

Inquinanti: ossidi di zolfo, diossine e altri

Le leggi attuali pongono grande attenzione agli inquinanti, in particolare si sono stabilite limitazioni nella concentrazione dello zolfo nei combustibili. Ci sono due possibilità per abbassare il contenuto di zolfo:

- Pretrattamento
- Sistema di abbattimento

Mentre l'azoto può ridursi ad N_2 quindi possiamo farlo diventare un prodotto innocuo, lo zolfo non si riesce a farlo diventare facilmente né SO_2 né SO_3 , ma anche se si facesse diventare HSO_3 le altre forme dell'azoto sono più dannose.

Come abbiamo detto all'inizio del corso la combustione, dal punto di vista ambientale, ha tre scopi in quanto deva essere:

-clean (pulita);

-cleaning (ripulente), tutte le tecniche di post combustione sono tecniche di cleaning;

-cleanable (ripulibile), ciò significa che la combustione dà un prodotto che è più facilmente ripulibile di un altro.

La presenza dello zolfo nel combustibile è la più disparata possibile; nel senso che c'è dello zolfo che è legato a composti inorganici (FeS_2 solfuro di zolfo), lo zolfo si lega magnificamente al ferro; poi c'è lo zolfo legato a composti organici; tutti creano il problema che formano l' SO_2 . Nei combustibili gassosi si presenta come H_2S .

Poi ci sono altre due categorie: Mercaptani e Tioli (composti la cui base o gruppo funzionale è C-O-S). Quindi lo zolfo è legato sia alla parte organica sia alla parte inorganica in molti modi.

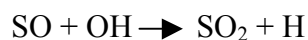
Tutti quanti questi composti ad un certo punto rendono disponibile qualche radicale di zolfo. La generalizzazione di questo combustibile, cioè lo schema cinetico è:



$\dot{R}$ $\rightarrow$ radicale associato ad S (H, CO, ecc.)

Sotto qualsiasi forma ci sono decine di reazioni di dissociazioni e tutte portano a SO, SO_2 e SO_3 .

Il canale cioè la reazione più favorita è quella che da SO da SO_2



Che è accoppiata con



L'ossidazione di SO ha bisogno dell'OH, questa reazione è in competizione con le altre reazioni dell'OH perché l'OH è molto attivo nel distruggere il combustibile. Generalmente l'SO attende che finisca la zona di combustione e nella parte di ricombinazione, cioè nell'ultima parte di combustione la dove gli OH non hanno più altro combustibile da andare a "mangiare" iniziano a formare SO₂, tanto è vero che poi per generare OH l'atomo di idrogeno deve trovare dell'acqua (sempre nella fase di post combustione) che genera altro OH chiudendo il cerchio.



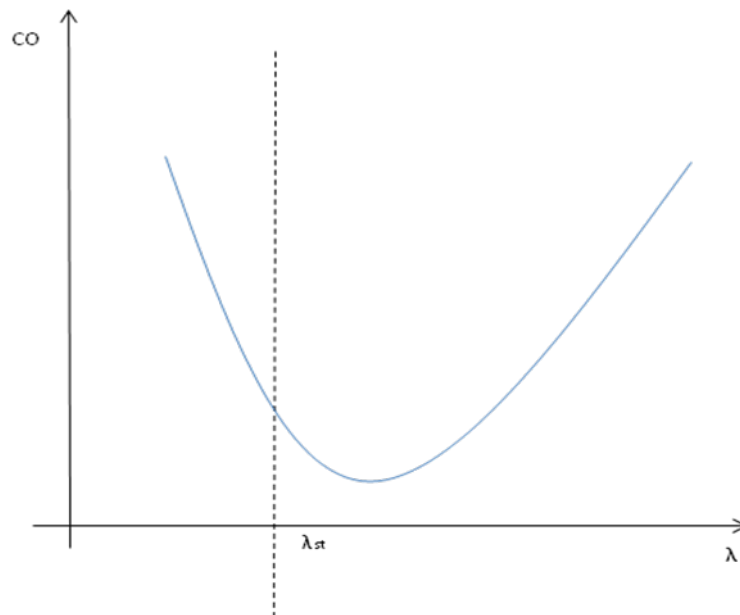
Quindi così come per l'azoto anche per lo zolfo la zona di formazione più attiva dell'SO₂ è nella zona di post combustione.

Poi se c'è altro ossigeno atomico si ha ancora:



Se stiamo in condizioni perfettamente stechiometriche sul combustibile, l'SO oltre ad essere un inquinante, in qualche maniera toglie anche ossigeno al combustibile proprio nella reazione che da S porta a SO. Poi se nella zona di post combustione c'è un po' di eccesso di aria questo forma tutto quanto SO₂ e quest'ultima reazione, poiché la concentrazione di ossigeno è bassa, la concentrazione di SO₃ è tipicamente 2-3 ordini di grandezza più bassa di SO₂, $[\text{SO}_2] = 10^{2-3} [\text{SO}_3]$

Per quanto riguarda il bruciatore il minimo della concentrazione di CO si ottiene, se siamo bravi, con il 10% di eccesso d'aria.



L'andamento della concentrazione di CO in relazione al rapporto aria combustibile λ , decresce all'aumentare di λ fino a raggiungere un minimo, per un valore maggiore di quello stechiometrico, questo minimo si attesta per valori di λ compresi tra 1.1 e 1.15, dopodiché torna a risalire. Questa tendenza si spiega con il fatto che le macchine sono progettate e ottimizzate con un certo valore della portata per cui se aumentiamo questo valore, aumentando λ , andiamo a rompere quello che è il punto di accoppiamento della macchina, in particolare per le macchine a controllo diffusivo si abbassa anche la temperatura adiabatica di fiamma.

La cosa interessante dal punto di vista degli impianti di trattamento è che questo zolfo SO_2 in presenza di O_2 nello scarico sta in equilibrio, cioè sostanzialmente se $\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ a seconda della temperatura (con la sua costante di equilibrio) ha certi valori particolari. Come si vede dalla tabella a 500 K la quantità di SO_2 all'equilibrio è praticamente zero e poi abbiamo tutto SO_3 a 0.978 e 0.022 di H_2SO_4

T [K]	SO_2	SO_3	H_2SO_4
500	-	0.978	0.022
700	0.050	0.940	-
900	0.464	0.536	-
1100	0.757	0.243	-
1300	0.933	0.067	-
1500	0.988	0.012	-
1700	0.998	0.002	-

Man mano che aumentiamo la temperatura l' SO_2 inizia a salire e l' SO_3 diminuisce non avendo più

H_2SO_4 . Alla temperatura di 900 K l'aumento di SO_2 è molto drastico così come a 1100 K a cui corrisponde un valore di SO_2 pari a 0.757 mentre l' SO_3 scende a 0.243.

Questa tabella è interessante perché ci fa capire che c'è una tendenza a formare SO_3 al di sotto di 600 °C; questo è drammatico perché l' SO_3 a sua volta forma l'acido solforico H_2SO_4 che è un acido molto forte responsabile delle piogge acide. Quindi in linea generale, dal punto di vista della combustione, è importante tenere quanto più basso possibile il valore di SO_3 cioè evitarne la formazione. L' SO_2 è più resistente alla formazione degli acidi HSO_3 e H_2SO_4 rispetto a SO_3 .

Le tecniche che si usano sono quelle di realizzare degli scambiatori nei quali si diluiscono cioè si disperde la concentrazione di SO_2 , portandola al camino il più velocemente possibile specialmente quando la temperatura scende al di sotto dei 600°C. La formazione degli acidi porta alla corrosione dei camini dunque diventa un problema per la scelta dei materiali da utilizzare.

In realtà, bisogna dire che non si è fatto tutto ciò che si doveva fare da parte della comunità internazionale per capire qual'è la strategia di abbattimento dello zolfo.

Un esempio è il meccanismo di formazione delle cenosfere.

Le cenosfere sono un residuo carbonioso dell'olio combustibile che si forma per la presenza di asfalteni (gran parte dello zolfo negli oli combustibili sta negli asfalteni) e dunque una tecnica di combustione interessante è quella non di evitarne la formazione ma quella di favorirla in maniera tale che lo zolfo rimane catturato all'interno delle cenosfere le quali sono facilmente separabili, attraverso filtrazione, ad esempio con un filtro a manica, ottenendo un residuo ricco di zolfo. Si potrebbe rinunciare a quell'1% di carbonio che è andato nei filtri a manica per il fatto che gran parte dell' SO_2 è stato separato.

Ci sono delle idee per stivare l' SO_2 nel sottosuolo, però bisogna capire in quali condizioni va messa sotto terra; un problema risulta essere quello impiantistico in quanto lo zolfo è corrosivo per i tubi e questo rende il costo dell'operazione ancora più proibitivo.

Se lo zolfo fosse presente da solo il carbonio e lo zolfo potrebbe essere addirittura un fertilizzante.

Una possibilità di bruciare una buona parte della pollina, in generale di biomasse, è quella di fare la pirolisi (si fa in Australia) che consiste nel portare a 700-800 °C la biomassa (anche residuo solido urbano) e ricavare un po' di combustibile che risulta essere un gas di sintesi; il residuo è chiamato nel termine anglosassone biochar (residuo solido della pirolisi del carbonio e dell'ennio) che può essere usato come fertilizzante, si presenta come carbonelle piene di eteroatomi inorganici come lo zolfo. Il problema è che insieme allo zolfo c'è del vanadio e del nichel che non si sa se sono compatibili con le radici delle piante, si pensa che molto probabilmente sia velenoso, in più il vanadio e il nichel rappresentano il terzo - quarto componente dopo l'azoto e zolfo nei combustibili in quanto tutti sono di origine fossile cioè sostanzialmente biomasse. Parte di queste biomasse sono costruite da clorofilla, che è un composto formato da una corona di anelli aromatici nel cui centro gli elementi possono legarsi in maniera debole. Sono anche detti composti chelanti i quali sono facilmente portatori di eteroatomi inorganici (questa categoria è detta porfilina). Le due grandi categorie conosciute in natura sono la clorofilla e l'emoglobina che serve a portare ossigeno alle cellule del corpo.

La clorofilla porta al suo interno magnesio; una biomassa è costituita dall'1% di clorofilla. Quindi c'è tutta una categoria di atomi che si sostituisce al magnesio. Se questa clorofilla si trova nel sottosuolo per milioni di anni ad alte pressioni e temperature, col tempo il nichel si sostituisce al

magnesio e se passa ancora più tempo si sostituirà il vanadio e quindi a seconda della quantità e del rapporto tra nichel e vanadio si riesce a datare reperti fossili.

Allo scarico il nichel e il vanadio si presentano come ossidi quelli più frequenti sono biossido di nichel NiO_2 e pentossido di vanadio Va_2O_5 .

Altro problema connesso a questi ossidi è che a temperatura ambiente sono solidi e rappresentano un'altra categoria di inquinanti in quanto, arrivando alla grandezza dei nanometri (nano particelle), sono difficilmente filtrabili, non ci sono tecniche semplici ed economiche di filtrazione, una è quella chiamata condensation scrubber, cioè la scrubber a condensazione. Nella zona di scarico abbassando la temperatura, l'acqua che si trova lì si converte in nebbia che si forma generalmente dove c'è un innesco che può essere dato appunto da queste nano particelle. La nebbia ha dimensioni di un micron e quindi può essere filtrata.

Altri tipi di inquinanti sono gli ossidi di ferro FeO e Fe_2O_3 , gli ossidi di alluminio Al_2O_3 (alluminio) cioè tutti gli elementi che danno gli anidridi ma anche magnesio, silice che da SiO_2 .

Nessuno di questi di per se è velenoso (tranne il pentossido di vanadio) sono inerti ma fanno male in quanto come stato di aggregazione danno delle particelle così piccole che addirittura possono attraversare le membrane cellulari, dando vita a cellule di tipo tumorali.

Altre grosse categorie di inquinanti sono le diossine.

Le diossine sono composti gassosi; esse fanno male sia perché cancerogene sia perché non sono idrosolubile (se una diossina viene mangiata dal pesce viene accumulata nei grassi non andando in circolo nell'acqua, può essere ingerita e quindi passata all'uomo), si inserisce nella catena alimentare.

E' più pericolosa la diossina nell'aria che quella nella terra. Non è dimostrato che la diossina che sta nella terra è quella che si trasporta all'interno delle piante, però c'è la correlazione che dove c'è molta diossina a terra le piante contengono diossina.

Le diossine non sono un unico composto ma una categoria, infatti ne esistono centinaia. La diossina è formata da due gruppi aromatici collegati tra di loro da ponti di ossigeni, poi su questa struttura il cloro può andare a sostituire un idrogeno su entrambi i gruppi aromatici.

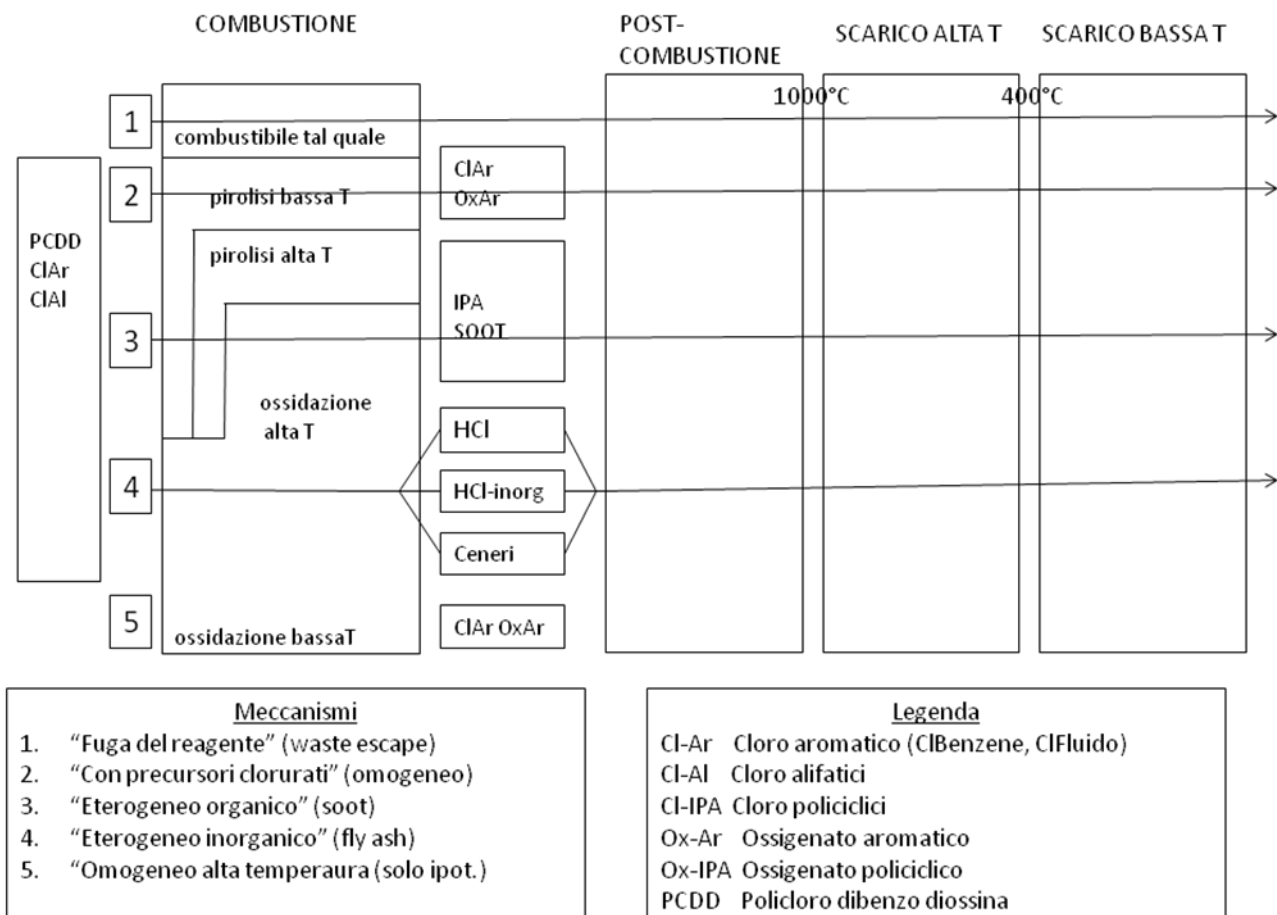
La categoria non è soltanto diossina ma anche dibenzofurani nel senso che ci sono le due strutture benzeniche oppure ci possono essere strutture che invece di sei atomi di carbonio ne possono avere cinque; quindi ci sono tante sostanze che si chiamano diossina alcune di queste, non tutte, sono cancerogene. I chimici analitici poi danno ad ognuna di queste 150 specie un grado di pericolosità, cancerogenità, tossicità. Quando si fa l'analisi di queste diossine si fa la media pesata di questi indici e poi viene fuori un indice di pericolosità medio. Poi c'è una diossina particolare la dibenzodiossina che è la più pericolosa la quale viene indicata come parametro di riferimento per il grado di nocività (parametro relativo).

Vediamo adesso il cloro, esso non fa l'ossido ma l'acido cloridrico e il cloruro di sodio. Il cloro è un atomo che si va a sostituire facilmente all'idrogeno, è monomolecolare e tende, nell'ambito delle strutture organiche, a stabilizzarle. Troviamo il cloro negli oli lubrificanti in quanto questa struttura rimane stabile alle alte temperature. Inoltre nel liquido utilizzato nei sistemi di raffreddamento dei

trasformatori delle cabine elettriche era utilizzato in quanto stabile nel tempo. Adesso ci sono dei limiti di legge che ne contengono l'impiego. Il cloro è anche antidetonante, stabilizza anche dal punto di vista chimico. Al pari del piombo è stato usato come sostituto dell'idrogeno all'interno di strutture organiche per rendere maggiormente antidetonante una benzina. La presenza di cloro nelle benzine ora è vietato. Poi c'è il cloro che sta nell'aria, vicino al mare: il cloruro di sodio. Inoltre all'interno degli inceneritori c'è il cloro che proviene dai composti organici e quello che proviene dal PVC polivinilcloruro.

La cosa strana è che se non si unisce ad un composto organico, il destino del cloro è quello di formare l'acido cloridrico HCl che non è un fatto positivo, però l'HCl si elimina facilmente con uno scrubber andando a fare lo spray nel post combustione.

Schema a flusso dell'evoluzione di un processo di combustione



Il primo blocco rappresenta la camera di combustione, il secondo blocco invece è la post combustione, il terzo e il quarto rappresentano invece il surriscaldatore o scarico ad alta temperatura (1000 °C) e lo scarico a bassa temperatura (400 °C).

C'è una prima strada di formazione dei composti clorurati, che è quella indicata con **1**, e che parte dal combustibile tal quale.

E' stato identificato un processo che è quello di pirolisi di bassa temperatura che è la seconda strada indicata con **2**. Ci può essere una parte di combustibile che interagisce con degli aromatici che si formano a basse temperatura (casella tra primo e secondo blocco) e il prodotto di pirolisi è un cloruro aromatico Cl-Ar, (ad esempio cloruro-benzene e cloruro di fenile). Questi di per se non sono così pericolosi tanto quanto la diossina, però come vedremo, nel campo di scarico ad alta temperatura cioè al di sopra di 400 °C, si è scoperto che quello che fa formare la diossina è un processo che avviene generalmente tra i 1000 e 400 °C. Se c'è un cloro che si è uniti a delle strutture aromatiche queste ultime quando permangono nello scarico (tra i 1000 e 400 °C) hanno possibilità di combinarsi ed è proprio la ricombinazione e il refoming delle strutture aromatiche in presenza di cloro che forma la diossina, in presenza di un catalizzatore ciò avviene più facilmente.

Gli inceneritori formavano tanta diossina per la presenza degli elettrofiltri nello scarico, che sono un sistema per abbattere le polveri, questi ultimi funzionavano da catalizzatore perfetto in quanto gli elettrodi al loro interno erano di rame (il rame è un catalizzatore).

La strada numero **3** che passa attraverso delle pirolisi di alta temperatura e anche attraverso l'ossidazione porta alla formazione di IPA, cioè policiclici, e di SOOT.

Poi c'è la quarta strada **4** che in condizioni puramente ossidative può portare alla formazione di acido cloridrico e cloruri di varia natura. Questi composti sebbene molto leggeri, nell'inceneritore a bassa temperatura potrebbero indurre alla formazione di diossine.

Trascuriamo la quinta strada **5**, ossidazione di bassa temperatura, perché non è ancora chiaro se la combustione in condizioni mild possa portare alla formazione di diossina.