Formazione e controllo degli inquinanti nella combustione

- prof. Leonardo Tognotti (DICCISM) - 050/ - -
- finalità del modulo: tecniche per prevenire la formazione degli inquinanti e per depurare gli effluenti.
- materiale didattico: slide e dispense del docente
- modalità d'esame:

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

10/03/2011

I processi di combustione sono reazioni esotermiche e veloci, che avvengono solitamente in fase gassosa. Nelle fiamme premiscelate il controllo avviene sulla cinetica chimica, in quelle diffusive il controllo avviene con la miscelazione. Le combustioni del primo tipo si distinguono in stazionarie (a regime) e non stazionarie (legate alla accensione, in quanto indesiderate salvo all'accensione ed allo spegnimento); quelle del secondo tipo sono omogenee oppure eterogenee secondo che il controllo sia con la fornitura di gas o con il flusso termico.

Tra le fiamme diffusive si parla di fiamma di tipo 0, diffusiva con due getti coassiali, fiamma lunga con moderata miscelazione; fiamma di tipo 1, con swirling dell'aria che miscela e rende più corta la fiamma; fiamma di tipo 2 con aria fortemente swirlata, fiamma più corta e intensa, una sola zona di ricircolo. La classificazione in questi tre tipi è quella dell'IFRF, relativa a combustione di gas naturale in aria. Se si considera olio combustibile, si ha la necessità di atomizzare il combustibile ma le caratteristiche sono le stesse poiché il liquido evapora e diffonde nell'aria circostante. Allo stesso modo si comporta un solido che gassifica e diffonde nell'aria circostante per poi dare una combustione diffusiva.

A volte si usa ossigeno puro o aria arricchita come comburente: si ha una temperatura di fiamma molto elevata ed una percentuale

di CO_2 molto più elevata (dal 15% fino al 75% circa).
La combustione è una reazione chimica radicalica, cioè non avviene esattamente come definito dalla stechiometria: ad esempio la reazione tra metano ed ossigeno coinvolge dei passaggi intermedi.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ combustione metano-ossigeno

$CH_4 \rightarrow CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3O \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO \xrightarrow{OH} CO \rightarrow CO_2$

$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ ⟶ pirolisi

$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$ ⟶ ossidazione

$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$

MASTER COPY
Tel. 388/9837745

In parallelo a queste reazioni ne avvengono altre che portano a formare idrocarburi aromatici (anelli benzenici) e fuliggine (soot). Gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) sono cancerogeni perché col loro ridotto diametro raggiungono gli alveoli polmonari. Guardando la distribuzione dimensionale dell'aerosol atmosferico si vede che le particelle da PM0.1 a PM1 (0,001–1 μm) derivano da formazione chimica come particelle primarie e vapori, quelle più grandi (PM10 e oltre) da una formazione meccanica. Le particelle prevalenti nel PM10 sono quelle ultrafini, più leggere e quindi trasportabili in aria ma assolutamente predominanti nel numero (85%). Le dimensioni delle particelle sono più importanti della massa: le grossolane si fermano alle alte vie respiratorie, quelle fini alle "medie", le ultrafini arrivano nei polmoni come già detto.
Tra le altre sostanze che si formano troviamo gli ossidi di azoto, che sono responsabili delle piogge acide, sono tossici (NO), irritanti (NO_2), aiutano la formazione di ozono, irritante, ed in presenza di idrocarburi incombusti anche di PAN (perossi-acetile-nitrato) che danno il cosiddetto smog fotochimico. La formazione di NO_x è legata strettamente alla tecnologia usata, dall'eccesso d'aria alla temperatura,

e negli anni Novanta sono stati realizzati bruciatori che danno riduzioni di NOx rilevanti.

L'interazione della combustione con l'atmosfera ha effetti differenti, dal punto urbano (smog fotochimico), al regionale (piogge acide), al globale (danneggiamento dell'ozonosfera). I cambiamenti climatici, come quelli indotti dalla CO_2, sono invece un problema aperto.

La modellazione dei processi di combustione coinvolge problemi di tipo chimico, fluidodinamico, termodinamico, ognuno dei quali ha livelli di complessità diversi. I tempi caratteristici sono dell'ordine di 1 ms per fenomeni fisici, di 1 μs per le reazioni chimiche di combustione, che crescono fino a 10 s per la formazione di sostanze come gli NOx, i PAH, la fuliggine. Per le reazioni veloci si può disaccoppiare la fluidodinamica dalla cinetica chimica ("burner mixer"), per quelli lenti ed intermedi non si può.

Normative sulla qualità dell'aria

Esiste un approccio normativo comune a tutte le normative sulla qualità dell'aria, a partire dai limiti sulle emissioni di ciascun tipo di impianto. In particolare oltre ad un esempio di normative nazionale si vedrà la legislazione europea sugli impianti dove si ha combustione stazionaria, soprattutto grandi impianti termoelettrici e di incenerimento dei rifiuti. Si analizzerà anche la direttiva europea IPPC che copre ambiti più generali, ed infine

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

11/03/2011

Combustion Theory 1 — 18/03/2011

La combustione è una reazione chimica tra un combustibile e un ossidante che coinvolge un rilascio significativo di energia sotto forma termica. Le alte temperature coinvolte nella combustione rendono valida in buona approssimazione l'ipotesi di gas ideale. In particolare vale il legame "lineare" tra energia interna/entalpia e temperatura: in generale il c_p varia con la temperatura e con la complessità della molecola. Molecole triatomiche hanno grandi variazioni di c_p anche con piccola variazione di temperatura, molecole monoatomiche hanno c_p all'incirca costante.

$$\nu_F C_n H_m + \nu_{O_2}\left(O_2 + \frac{0,79}{0,21} N_2\right) \longrightarrow \nu_{CO_2} CO_2 + \nu_{H_2O} H_2O + \nu_{O_2} \frac{0,79}{0,21} N_2$$

$$\text{con } n = 1 \longrightarrow \nu_{O_2} = n + \frac{m}{4}\ ;\ \nu_{CO_2} = n\ ;\ \nu_{H_2O} = \frac{m}{2}$$

Quella scritta è la generica reazione di combustione stechiometrica di un idrocarburo: si definisce un AFR (air-fuel ratio) stechiometrico che è basato sulla massa e non sulle moli come la reazione scritta

$$AFR_{st} =$$

MASTER COPY

Tel. 388/9837745

Nel caso reale il rapporto d'aria non sarà quello stechiometrico, quindi si definisce un rapporto equivalente Φ (equivalent ratio).

$$\Phi = \frac{m_{a,st}}{m_a} = \frac{(m_a/m_f)_{st}}{(m_a/m_f)_{mix}} = \frac{AFR_{st}}{AFR_{mix}}$$

- < 1 miscela povera in combustibile
- $= 1$ stechiometrica
- > 1 miscela ricca in combustibile

Le miscele povere e (al limite) quelle stechiometriche danno una combustione completa, mentre quelle ricche danno combustione incompleta con presenza di incombusti. Reazioni con $\Phi \geq 1$ sono o indesiderate ("fumo nero") o richieste per gassificare combustibili solidi.

Altra grandezza usata è la frazione di miscela (mixture fraction), il rapporto tra la portata di combustibile e quella totale di combustibile ed aria. Ovviamente si utilizza questo valore solo per applicazioni con