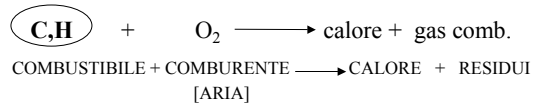


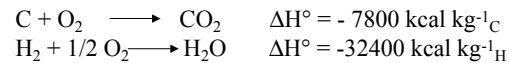
## Inquinamento ARIA

### COMBUSTIONE: principi

Processo di ossidazione di sostanze *contenenti C ed H* condotto per ottenere *energia termica (calore)*



#### Reazioni fondamentali



$\Delta H^\circ$  = calore liberato nella reazione riferito all'unità di peso di reagente

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### COMBUSTIBILI

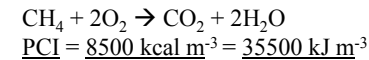
Sostanze **solide, liquide o gassose** che, sottoposte ad ossidazione in condizioni controllate, liberano **quantità di calore elevate**

Potere Calorifico Inferiore  $\rightarrow$  PCI

**PCI** = Quantità di calore (kcal, kJ) liberata dall'ossidazione (*combustione*) stechiometrica di 1 kg (1 m<sup>3</sup> per gas) di combustibile

Combustione stechiometrica: condotta con quantità di O<sub>2</sub> tali da rispettare la stechiometria (*bilancio di massa*) della reazione di ossidazione totale

Esempio: *combustione metano (CH<sub>4</sub>)*



D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### COMBUSTIBILI

Solidi: Carbone  
Liquidi: Oli combustibili, gasolio  
Gassosi: Gas naturale (metano)

#### Analisi elementare e potere calorifico

	% peso						PCI (kcal kg <sup>-1</sup> )
	C	H	O	S	U <sup>*</sup>	C <sub>n</sub> <sup>*</sup>	
Carbone	65-70	3-7	4-6	0,5-1	7-10	12-17	6000-6500
Olio comb.	83-85	10-12	0,5-1	1-5	-	0,1	9500-10000
Gasolio	85-88	10-12	0,05	0,1-0,5	-	0,01	10000-11000
Metano	75	25	-	-	-	-	8500 kcal m <sup>-3</sup>

\* U = umidità

\* C<sub>n</sub> = ceneri

#### Tipi di combustione

Fissa  $\rightarrow$  produzione energia elettrica o calore (usi civili e/o industriali)

Mobile  $\rightarrow$  produzione energia meccanica per autotrazione (autoveicoli) o propulsione (aeromobili)

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### COMBURENTE

O<sub>2</sub> per combustione fornito tramite aria

1 m<sup>3</sup> aria (0,21 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub> 0,78 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>)

Per ogni m<sup>3</sup> O<sub>2</sub> fornito alla combustione si forniscono  
3,7 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (= 0,78 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> aria / 0,21 m<sup>3</sup> O<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> aria)

- > efficienza combustione peggiora  
(> volume fumi, > perdite termiche al camino)
- > dimensionamento più oneroso (> volume fumi)
- > **formazione ossidi di azoto**

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Eccesso d'aria

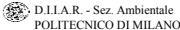
**Aria stechiometrica** → aria richiesta per ossidazione completa secondo la stechiometria delle reazioni di combustione (ossidazione)

**Combustioni reali:** **aria in eccesso** rispetto alla stechiometria per garantire condizioni ottimali di reazione (presenza di O<sub>2</sub> in quantità adeguate ad ossidare completamente il combustibile in tutto il volume di combustione)

**Eccesso d'aria** = % di aria alimentata **in eccesso** rispetto alla quantità **stechiometrica**

*Cresce con la difficoltà di contatto combustibile/comburente*

Gas	liquidi	solidi	non convenzionali (RSU)
<b>10-15%</b>	→	<b>15-25%</b>	→ <b>80%-150%</b>



## Inquinamento ARIA

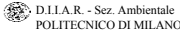
### Gas di combustione

Sottoprodotto del processo di ossidazione del combustibile, **quantitativi** dipendenti da:

- tipo di combustibile (analisi elementare)
- modalità di combustione (eccesso d'aria)

Combustibile  $\left\{ \begin{array}{l} \text{VFS} = \text{volume fumi stechiometrici} [m^3 \text{ kg}^{-1}] \\ \text{VAS} = \text{volume aria stechiometrica} [m^3 \text{ kg}^{-1}] \end{array} \right.$

Aria in eccesso  $\left\{ \begin{array}{l} \text{VAE} = \text{volume aria effettiva} [m^3 \text{ kg}^{-1}] > \text{VAS} \\ \text{IA} = \text{indice d'aria} = \text{VAE}/\text{VAS} \\ \text{EA} = (\text{VAE} - \text{VAS}) 100 / \text{VAS} \\ \text{VAE} = \text{VAS} + \text{Aria in eccesso} = \text{VAS} + e \text{VAS} = \text{VAS} (1+e) \\ = \text{IA VAS} \end{array} \right.$




## Inquinamento ARIA

### Gas di combustione

Relazione tra e ed IA:  $IA = \text{indice d'aria} = \frac{\text{aria effettiva}}{\text{aria stechiometrica}}$

$$IA = \frac{\text{aria stechiometrica} + \text{aria in eccesso}}{\text{aria stechiometrica}} = 1 + EA/100$$



## Inquinamento ARIA

### Stechiometria della combustione

Valutazione fumi stechiometrici ed aria stechiometrica si effettua considerando la **stechiometria della combustione:**

**reazioni elementari di ossidazione** dei principali costituenti del combustibile

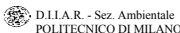
$$\begin{array}{ll} C + O_2 \rightarrow CO_2 & S + O_2 \rightarrow SO_2 \\ H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O & H_2O_{liq} \rightarrow H_2O_{vap} \end{array}$$

Nota la composizione del combustibile si valuta l'aria e i fumi stechiometrici. Note l'indice d'aria si calcolano i fumi effettivi:

Fumi effettivi = fumi stechiometrici + aria in eccesso

$$VFE = VFS + (IA - 1) \cdot VAS$$

VFE = volume fumi effettivi [m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>]



## Inquinamento ARIA

### Produzione fumi

$VFE = m^3 kg^{-1}$  in condizioni normali

Combustibile	IA	VFE	
		$m^3 kg^{-1}$	$m^3 Mcal^{-1}$
Carbone	1,2-1,3	8-9	1,2-1,4
Olio combustibile	1,1-1,2	11-12	1,2-1,3
Gasolio	1,1-1,2	11,5-12,5	1,1-1,2
Metano	1,1	14	1,2
Rifiuti urbani	1,8-2,2	4-8	2,2-4,4

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### EMISSIONI da COMBUSTIONE

#### ○ Costituenti “normali”

- $CO_2, H_2O, N_2$

#### ○ Combustione incompleta

- $CO$ , idrocarburi (HC, HCO)
  - interventi: eccesso d'aria, 3T (Temperatura, Turbolenza, Tempo di permanenza)

#### ○ Reazioni secondarie

- $NO, NO_2, N_2O$ 
  - interventi: combustione a più fasi, bruciatori a basso  $NO$ ,

#### ○ “Impurezze” combustibile

- $SO_2$ , polveri,  $NO_x$ , microinquinanti inorganici (metalli)
  - interventi: combustibili puliti, additivi

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

**Combustibile**  
(C,  $CH_4$ ,  $C_mH_n$ )  
**Comburente**  
( $O_2$ )



*Idrossilazione*  
(R-OH)  
*Cracking*  
(R-H)



**Prodotti finali**  
**completamente**  
**ossidati**  
( $CO_2, H_2O$ )

### PRODOTTI COMBUSTIONE INCOMPLETA

➢ Monossido di carbonio ( $CO$ )

➢ Idrocarburi tal quali e di cracking

➢ Intermedi da processi di idrossilazione

➢ Particelle carboniose e fuliggini

}

COV

#### CONTROLLO

- $O_2$ ,
- 3T (T, tempo, turbolenza)

#### CAUSE DI FORMAZIONE

- Combustione **riducente** nel complesso
- Zone di combustione riducenti (**scarsa turbolenza**)
- Insufficiente **tempo di permanenza** alle **elevate temperature**
- Zone a **basse T** (effetto parete)

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Formazione degli ossidi di azoto



#### Fonti di azoto

- $N_2$  atmosferico → *aria comburente*
- N organico → *combustibile*

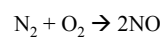
#### Meccanismi

- *produzione termica da  $N_2$  atmosferico*
- *produzione da azoto del combustibile*

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

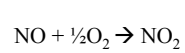
## Inquinamento ARIA

**Produzione termica: Reazioni ed equilibri**



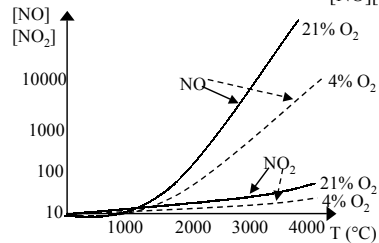
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

- $K_{\text{eq}}$  diminuisce con T (reazione *esotermica*)
- $[\text{NO}_2]$  cresce con  $[\text{NO}]$  e con  $[\text{O}_2]$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}$$

- $K_{\text{eq}}$  cresce con T (reazione *endotermica*)
- $[\text{NO}]$  cresce con  $[\text{O}_2]$



D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

**Produzione termica**

considerazioni *cinetiche*: velocità reazioni **aumenta** con **incremento T**

**tempi** di raggiungimento equilibrio

- > *brevi* per alte T (*fiamma*)
- > *lunghi* per basse T (*uscita fumi* da camera di combustione)

Il tempo di trasferimento dei fumi da zone ad alta T a zone a bassa T

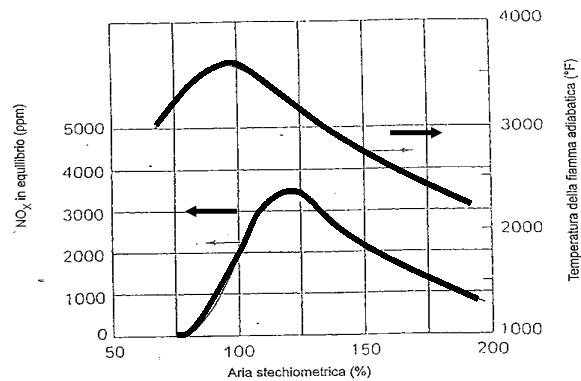
**minore del tempo per raggiungere l'equilibrio a bassa T**  
**"congelamento" equilibri**

- Composizione fumi *prossima a quella presente nella fiamma*
- NO sempre *largamente prevalente* rispetto ad  $\text{NO}_2$
- *concentrazioni crescenti* con l'incremento di T e dell'ossigeno (eccesso d'aria)
- incremento dell'eccesso d'aria determina incrementi di  $\text{O}_2$  ma diminuzioni T fiamma (diluizione termica) → **possibilità controllo formazione  $\text{NO}_x$**

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

Incremento dell'eccesso d'aria determina incrementi di  $\text{O}_2$  ma diminuzioni T fiamma (diluizione termica) → **possibilità controllo formazione  $\text{NO}_x$**



D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

**Produzione da azoto del combustibile**

○ Dipendente dal **contenuto di N**:

- liquidi → 0,01 - 0,1%
- carbone → 0,3 - 5%

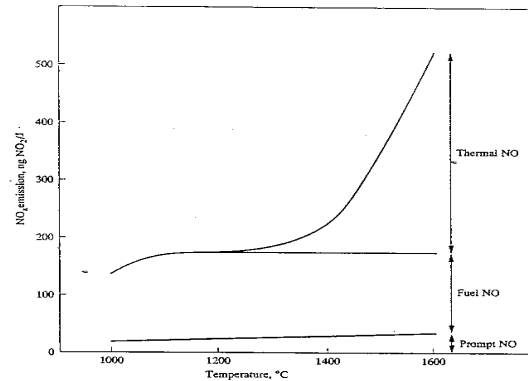
○ Regolata da  $\text{O}_2$  (eccesso d'aria) ma **poco influenzata da T** (conversione sempre **rapida** → *debole energia di legame C-N*)

*significativa per basse T (< 1400°C)*

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Contributo relativo dei meccanismi di formazione degli NOx



D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Ossidi di zolfo (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) da impurezze di zolfo nel combustibile

#### ○ Presenze di zolfo

##### • quantitative

- combustibili solidi 0,5%-4%
- combustibili liquidi 0,1 - 5%
- combustibili gassosi 0,001%

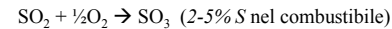
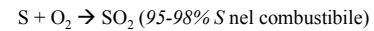
##### • qualitative

- S inorganico (solfati, solfuri)
- S organico (tioderivati)

##### • distribuzione prodotti raffinazione combustibili liquidi

nafta > oli > gasolio > benzine > gas

#### ○ Termodinamica e cinetica del processo di formazione



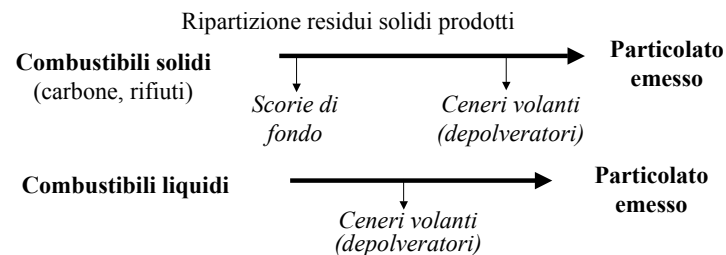
D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Materiale particolato da inerti (*ceneri*) presenti nei combustibili :

*solidi* (5-20%)

*liquidi* (0,01-0,15%)



D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO

## Inquinamento ARIA

### Materiale particolato da inerti (*ceneri*)

#### Presenze microinquinanti in ceneri

- metalli → **Ni, Cd, Pb, Zn, Hg**
  - arricchimento *volatili* (Cd, Pb, Hg, Zn) in *granulometrie fini*
- organici → idrocarburi pesanti (policiclici aromatici)

#### CONTROLLO

- basso tenore ceneri nel combustibile
- efficienza combustione
- depolverazione fumi

D.I.I.A.R. - Sez. Ambientale  
POLITECNICO DI MILANO