
- Hauri C., Friedrich T., Timmermann A. (2016) Abrupt onset and prolongation of aragonite undersaturation events in the Southern Ocean. *Nature Climate Change*, 6, 172-176.
- Honegger M., Reiner D. (2018) The political economy of negative emissions technologies: consequences for international policy design. 18:3, 306-321.
- Hu Y., Watanabe M., Aida C., Horio M. (2006) Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science* 61 (6), 1854-1863.
- IEA (2014) CCS 2014 What lies in store for the CCS? International Energy Agency.
- IPCC (2018) Global Warming of 1.5 °C. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- ISO (2006). ISO 14040: Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework.
- ISO (2018). ISO 14044: Environmental Management-Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines.
- Kato E., Yamagata Y. (2014). BECCS capability of dedicated bioenergy crops under a future land-use scenario targeting net negative carbon emissions. *Earth's Future*, 2, 421-439.
- Keller D.P., Feng, E.Y., Oschlies A., (2014) Potential climate engineering effectiveness and side effects during a high carbon dioxide-emission scenario. *Nature Communications*, 5, 3304.
- Kheshgi H.S. (1995) Sequestering atmospheric carbon dioxide by increasing ocean alkalinity. *Energy*, 20, 915-922.
- Köhler P., Abrams J.F., Völker C., Hauck J., Wolf-Gladrow D.A. (2013) Geoengineering impact of open ocean dissolution of olivine on atmospheric CO₂, surface ocean pH and marine biology. *Environmental Research Letters*, 8, 014009.
- Lachkar Z. (2014). Effects of upwelling increase on ocean acidification in the California and Canary Current systems: Acidification in upwelling systems. *Geophysical Research Letters*, 41, 90-95.

- Langer G., Baumann K., Kläs J., Riesbesell U., Thoms S., Young J. (2006) Species-specific responses of calcifying algae to changing seawater carbonate chemistry, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q09006.
- Laude A., Ricci O., Royer-Adnot J., Fabbri A. (2011) CO₂ capture and storage from a bioethanol plant: Carbon and energy footprint and economic assessment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 1220-1231.
- Le Quéré et al. (2018) Global Carbon Budget 2018. *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 2141-2194.
- Lenton A. et al. (2018) Assessing carbon dioxide removal through global and regional ocean alkalization under high and low emission pathways. *Earth Syst. Dynam.*, 9, 339-357, 2018
- LRGL and UMAS (2017) Zero-emission vessels 2030. How do we get there? Lloyd's Register Group Limited and University Maritime Advisory Services.
<https://www.lr.org/en/insights/articles/zev-report-article/>
- Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N. (1998) Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado.
www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf
- MTR (2017) CO₂ Removal from Syngas. Membrane Technology & Research.
www.mtrinc.com/co2_removal_from_syngas.html
- Muratori M., Calvin K., Wise M., Kyle P., Edmonds J. (2016). Global economic consequences of deploying bioenergy with carbon capture and storage (BECCS). *Environmental Research Letters*, 11, 95004.
- Muri H. (2018) The role of large-scale BECCS in the pursuit of 1.5°C target: An Earth system model perspective. *Environmental Research Letters*, 13, 044010.
- Nagelkerken I., Connell S.D. (2015) Global alteration of ocean ecosystem functioning due to increasing human CO₂ emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 13272-13277.
- Nemet G.F., Callaghan M.W., Creutzig F., Fuss S., Hartmann J., Jérôme H. et al. (2018) Negative emissions-Part 3: Innovation and upscaling. *Environmental Research Letters* 13, 063002.
- Nexterra (2020) Nexterra's Gasification Technology.
www.nexterra.ca/files/gasification-technology.php. Accesso 1/2/2020.
- Pröll T., Zerobin F. (2019) Biomass-based negative emission technology options with combined heat and power generation. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 24, 1307-1324.
- Renforth P., Jenkins, B. G., Kruger, T. (2013) Engineering challenges of ocean liming. *Energy*, 60, 442-452.
- Renforth, P., Henderson G. (2017) Assessing ocean alkalinity for carbon sequestration. *Rev. Geophys* 55:636-674.
- Schneider K., Silverman J., Woolsey E., Eriksson H., Byrne M., Caldeira K. (2011) Potential influence of sea cucumbers on coral reef CaCO₃ budget: A case study at One Tree Reef, *J. Geophys. Res.*, 116, G04032.
- Sikarwar V.S., Zhao M., Fennell P. S., Shah N., Anthony E.J. (2017) Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189-248.
- Smith P., Davis S. J., Creutzig F., Fuss S., Minx J., Gabrielle B. et al. (2016) Biophysical and economic limits to negative CO₂ emissions. *Nature Climate Change*, 6, 42-50.
- Stanmore B.R., Gilot P. (2005) Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86, 1707-1743.
- Stork M., Meinderstma W., Overgaag M., Neelis M. (2014) A Competitive and efficient lime industry. Technical Report Ecofys.
www.eula.eu/documents/competitive-and-efficient-lime-industry-cornerstone-sustainable-europe-lime-road-map-1
- Tokimatsu K., Yasuoka R., Nishio M. (2017) Global zero emissions scenarios: The role of biomass energy with carbon capture and storage by forested land use. *Applied Energy*, 185, 1899-1906.
- Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R., (2016) Hydrogen production with CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen energy* 41 4969-4992.
- Zamfirescu C., Dincer I. (2009) Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. *Fuel Processing Technology*, 90, 729-737.

RINGRAZIAMENTI

La ricerca esposta nel presente articolo si è svolta nell'ambito del progetto Desarc-Maresanus, (www.desarc-maresanus.net), che ha ricevuto il supporto finanziario di Amundi SGR SpA. Si ringraziano Giovanni Cappello e Dennis Ross Morrey di CO2APPS per il loro supporto nella simulazione del processo e nelle scelte tecnologiche.

MATERIALE SUPPLEMENTARE

Il materiale supplementare è disponibile su <https://www.ingegneriadellambiente.net/>



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2020 è sostenuta da:



better together



INGEGNERIA
DELL'AMBIENTE



N. 1/2020

