

MODULO 2 - IASPP

Combustibili e combustione:

Un particolare tipo di reazioni sono quelle di combustione in cui un combustibile reagisce con l'ossigeno fino ad **ossidazione** completa. Il **combustibile** è il Carrier energetico del processo di combustione, che, in effetti, non fa altro che liberare l'eccesso di **energia accumulato nei suoi legami chimici**. La combustione come già avuto modo di capire è una reazione importante sia da un punto di vista teorico (per il calcolo dei ΔH di reazione) sia pratico per la sua importanza in campo energetico ed industriale. È ovvio dunque approfondire il discorso su tale reazione.

La reazione di combustione può essere descritta come: **Combustibile + Comburente = Fumi + Ceneri**

In essa si ha dunque l'ossidazione di un combustibile (solitamente a base di idrocarburi) tramite un comburente (ossigeno) che sviluppa una notevole **quantità di energia** oltre a fumi e ceneri contenenti prodotti di combustione i reagenti non reagito ed eventuali sottoprodotti.

La combustione può avvenire in modo molto diverso a seconda del tipo di processo che si considera. Nell'ambito della produzione di energia e del riscaldamento la combustione si vuole il più possibile **completa** per sfruttare al massimo il contenuto energetico del combustibile. In altri processi invece la combustione avviene in modo controllato ed incompleto, quindi **parziale**, per generare composti di interesse (come nei processi di gasificazione o nel reforming autotermico per la produzione di syngas).

Anche in ambito di produzione di energia, peraltro, oggi la combustione avviene spesso a stadi per meglio controllare il processo e soprattutto la formazione di composti inquinanti come gli ossidi di azoto.

Il comburente:

L'ossigeno che funge da comburente nel processo di combustione viene solitamente fornito all'ambiente di reazione alimentando aria (a temperatura ambiente o più spesso opportunamente riscaldata). In genere infatti risulta poco conveniente separare preventivamente l'azoto dall'ossigeno e, in alcuni casi, la presenza dell'inerte risulta anzi necessaria per evitare di raggiungere temperature troppo elevate e pericolose all'interno del reattore. La presenza di azoto comporta però anche problemi legati alla formazione dei NOx che devono essere monitorati e controllati per limitare l'impatto ambientale del processo.

Parametro fondamentale della combustione è l'**eccesso di ossigeno**, calcolato rispetto a quello stechiometrico necessario per far avvenire la reazione, che spesso è necessario per garantire che la combustione avvenga in modo ottimale.

Aria teorica (in moli) = $(C/12 + H/4)/0.21$ aria reale = aria teorica * (1 + e)

Operare con ossigeno (o aria) stechiometrico infatti non garantisce la completa combustione e comporta inefficienze e problemi di sicurezza (presenza di CO).

L'eccesso d'aria di solito è basso o nullo in presenza di combustibili gassosi, in cui il mescolamento fra i reagenti è a livello molecolare, mentre sale con combustibili liquidi nebulizzati o solidi polverizzati in modo molto fine, per arrivare a valori notevolmente elevati con combustibili solidi di grossa pezzatura.

Il combustibile:

Il combustibile è il Carrier energetico del processo di combustione, che in effetti non fa altro che liberare l'eccesso di energia accumulato nei suoi legami chimici. In generale a parte casi particolari i combustibili non sono formati da un singolo composto ma da una miscela di composizione spesso non nota di diversi composti. L'unica cosa spesso disponibile è una composizione media in termini di contenuto percentuale dei diversi elementi. Di conseguenza è difficile definire in modo preciso la via di formazione o di reazione di un combustibile e spesso si fa riferimento a misure sperimentali che permettono di calcolare il **potere calorifero** del combustibile, ossia l'energia liberata per unità di massa di combustibile bruciato.

In particolare esistono due poteri calorifici:

- Il potere calorifico superiore (PCS): ottenuto considerando l'acqua dei fumi in fase liquida;
- Il potere calorifero inferiore (PCI) : ottenuto considerando l'acqua dei fumi in fase a vapore.

La differenza tra i due è legata all'entalpia di vaporizzazione dell'acqua prodotta dal processo di combustione.

$$PCS = PCI + \frac{m_w}{m_{comb}} \Delta \hat{H}_w^{(vap)} (298K)$$

Relativamente al potere calorifero è opportuno osservare che in generale esso tende ad aumentare aumentando la percentuale di idrogeno rispetto a quella di carbonio. L'idrogeno ha infatti un PCI superiore a quello del carbonio (120 contro circa 33 MJ/kg) e dunque aumentandone la percentuale cresce anche la capacità del combustibile di immagazzinare energia.

Si noti però che al crescere della frazione di idrogeno cala il peso molecolare del combustibile ed in generale anche il suo punto di ebollizione. I combustibili più "calorici" vengono così ad essere quelli gassosi che sicuramente hanno una minore densità e dunque necessitano di elevate pressioni per poter dare lo stesso rapporto di calore per unità di volume. Nel caso del gas naturale, il PCI risulta essere di circa 50 MJ/kg ben superiore a quello di molti altri combustibili, ma in termini volumetrici e esso è di solo 35 MJ/Nm³ molto minore di quello dei combustibili liquidi di densità ben superiore.

I combustibili oggi utilizzati sono sostanzialmente a base di carbonio ed idrogeno essendo gli altri composti come zolfo, azoto ed ossigeno presenti in misura molto minore rispetto ai primi due. Seppure si stia cercando di aumentare per quanto possibile l'utilizzo di combustibili rinnovabili la maggior parte dei combustibili oggi utilizzati è ancora di origine fossile.

Da un punto di vista generale i **combustibili** possono essere catalogati come segue:

- **Combustibili solidi:** naturali, come legna, carbon, fossile; sintetici come carbone di legna, coke;
- **Combustibili liquidi:** naturali come i derivati del petrolio (benzine, gasoli); o sintetici come prodotti della liquefazione del carbone o del syngas o sintetizzati a partire da sostanze naturali (biodiesel o bioetanolo);
- **Combustibili gassosi:** naturali, come natural gas (metano) o GPL; sintetici come i prodotti prodotti della gassificazione, syngas, e fermentazione, biogas.

Carbon fossile:

Tralasciando la legna, di basso interesse industriale, i combustibili solidi naturali sono costituiti sostanzialmente da carboni fossili, risultato di una serie di complesse trasformazioni, subite dai flussi di piante erbacee nel corso di milioni di anni, per opera di batteri anaerobi.

Questo processo di **carbogenesi**, porta ad una graduale perdita di ossigeno, azoto ed idrogeno dai tessuti vegetali che dunque aumentano il tenore di carbonio e di conseguenza il loro potere calorifico. I processi di carbogenesi hanno portato alla formazione dei diversi tipi di carbon fossile che (in ordine crescente di alterazione subita, ovvero di contenuto in carbonio) sono:

- **Torba**, sono i carboni fossili più recenti, formati nella fossilizzazione di piante palustri. Di colore giallo, bruno o nero, hanno aspetto fibroso e spugnoso;
- **Lignite**, provengono da depositi carboniosi derivati da piante di alto fusto, alcune sono compatte, altre sono friabili. Il loro colore varia dal marrone-bruno al nero-lucente;
- **Litantrace**, sono i carboni fossili presenti in giacimenti molto antichi. Hanno un colore nero o opaco. Contengono bassa percentuale di zolfo e talvolta ne sono privi. Si classificano in litantraci magri e litantraci grassi;
- **Antracite**, sono i carboni fossili più antichi e per tale motivo hanno subito il più complesso processo di carbonizzazione. Hanno aspetto metallico, sono neri, compatti e duri. Sono i più puliti di tutti in quanto non contengono zolfo o quasi.

Carbone di legna, coke:

Tralasciando ancora una volta il carbone di legna, il coke è sicuramente il combustibile solido di maggiore interesse industriale (soprattutto in ambito metallurgico) e proviene da una raffinazione a caldo del carbon fossile per migliorarne le caratteristiche sia dal punto di vista energetico che di compatibilità ambientale.

In tale processo il **carbone fossile viene riscaldato in condizioni anossiche (assenza di ossigeno)** fino a temperature nell'ordine dei 1200/ 1300 °C. Il carbone rimane a questa temperatura per un tempo di 14/15 ore, durante il quale si libera di buona parte dello zolfo e delle materie volatili e acquista quelle caratteristiche di porosità e resistenza meccanica necessarie per il suo utilizzo industriale.

Composizione e caratteristiche del Coke							
C%	H%	O%	S%	N%	ceneri	umidità	Potere calorifico
88-92	0,6	1,8	0,8	0,7	5-10	1	28-30 MJ/kg

Derivati del petrolio, benzine, gasoli:

Il petrolio è un composto ricco in idrocarburi di vario peso molecolare formatosi a partire da resti di organismi viventi che si sono trasformati nel corso di centinaia di milioni di anni. Quando tali resti si vengono a trovare in depositi e sedimenti argillosi privi di ossigeno, i batteri anaerobi sottraggono alle sostanze organiche quest'ultimo elemento e azoto, arricchendole di carbonio e idrogeno.

Indeterminate condizioni ambientali quali alte pressioni e temperature si innescano poi una serie di reazioni chimiche che danno origine agli idrocarburi liquidi o gassosi, che costituiscono il **petrolio greggio**. Tale miscela è piuttosto complessa e varia a seconda della provenienza del greggio (il contenuto di idrocarburi per esempio è del 97-98% in Pennsylvania e solo 50% in Messico) il petrolio viene poi raffinato e lavorato per separarne i diversi composti che andranno a formare i combustibili veri e propri.

La raffinazione del petrolio avviene per distillazione il petrolio riscaldato viene alimentato da una colonna dove si ha una parziale vaporizzazione, i composti più leggeri vengono raccolti in testa alla colonna mentre quelli più pesanti vengono raccolti alla base della stessa. Il processo permette di separare i diversi componenti in funzione della loro temperatura di ebollizione.

In particolare:

- Gas (GPL metano);
- Le benzine leggere e pesanti;
- Il cherosene ed il gasolio;
- Gli oli combustibili.

Il residuo viene poi riscaldato ulteriormente o distillato sottovuoto per ottenere altri prodotti.

Il processo di distillazione è in realtà molto più complesso e con molte possibili variazioni. Molto spesso, poi, dopo la separazione le diverse frazioni vengono trattate in vario modo per convertire le une nelle altre e da aumentare la resa nei prodotti di interesse.

Le **benzine** sono una miscela complessa di prodotti alifatici e aromatici, le cui proporzioni variano a seconda della provenienza e della destinazione d'uso, derivate nella loro composizione finale da trattamenti che spesso avvengono a valle della raffinazione vera e propria. Le specie alifatiche presenti caratterizzate dalla presenza di un numero di atomi di carbonio nella loro molecola variabile tra 4 a 10 sono generalmente prevalenti rispetto alle specie aromatiche.

Il **kerosene**, normalmente utilizzato nelle turbine a gas e in particolare nei motori per aerei è come densità e temperatura di ebollizione poco superiore alle benzine. Gli alifatici presenti sono solitamente caratterizzati da un numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 13, il contenuto di aromatici è però decisamente più elevato rispetto a quanto tipico delle benzine e sono presenti anche quantità significative di aromatici a più di un anello condensato.

Il **gasolio** sia per autotrazione, comunemente utilizzato nei motori diesel, sia da riscaldamento è una miscela di idrocarburi caratterizzata da composti alifatici con 12-20 atomi di carbonio e da un contenuto di aromatici intorno al 30%. questi ultimi contengono a loro volta proporzioni maggiori di policiclici a 2 (naftalene) e tre anelli (fenantrene), anche il contenuto di zolfo può essere particolarmente rilevante in questo tipo di combustibile.

Oli combustibili. a parte le benzine per autotrazione i composti di maggiore interesse dal punto di vista industriale sono gli oli pesanti che vengono spesso impiegati nelle centrali termoelettriche per la produzione di energia. Le caratteristiche di questi oli che di solito vengono ottenuti come residui pesanti del processo di distillazione (o nella fase di vacuum distillation) hanno una densità a 15 ° gradi centigradi intorno a 980 kg/m³. un punto di ebollizione superiore ai 180 °C ed un elevato potere calorifico (di circa 41 MJ/kg). Da un punto di vista chimico essi sono formati da idrocarburi a catena lunga (C14-C30) e di composti aromatici in percentuali non ben definibili dato che alle temperature di ebollizione molti dei composti danno vita a fenomeni di pirolisi che rendono difficile determinare la composizione del materiale.

Natural gas (metano) - GPL:

I combustibili gassosi sono solitamente formati da idrocarburi a basso peso molecolare (C1-C4) che hanno temperature di ebollizione inferiori a quella ambiente. Essi possono essere ottenuti come prodotti della raffinazione del petrolio (GPL). Oppure estratti direttamente da giacimenti (gas naturale).

Un caso particolare di combustibile gassoso è quello dell'idrogeno che solitamente è utilizzato per altri scopi (reagente in sintesi chimiche) è stato negli ultimi anni riscoperto come vettore energetico per la pulizia intrinseca della sua combustione (che produce solo acqua) e per la possibilità di operare all'interno di celle a combustibile, sistemi elettrochimici che permettono di ottenere un'elevata efficienza di conversione tra energia termica ed energia elettrica.

Il **gas naturale** è un gas prodotto dalla decomposizione anaerobica di materiale organico. In natura si trova comunemente allo stato fossile, insieme al petrolio, al carbone o da solo in giacimenti di gas naturale. Il gas naturale è principalmente composto da metano ma prima della lavorazione contiene anche percentuali rilevanti di altri idrocarburi leggeri nonché di altri gas quali CO₂, N₂, H₂S che ovviamente devono essere rimossi prima di poter utilizzare il gas come combustibile.

Il PCI del gas naturale coincide con quello del metano ed è estremamente elevato (50 MJ/kg) ma essendo il combustibile gassoso la sua resa volumetrica è molto inferiore (nell'ordine di 35 MJ/Nm³). Data la forma gassosa i problemi principali legati all'utilizzo del gas naturale sono quelli di trasporto. Quanto infatti non siano disponibili pipeline è necessario liquefare il gas a bassa temperatura per renderne possibile il trasporto di grandi quantità. Una volta a destinazione esso deve essere poi rigassificato per essere immesso nelle condotte di distribuzione locali. Il metano è molto utilizzato per il riscaldamento domestico ed è un combustibile pulito non producendo cenere e una bassa quantità di gas serra. Si noti però che in caso di rilascio in atmosfera questo composto è un potenziale effetto serra molto maggiore di quello della CO₂.

Il GPL è prodotto solitamente come frazione di testa della raffinazione del petrolio o come sottoprodotto della purificazione del metano. Esso è composto principalmente da propano e butano (C₃ e C₄) e viene liquefatto toccando a pressioni superiori a quella atmosferica (2-10 bar in funzione della composizione dello stesso). La composizione del combustibile può variare e nel caso dell'Italia il GPL più comune è il propano commerciale che deve avere un contenuto minimo di propano dell'85% in peso ed un potere calorifero non inferiore a 45,8 MJ/kg. La particolarità del GPL è quella di essere (a differenza del metano) più pesante dell'aria e dunque in caso di rilascio non si disperde verso l'alto si accumula sul terreno dando vita ad atmosfere infiammabili e potenzialmente pericolose.

Combustibili sintetici liquidi e gassosi:

Come detto i combustibili sintetici sia liquidi che gassosi sono quelli che vengono ottenuti da trasformazioni legate alla modifica di altri combustibili, primo tra tutti il carbone che viene trasformato in combustibili più pregiati o più puliti.

Il processo è quello della gassificazione del carbone (ma anche altri combustibili, dal petrolio fino alle biomasse) che viene scaldato a temperature di circa 800 °C in atmosfera povera di ossigeno per dar vita ad una combustione incompleta che permette di ottenere come risultato la produzione di **syngas (gas di sintesi composto da CO e H₂)** nonché di un residuo, solitamente solido, in cui si accumulano anche molti dei composti inerti e tossici che rendono difficoltosa e sporca la combustione del carbone.

Il syngas può essere poi trasformato a sua volta in combustibile liquido utilizzando il processo Fischer-Tropsch che permette di formare idrocarburi alifatici a partire da CO e H₂. la reazione avviene a temperature comprese tra i 170 e 200 °C a pre pressioni fino a 10 atmosfere ed è catalizzata da ossidi metallici di cobalto e magnesio. Le benzine così ottenute non sono in generale di alta qualità e necessitano perciò di ulteriori trattamenti quali il reforming prima di poter essere utilizzate. Le frazioni altobollenti prodotte sono invece un ottimo carburante per motori diesel.

Biocombustibili:

I biocombustibili sono ottenuti per fermentazione, i principali sono il bioetanolo e il biogas.

Il **bioetanolo** ha un potere calorifero inferiore a quello della benzina ed è un vettore energetico che ha un rendimento termodinamico del 31%. Il bioetanolo può essere utilizzato come componente per benzine in percentuali fino al 40% senza modificare il motore, o anche puro in motori appositamente modificati. La produzione di etanolo in Brasile copre circa il 20% dei consumi di carburanti dei trasporti interni. Il bioetanolo per la sua bassa tossicità e per la sua fiamma senza fumo è spesso utilizzato nei camini per interni.

Il **biogas** è ottenuto per fermentazione anaerobica di biomasse di varia provenienza. È composto principalmente da metano con percentuali variabili di anidride carbonica (20%-40%) più altri componenti in tracce. inizialmente era prevalentemente utilizzato il loco in sistemi di cogenerazione mentre oggi esso viene spesso depurato per essere poi immesso nelle linee di distribuzione del mercato domestico.

Il **biodiesel** è un combustibile che può essere mescolato con il gasolio in ogni proporzione ed è impiegato nei moderni motori di diesel. Esso ha però una densità di energia minore rispetto a quella del diesel e pure della benzina tradizionale. Inoltre pur essendo un ottimo lubrificante è più aggressivo del prodotto fossile sulle guarnizioni.

Inquinamento da combustione:

I residui della combustione: se il combustibile è a base di carbonio e idrogeno i fumi della combustione saranno composti principalmente da CO, monossido di carbonio, CO₂ anidride carbonica e H₂S, acido solfidrico, dove la presenza di monossido di carbonio sia solo se la combustione non è completa (a causa solitamente di una insufficiente miscelazione).

Oltre a questi composti la combustione comporta anche la produzione di altri gas quali S O₂, proveniente dallo zolfo residuo eventualmente presente nel combustibile, ed NO/ NO₂ che vengono prodotti sia dall'ossidazione dell'azoto presente nel combustibile, sia dall'azoto presente nell'aria di combustione.

Le quantità di tali composti sono solitamente basse, ma il loro carattere tossico o irritante li rende importanti per evitare fenomeni di inquinamento che peggiorino la qualità dell'aria e della vita delle persone. Essi perciò sono sottoposti a vincoli e devono essere costantemente monitorati.

Ad una combustione incompleta si deve anche la formazione di residui carboniosi ad alto peso molecolare che contribuiscono a formare le ceneri, spesso legate anche alla presenza di inerti nella carica di partenza (metalli o altre materie che rimangono solide anche in seguito all'ossidazione).

La quantità e composizione delle ceneri, in genere è di difficile definizione e dipendono in modo rilevante sia dal tipo di combustibile che dalle condizioni di combustione. In generale comunque la quantità di ceneri cresce passando dai combustibili gassosi (dove sono praticamente nulle) alle benzine, agli oli combustibili ai carboni che risultano i combustibili con un più elevato residuo solido. Le ceneri di carbone, in particolare sono prevalentemente di matrice silico-alluminosa e sono formate da residui minerali che erano presenti nel combustibile iniziale. Se disperse nell'ambiente anch'esse rappresentano un problema.

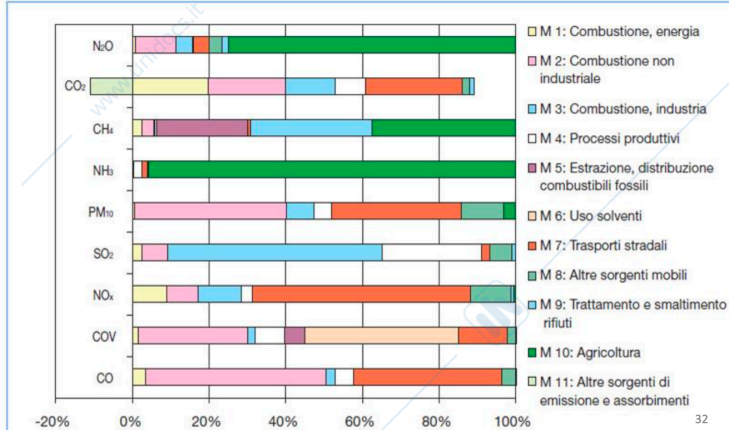
Inquinanti atmosferici:

Dal punto di vista normativo la qualità dell'aria in Italia è controllata monitorando alcuni inquinanti principali tra cui:

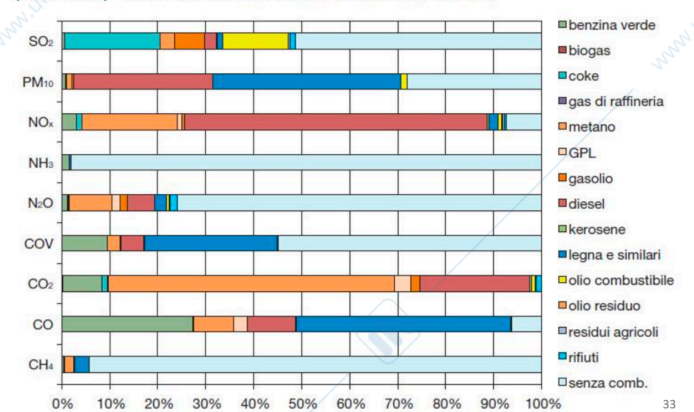
- PM₁₀ - materiale particolato dimensioni nell'intervallo 10-2,5 μm ;
- PM_{2.5} - particolato di dimensioni inferiori a 2,5 μm ;
- CO - monossido di carbonio;
- NO₂ - diossido di azoto;
- NH₃ - ammoniaca, prodotto di partenza per fertilizzanti;
- O₃ - ozono troposferico;
- SO₂ - diossido di zolfo;
- C₆H₆ - benzene.

La normativa prevede il metodo di misurazione e i **valori limite** di concentrazione massima accettabile per ognuna di queste sostanze. vengono definiti i **valori obiettivo** (valori di sicurezza da raggiungere entro una data definita) per tutta una serie di inquinanti tra cui arsenico, cadmio, nichel e benzopirene. Più sono grossi più particolato formano.

Distribuzione percentuale delle emissioni in atmosfera dei principali inquinanti per macrosettore (anno 2010)
Fonte: Regione Emilia-Romagna, Arpa Emilia-Romagna



Distribuzione percentuale delle emissioni dei principali inquinanti per combustibile (anno 2010) - Fonte: Regione Emilia-Romagna, Arpa Emilia-Romagna



PRINCIPALI INQUINANTI ATMOSFERICI:

NOx:

Gli ossidi di azoto più rilevanti sono i seguenti:

- **NO** (ossido nitrico o monossido di azoto): è un gas incolore, insapore ed inodore che viene prodotto soprattutto nei processi di combustione ad alta temperatura; una volta formato si può reagire con l'ossigeno presente nell'aria.
 - **NO2** (biossido di azoto): è un gas di colore giallo-rosso, con un odore forte e pungente e un forte potere irritante; è un energico ossidante, molto reattivo e quindi altamente **corrosivo**, e di spiccata tossicità; esiste anche in forma dimera N2O4.
- Gli ossidi di azoto sono generati da reazioni di combustione civili ed industriali e dai trasporti autoveicolari che avvengono a temperature piuttosto alte, producendo principalmente NO e solo in parte NO2 (rapporto circa 10 a 1);
 - Le emissioni naturali di NOx sono invece molto limitate;
 - La principale fonte (40-50% circa) è nei motori degli autoveicoli e soprattutto motori diesel, o negli impianti termici e centrali termoelettriche (20-30%), anche se le quantità emesse sono minori viste le temperature di fiamma più basse;
 - Altre sorgenti sono la produzione dei fertilizzanti azotati, di acido nitrico, o la fabbricazione degli esplosivi e in generale tutti i processi chimici che impegnano acido nitrico.

Emission trend: 1990, 2032 Gg, mentre nel 2025 diminuite a 763 Gg. (Vedi tabelle)

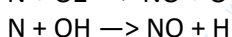
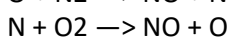
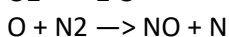
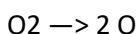
I meccanismi di formazione degli NOx nei processi di combustione sono essenzialmente di tre diversi tipi:

- Thermal NOx;
- Prompt NOx;
- Fuel NOx.

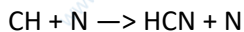
La formazione degli NOx dipende fortemente dalle condizioni in cui la combustione avviene:

- La temperatura di combustione (e preriscaldamento aria);
- Il rapporto combustibile/comburente nella miscela. Il NOx viene formato quando ho azoto, se il rapporto è basso la reazione sarà poco efficiente;
- La composizione del combustibile stesso;
- Il tempo di permanenza (legato alla cinetica delle reazioni).

Thermal NOx: derivano dalla reazione dell'azoto molecolare presente nel comburente (aria) con radicali di ossigeno: Il meccanismo radicalico (di Zeldovich) viene attivato alle alte temperature di combustione, e in presenza di larghi e eccessi di aria, e per tempi lunghi in cui il gas si trova alla temperatura massima.



Prompt NOx: Si formano nel fronte di fiamma dove sono presenti i radicali idrocarburici CH (prodotti dal combustibile) per reazione con azoto molecolare, portando quindi alla formazione di composti NH e CN:



I composti così formati vengono poi facilmente ossidati a NOx. I prompt NOx sono rilevanti soprattutto nei processi di combustione con idrocarburi ad alto tenore di carbonio (basso rapporto H/C), sino anche al 30% del totale.

Fuel NOx: In questo caso l'azoto è presente sottoforma di composti azotati di varia natura direttamente nel combustibile: piccole quantità (sotto l'1%) di composti con gruppi ciano (-CN) o ammoniaci (-NH) sono presenti ad esempio negli oli pesanti e nel carbone.

Tali composti vengono convertiti a precursori azotati, e principalmente: acido cianidrico, ammoniaca e altri composti cianogeni, ossicianogeni o ammoniacali. I precursori azotati vengono infine ossidati a NOx.

Effetti nocivi:

- Gli NOx sono tossici e irritanti per le vie respiratorie (NO₂ è quattro volte più tossico di NO, ma sono entrambi pericolosi vista la loro facilità di interscambio), e anche esposizioni prolungate a relativamente bassi tenori di NOx possono causare effetti sulla salute;
- Gli ossidi di azoto possono risultare nocivi formando acido nitrico. l'acido nitrico è altamente corrosivo, e risultano cibo sia per l'uomo che per la vegetazione (piogge acide);
- Gli NOx giocano un ruolo fondamentale nella produzione di inquinanti secondari (come ozono e PAN) con il meccanismo di smog fotochimico.

Principio di controllo delle emissioni:

- Riduzione della temperatura di picco;
- Riduzione del tempo di residenza ad alta temperatura;
- Abbattimento NOx per riduzione chimica;
- Ossidazione degli NOx e successivo assorbimento;
- Rimozione dell'azoto;
- Utilizzo di assorbenti;
- Metodi combinati.

CO, monossido di carbonio:

Il monossido di carbonio è un gas (poco più leggero dell'aria) inodore, incolore, insapore e infiammabile, caratterizzato da una elevata tossicità. viene formato da reazioni di combustione di materiale organico non arrivate a completamento (tipicamente quando in difetto di comburente): è infatti un intermedio della reazione di ossidazione di combustibili a base di carbonio.

- La principale fonte delle emissioni è data da motore a scoppio di autoveicoli, impianti industriali, e da sistemi di riscaldamento domestici;
- Un contributo, anche se marginale viene anche fornito da fonti naturali (incendi, eruzioni vulcaniche).

Le emissioni di monossido di carbonio si hanno quando la reazione di combustione non è completa (a CO₂), ma si ferma a CO. Questo avviene principalmente per combustioni in difetto d'aria, con miscele combustibile-comburente troppo ricche, con aria in difetto.

La combustione incompleta a CO costituisce anche una rilevante perdita di efficienza visto che la relazione di ossidazione: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$ è fortemente esotermica.

Il traffico veicolare contribuisce notevolmente all'emissioni di CO₂: è importante quindi adottare miglioramenti nell'efficienza dei motori e l'adozione delle marmitte catalitiche, che hanno diminuito notevolmente le emissioni. Le emissioni significative si hanno: all'avvio del motore, a bassi regimi e velocità, in vetture vecchie e mal settate e e nell'autotrazione in alta montagna, dove i veicoli fanno più fatica e quindi c'è più combustione.

I motori diesel garantiscono una combustione più efficace e valori più ridotti di emissioni di CO. Più la velocità aumenta più il combustibile diminuisce.

Effetti nocivi:

Il monossido di carbonio è estremamente tossico per l'uomo. Il CO si lega infatti con l'emoglobina (proteina che garantisce il trasporto efficace di ossigeno nel sangue) formando un complesso stabile, la carbossi-emoglobina invece di ossiemoglobina.

Il monossido di carbonio ha un'affinità per l'emoglobina 240 volte più elevata di quella dell'ossigeno:

- Piccole quantità di monossido di carbonio impediscono il trasporto di ossigeno nel sangue;
- In condizioni normali la carbossi-emoglobina ha un'emivita di 5-6 ore.

Effetti sulla salute sono legati soprattutto a esposizioni acute sia in atmosfera che in ambienti chiusi. Non ha ancora ben chiaro è il quadro per l'intossicazione cronica, nel caso di esposizioni prolungate a basse concentrazioni. I principali effetti tipici da intossicazione acuta da monossido di carbonio sono i seguenti: alterazioni strutturali di cervello e cuore, alterazioni della capacità visiva, difficoltà attività psicomotoria fino alla morte.

SOx, ossidi di zolfo:

Gli ossidi di zolfo più rilevanti sono:

- **SO₂** (anidride solforosa): è un gas incolore, irritante e dall'odore pungente, molto solubile in acqua prodotto dalla combustione di composti solforati presenti nei combustibili;
- **SO₃** (anidride solforica): è prodotto principalmente per ossidazione dell'anidride solforosa, in presenza di umidità e radiazione solare. L'anidride solforica reagisce velocemente in acqua per formare acido solforico.

Gli ossidi di zolfo vengono prodotti principalmente da i processi di produzione di energia, dall'industria manifatturiera, dai trasporti e nel settore residenziale, ma la sua concentrazione negli ultimi trent'anni si è ridotta drasticamente.

L'inquinante di riferimento è l'anidride solforosa SO₂, le emissioni principali si dividono in:

- Emissioni naturali legate all'attività vulcanica, non trascurabili;
- Emissioni antropiche, più rilevanti, sono legate alla combustione di combustibili fossili contenenti zolfo come impurità.

Ciò avviene principalmente:

- In impianti fissi per la produzione di energia termica o elettrica, come centrali termoelettriche;
- Impianti di riscaldamento domestico;
- L'apporto del traffico veicolare è meno rilevante in questo caso.

I diversi tipi di combustibile fossile sono caratterizzati da contenuti tipici di zolfo anche molto diversi:

- Petrolio (e i suoi derivati): possono contenere tra lo 0,1% (paraffine) e 3% (oli pesanti), sottoforma di solfiti e tioli;
- Carbone: contiene tenori di zolfo tra 0,1 e 4% principalmente sottoforma di pirite;
- Gas naturale: all'estrazione può avere contenuti di zolfo anche molto elevati (anche fino al 40%), sottoforma principalmente di H₂S, che viene però efficiente rimosso nelle industrie di trasformazione chimica. il contenuto massimo di H₂S in gas naturale dopo il processo di desolforazione è di 4 ppm vol;

Effetti nocivi:

La pericolosità degli ossidi di zolfo è legata ad una buona reattività con molte biomolecole, e soprattutto alla larga solubilità in acqua. Per questo motivo se inalata viene facilmente assorbita dall'organismo, con relative conseguenze in funzione della durata e della concentrazione dell'esposizione stessa.

Gli effetti sull'uomo sono quindi principalmente:

- Sistema respiratorio, come bronchiti, asma e tracheiti;
- Irritazioni della pelle, occhi e mucose.

I danni peggiori sono provocati dall'azione sinergica con il particolato: in questo caso gli ossidi di zolfo adsorbiti dal particolato penetrano sino ai polmoni e possono provocare anche le lesioni estese.

Gli effetti dell'esposizione più o meno prolungata a dosaggi relativamente bassi di SO₂ dipendono ovviamente dalle concentrazioni. Occorre anche distinguere gli effetti di un'esposizione acuta dagli effetti cronici a bassa concentrazione, per la quale sono maggiormente sensibili i bambini ed anziani.

La SO₂ produce danni rilevanti anche per l'ambiente e per la vegetazione a causa della sua tossicità.

- A basse concentrazioni la SO₂ provoca un rallentamento nella crescita delle piante, potenziata da umidità e temperatura elevate, luce intensa e la presenza di altri inquinanti, ad esempio O₃;
- A concentrazioni più alte ne provoca la morte alterandone la fisiologia in modo irreparabile, sino a provocare la necrosi dei tessuti.

La SO₂ permane in atmosfera per 1-4 giorni, e può essere ossidata in SO₃ e formare acido solforico, che contribuisce in maniera importante al fenomeno delle piogge acide. Le piogge acide causano un abbassamento importante del pH delle precipitazioni. Sono riscontrati anche i valori di pH molto bassi (sino a tre).

Piogge acide:

Il fenomeno delle piogge acide ha effetti importanti sull'ambiente:

- Danneggiamento dell'ecosistema marino, per l'abbassamento del pH delle acque;
- Danni alla vegetazione (foreste e agricoltura), sia per il contatto con acidi, sia per la dissoluzione di metalli e minerali che vengono poi assorbiti;
- Notevoli danni si hanno anche alle strutture e al patrimonio artistico: l'acido solforico infatti corrode i materiali calcare rendendoli solubili in acqua.

O₃, ozono:

L'ozono è un gas tossico, di colore bluastro, costituito da molecole instabili formate da tre atomi di ossigeno, caratterizzato da un elevato potere ossidante; l'ozono si scinde facilmente liberando ossigeno molecolare ed ossigeno atomico fortemente reattivo: $O_3 \rightarrow O_2 + O$.

È un inquinante secondario, prodotto in processi reattivi fotochimici, reazioni chimiche attivate dalla radiazione solare che coinvolgono idrocarburi e ossidi di azoto (smog fotochimico). È naturalmente presente nella stratosfera dove gioca un ruolo fondamentale in una azione di schermo delle radiazioni ultraviolette più pericolose per l'uomo.

La concentrazione di O₃ nella troposfera dipende fortemente da:

- Zona geografica considerata;
- Ora e periodo dell'anno;
- Condizioni climatiche e meteorologiche;
- Grado di inquinamento primario (principalmente NO_x e idrocarburi).

La formazione di ozono dipende infatti molto dalla disponibilità di radiazione solare e dalla formazione dei suoi precursori, gli ossidi di azoto e inquinanti idrocarburi, in grado di attivare il processo di smog fotochimico.

La concentrazione media in atmosfera alle nostre latitudini varia tra 0,03 e 0,07 ppm, anche se è in continuo aumento, soprattutto nelle zone industriali ed urbane (anche del 1-2% all'anno). Nelle aree urbane le concentrazioni massime di O₃ si rilevano nel primo pomeriggio, conseguenti dei rilasci di NO_x e di idrocarburi nel traffico mattutino e delle sole alto di mezzogiorno. La concentrazione scende notevolmente la sera, a causa dell'assenza della luce solare.

Effetti nocivi:

L'elevato potere ossidante dell'ozono può causare effetti nocivi anche gravi per la salute umana, anche a concentrazioni piuttosto basse. Sono più sensibili le vie respiratorie e oculari, e si possono riscontrare irritazioni nelle vie aeree, riduzione della capacità polmonare. Esposizioni a concentrazioni elevate possono risultare anche letali.

La forte azione ossidante è distruttiva anche per i materiali e le strutture, nonché nocivo per la vegetazione; l'ozono è in grado di penetrare all'interno delle foglie, e alterare funzioni a livello cellulare e bloccare la fotosintesi clorofilliana. Si possono quindi avere clorosi e necrosi fogliare, che porta ad un ridotto accrescimento a livello di organismo. L'ozono contribuisce al declino delle foreste.

VOC, composti organici volatili:

I VOC sono composti di natura organica di elevata volatilità (alta tensione di vapore a temperatura ambiente), che sono inquinanti gassosi presenti nell'atmosfera.

Sono tipicamente miscele complesse contenenti un largo numero di composti, i più rilevanti e comuni sono i seguenti:

- Idrocarburi aromatici (benzene, toluene...);
- Idrocarburi alifatici (alcani, ma anche alcheni e alchini);
- Alcoli, fenoli (metanolo, fenolo);
- Aldeidi, chetoni (formaldeide);
- Composti alogenati, fluorurati, clorurati (tricloroetilene, tetraclorometano);
- Eteri, ossidi, acidi carbossilici.

Le emissioni antropiche principali di VOC sono legate all'evaporazione di solventi, ad esempio vernici, e combustibili, ad esempio nelle stazioni di rifornimento.

I VOC vengono anche rilasciati come incombusti o come prodotto intermedio di combustione dai motori degli autoveicoli, soprattutto a benzina benzina, in particolar modo ai più bassi regimi.

Emissioni di alcuni VOC si hanno anche da fonti naturali: fonti biologiche, soprattutto vegetali, come i tipici odori di alcune piante, ma anche microbi e muffe, producono alcuni composti come lisoprene o i terpeni che giocano un ruolo importante in diverse reazioni chimiche in atmosfera.

Effetti nocivi:

I VOC possono causare effetti rilevanti all'aria atmosferica:

- Effetti primari: dipendono dal profilo tossicologico di ogni molecola.
 - Alcuni di essi sono nocivi alla salute, interferiscono sui processi respiratori e sugli occhi, anche in maniera grave per la loro tossicità sia acuta che cronica;
 - Alcuni VOC sono cancerogeni per l'uomo e per gli animali;
 - Molto importante la loro tossicità in ambienti chiusi (indoor).
- Effetti secondari: i VOC rivestono un ruolo importante nella formazione di inquinanti secondari, come l'ozono e PAN.

In particolare, partecipano alle reazioni di smog fotochimico producendo una serie di specie ossidanti.

C₆H₆, benzene:

Il benzene è il capostipite degli idrocarburi aromatici. A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore che evapora all'aria molto facilmente, caratterizzato da una elevata infiammabilità, e da un odore pungente e dolciastro percepibile anche a basse concentrazioni. È un costituente del petrolio grezzo, nel quale può raggiungere anche tenori fino al 3-5%, ed è presente anche nelle benzine.

Le principali fonti di emissione del benzene sono di tipo antropico, e principalmente legate a:

- Utilizzo come solvente nell'industria chimica (produzione di resine, gomme, materie plastiche, pesticidi) e nel suo rilascio dei prodotti che lo contengono (colle, vernici, cere);
- Il benzene è presente nelle benzine per autotrazione e ne aumenta le proprietà antidetonanti. Si hanno emissioni per gas di scarico, come in combusto o per evaporazione di carburante dal serbatoio o nel rifornimento;
- Emissioni da industrie derivanti da combustioni incomplete di carbone e petroli;
- Parzialmente anche nel fumo di sigaretta.

Quantitativamente le emissioni di benzene sono soprattutto legate agli scarichi degli autoveicoli, o in generale ai trasporti stradali. Le sorgenti più pericolose sono però quelle alle quali gli individui sono direttamente più esposti, e le proporzioni risulta essere parecchio diverse.

Effetti nocivi:

La sua pericolosità è principalmente dovuta al fatto che è un cancerogeno riconosciuto per l'uomo:

- Esposizioni croniche anche di poche ppm possono colpire il midollo osseo e la produzione del sangue, ed è stato provato lo sviluppo di forme leucemiche a seguito di esposizioni alla sostanza anche a basse concentrazioni per lungo tempo;
- Esposizioni acute anche di piccoli minuti a valori superiori a 700-3000 ppm possono provocare sonnolenza, giramenti, perdita di coscienza, mentre i valori più alti possono condurre alla morte.

NH₃, ammoniaca:

L'ammoniaca è un gas incolore e dallo spiccato odore pungente che presenta una elevata corrosività e una moderata tossicità. Dal punto di vista chimico l'ammoniaca è una base forte ed è caratterizzata da un'elevata solubilità in acqua. Le maggiori fonti di emissioni sono legate al settore dell'allevamento (soprattutto suini e pollame) per biodegradazione di materiale biologico contenente azoto e riduzione del nitrato ad opera dei batteri. Un contributo significativo è dato anche dai fertilizzanti chimici azotati utili utilizzati in agricoltura.

Effetti nocivi:

L'ammoniaca ha effetti nocivi diretti per esposizioni locali a concentrazioni elevate.

Per il suo carattere basico e la sua solubilità in acqua, l'ammoniaca in atmosfera è reattiva con tutti gli acidi presenti portando alla formazione di sali. Si creano così sali di ammonio che possono essere altamente corrosivi. Questi sali, se perdono acqua, solidificano in particelle fini, costituendo quindi una sorgente di particolato secondario.

IPA, idrocarburi policiclici aromatici:

Gli IPA costituiscono una classe numerosa di composti organici caratterizzati da due o più anelli aromatici condensati fra loro. L'IPA strutturalmente più semplice è il naftalene, che si può trovare nell'aria anche in fase vapore (nonostante la sua bassa volatilità). L'IPA forse più rappresentativo, per quantità e per rilevanza tossicologica è il benzopirene.

Gli IPA sono composti caratterizzati da una tensione di vapore relativamente bassa (inversamente proporzionale al numero di anelli benzenici); si presentano pertanto tipicamente a temperatura ambiente come solidi cristallini di colore perlopiù bianco. Gli IPA costituiti da tre a cinque anelli presentano una tensione apprezzabile e quindi sono generalmente ammessi in fase gas e presenti quindi come tali o come aerodispersi.

Gli IPA caratterizzati da cinque o più anelli tendono a presentarsi perlopiù in forma solida, e si presentano sotto forma di particolato.

Le fonti di emissione degli IPA possono essere sia naturali che antropiche, anche se quest'ultime sono decisamente più rilevanti. Le sorgenti naturali sono rappresentate principalmente dagli incendi dei boschi e dalle emissioni gassose durante le eruzioni vulcaniche. Le sorgenti antropiche sono legate alla combustione di combustibili fossili, e in generale ad una combustione incompleta di composti organici, tra le fonti di emissione più rilevanti:

- Impianti di produzione dell'energia;
- Traffico veicolare;
- Impiego di asfalti catrami;
- Impianti industriali di diverso tipo.

Effetti nocivi:

L'esposizione a IPA, sia da inquinamento outdoor ma anche indoor (fumo di sigaretta, di legna) o professionale, può causare effetti nocivi notevoli, visto che è stato accertato un marcato profilo oncogeno di tali molecole. Nei soggetti esposti ad alte concentrazioni si riscontrano con maggior frequenza tumori polmonari: gli IPA possono penetrare facilmente nel sistema respiratorio, anche come particelle di fuliggine che hanno dimensioni tali da essere respirate, e rapidamente assorbite nell'organismo.

In presenza di luce solare, o anche dei gas di scarico negli autoveicoli, gli IPA possono reagire con composti azotati per produrre composti più tossici di quelli originali, quali nitro-IPA.

Particolato atmosferico:

Il particolato atmosferico è l'insieme di particelle atmosferiche solide e liquide (acqua esclusa) con diametro compreso fra 0,1 e 100, che per le loro dimensioni restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi (particelle più grandi raggiungono il suolo in tempi più brevi).

Si tratta di particelle costituite da diverse sostanze come sabbia, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o il piombo, ma anche nitriti e solfati.

Anche se esiste il particolato di origine naturale (erosione al suolo, incendi, pollini), il particolato è in larga parte prodotto da attività antropiche, soprattutto da processi di combustione e in particolar modo da quelli relativi al traffico veicolare. Assieme a quello direttamente messo in atmosfera (particolato primario), esiste un particolato secondario, che si origina da una serie di reazioni chimiche e fisiche in atmosfera con altri inquinanti e in alcune città è pari anche al 50% del totale. Un caso tipico sia in presenza di NOx e/o SO2 che danno luogo con ammoniaca a solfati, nitrati e sali di ammonio.

- Le particelle fini sono quelle che hanno un diametro inferiore a 2,5 µm, le altre sono dette grossolane (costituito esclusivamente da particelle primarie);
- Le polveri PM 10 rappresentano il particolato che ha un diametro inferiore a 10 µm e vengono anche dette polveri inalabile perché sono in grado di penetrare nel tratto superiore dell'apparato respiratorio.

Un'ulteriore classificazione del particolato è fornita in base, sempre alle loro dimensioni, ma della loro accessibilità nell'apparato respiratorio umano.

Effetti sulla visibilità:

A seconda della concentrazione e della distribuzione delle dimensioni si possono avere effetti anche importanti sulla visibilità, quali formazioni di nebbia e/o foschie.

Effetti sulla salute:

Oltre a ridurre la visibilità, pericoloso per traffico veicolare e aereo, le polveri sottili possono creare problemi di salute anche gravi. esse infatti tendono a permanere nell'organismo più a lungo dei composti gassosi e ciò aumenta i loro effetti negativi legati a:

- La tossicità intrinseca dei materiali di cui sono composte;
- La possibilità che esse assorbano inquinanti gassosi sulla loro superficie.

Gli effetti sulla salute possono essere sia di tipo acuto che di tipo cronico, in funzione della loro concentrazione.

Residui di combustione:

Altri composti che spesso si trovano in tracce nei fumi di combustione sono invece gli ossidi di azoto e gli ossidi di zolfo che derivano rispettivamente dallo zolfo nel combustibile e dall'azoto presente sia nel combustibile sia nel comburente. si noti che nel caso dello zolfo l'ossidazione è inevitabile e porta sempre ad una quantità di SO₂ pari al doppio dello zolfo alimentato. Nel caso dell'azoto la situazione è invece diversa, dato che la loro formazione segue i meccanismi complessi ed è in generale poco favorita. Un controllo delle condizioni di reazione permette perciò di imitare la presenza di NOx nei fumi.

La quantità di tali composti nei fumi è dunque solitamente bassa e non rilevante per i bilanci globali di materia e energia. Come detto però sia gli ossidi di zolfo che quelli di azoto sono inquinanti e sono sottoposti a rigidi limiti di emissione e devono perciò essere monitorati e contenuti per limitare l'impatto ambientale del processo.

I fumi: nella descrizione dei fumi un altro parametro di interesse è la cosiddetta temperatura di rugiada degli stessi. Essa corrisponde alla temperatura in cui il vapore d'acqua presente nei fumi inizia a condensare. Una tale evenienza di solito vuole essere evitata all'interno dell'impianto perché tale condensa risulta essere aggressiva e porta ad una riduzione della vita degli impianti. Dal punto di vista matematico la temperatura di rugiada può essere calcolata in modo semplice a partire dalla conoscenza della relazione tra tensione di vapore e temperatura, descritta per esempio dall'equazione di Antoine che per l'acqua si riduce a:

$$\log_{10} P^* (\text{torr}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \quad \begin{cases} A = 8.07131 \\ B = 1730.630 \\ C = 233.426 \end{cases}$$

