

**COMMENTI ALLE TRASPARENZE DEL CORSO
INQUINAMENTO DA
PROCESSI DI COMBUSTIONE**
22–26 marzo 2004

D. Lentini¹

1. INTRODUZIONE

1.1 Il testo di de Nevers è notevole per la sua completezza, anche se fa principalmente riferimento a situazioni tipiche degli USA. Il testo di Cau e Cocco fa invece riferimento alla situazione italiana ed europea. Per quanto riguarda il terzo testo (Lentini), limitarsi ai soli paragrafi 1 e 2.

1.2 Gli impianti di conversione dell'energia (p. es. da energia chimica dei combustibili ad energia termica, da eolica ad elettrica, etc.) emettono flussi di materia in forma gassosa (nei fumi), liquida (acqua di raffreddamento del condensatore di un impianto a vapore, etc.) o solida (particolato, cenere); poi energia, p. es. associata all'acqua di raffreddamento (che si riscalda passando attraverso il condensatore), oppure sotto forma di radiazione (in una centrale nucleare), o di rumore (che può anch'esso avere importanti conseguenze ambientali). Inoltre, ogni impianto occupa suolo (che potrebbe altrimenti essere utilizzato p. es. per agricoltura) ed ha un impatto visivo (importante per aree di importanza turistica o naturalistica).

1.3 L'inquinamento può rappresentare un problema a livello locale (p. es. le emissioni da autoveicoli in una città, o da un impianto industriale nell'area circostante), oppure a livello globale (intero pianeta) come riscaldamento globale (effetto serra) e distruzione dello strato d'ozono stratosferico. Le piogge acide sono caratterizzate da una scala intermedia (regionale). Chiamiamo inquinanti le emissioni che danno effetto negativo diretto o indiretto (quest'ultimo per trasformazioni chimiche di inquinanti primari emessi direttamente in atmosfera, che danno luogo ad inquinanti cosiddetti secondari), mentre chiamiamo contaminanti specie chimiche che non hanno effetto sulla salute, ma possono alterare il clima, come CO₂.

1.4 Le fonti di emissione immettono inquinanti nell'atmosfera, dove essi subiscono processi di trasporto, diluizione ed eventuali reazioni secondarie; essi possono anche essere parzialmente rimossi da meccanismi

¹Dipartimento di Meccanica e Aeronautica, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Via Eudossiana 18, 00184 Roma RM, tel. 0644585281, fax 06483729, e-mail diego.lentini@uniroma1.it

naturali. In ultimo, gli inquinanti raggiungono i recettori (uomini, piante, animali) sui quali esercitano i loro effetti nocivi, come pure su clima, ozono, piogge acide.

1.5 Per una miscela gassosa, la concentrazione di una specie chimica (denotata dall'indice i) è normalmente espressa come frazione molare (rapporto tra il numero di moli della specie i contenute in un dato volume, ed il numero totale di moli entro tale volume). Per la legge di stato dei gas perfetti si può vedere che X_i coincide con il rapporto tra il volume ipotetico V_i che la specie i occuperebbe se si trovasse da sola alla pressione e temperatura date, ed il volume V [basta dividere membro a membro le relazioni $pV_i = n_i R^0 T$ e $pV = n R^0 T$, essendo $R^0 = 8314 \text{ J}/(\text{kmol K})$ la costante universale dei gas]. La massa molare (nome che adesso si usa di preferenza rispetto al vecchio appellativo di peso molecolare) di una miscela gassosa si ottiene considerando che una mole di miscela contiene X_i moli della specie i di massa molare \mathcal{M}_i , di massa perciò $X_i \mathcal{M}_i$, e sommando quindi su tutte le N specie chimiche che compongono la miscela. Si definisce invece frazione di massa Y_i della specie i il rapporto tra la massa della specie i contenuta in un dato volume, e la massa totale di miscela nel volume. Per ottenere le frazioni di massa conoscendo le frazioni molari, si osserva che in una mole di miscela (di massa \mathcal{M}) la massa della specie i è $X_i \mathcal{M}_i$. Talvolta la concentrazione di un inquinante (gassoso, liquido o solido) in atmosfera viene espresso in termini di massa dell'inquinante per unità di volume di miscela (p. es., in $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Per miscele liquide o solide, la concentrazione è invece sempre data in massa.

1.6 Le emissioni per unità di combustibile bruciato sono quantificate dall'indice di emissione (emission index), p. es. per NO_x , SO_x , CO , UHC (Unburned HydroCarbons – idrocarburi incombusti). Per autoveicoli, si adotta un indice di emissione per unità di percorrenza, misurato quindi p. es. in g/km .

1.7 Utilizziamo unità del sistema SI. Per la temperatura, facciamo in genere (sempre nelle formule) riferimento alla temperatura assoluta, misurata a partire dallo zero assoluto ($-273,15 \text{ C}$). Riportiamo i fattori di conversione per altre unità ancora in uso. Per l'unità molare si adotta la chilomole (kmol), per cui la massa molare \mathcal{M} si esprime in kg/kmol (che coincide evidentemente con g/mol).

1.8 Gli inquinanti che destano maggiore preoccupazione sono il particolato (particelle solide o liquide, di vari diametri, ma comunque valutabili in μm ; possono essere particelle primarie – emesse direttamente dall'impianto, oppure secondarie, risultato di successive reazioni in atmosfera), i composti organici volatili (Volatile Organic Compounds in inglese) e gli idrocarburi incombusti (i quali promuovono la formazione di particolato secondario, ozono e smog; possono anche essere tossici), l'ozono (che a livello del suolo è un irritante), gli ossidi di azoto (irritanti, causa di piogge acide, agenti di serra e distruttori dello strato di ozono stratosferico), gli ossidi di zolfo (irritanti, causa di piogge acide), il monossido di carbonio (tossico), l'anidride carbonica (in effetti un contaminante, gas di serra), il metano (gas di serra). Anche il vapore acqueo è un gas di serra, ma in realtà le attività umane influenzano ben poco il suo bilancio globale. Altri inquinanti derivano dalle benzine (contenenti tetraetilato di piombo come antidetonante, adottato nei motori di non più recente concezione), e dagli impianti di incenerimento dei rifiuti.

1.9 ...

1.10 Gli effetti sull'uomo sono valutati mediante studi epidemiologici (che correlano aumenti di mortalità con la concentrazione di inquinante, vedi oltre), studi su animali (che possono essere sottoposti a forti dosi, ma la cui risposta può non essere la stessa dell'uomo), esperimenti su volontari (in tal caso bisogna limitarsi ad indurre effetti reversibili), nonché colture di cellule. In alcuni casi si riscontra la presenza di una soglia (cioè l'inquinante non risulta dannoso al disotto di una certa concentrazione), mentre in altri si trova comunque un effetto per quanto piccola sia la concentrazione; spesso l'esistenza o meno di una soglia risulta difficile da accertare.

1.11 Un importante effetto sulla microfauna/flora marina (plancton) può aversi per effetto dell'irraggiamento ultravioletto, a causa del ridotto filtraggio dovuto alla diminuzione della concentrazione di ozono stratosferico.

1.12 Alcune specie risultano particolarmente sensibili. In generale, l'effetto dipende dalla *dose* (prodotto della concentrazione per la durata dell'esposizione).

1.13 L'ozono troposferico induce fessurazione dei pneumatici, mentre la SO_2 (che si ossida a SO_3 e poi si trasforma in acido solforico a contatto con l'umidità atmosferica) è corrosiva (un pannello di metallo perde progressivamente peso per effetto della corrosione e successiva asportazione del materiale).

1.14 Le particelle di diametro prossimo alle lunghezze d'onda della luce (λ da 0,4 a 0,7 μm circa) diffondono la luce visibile, per cui per esempio la luce di un faro apparirà circondata da un alone, oppure un oggetto distante risulterà appannato. Gli ossidi di zolfo ed azoto, in contatto con l'umidità atmosferica, danno acidi solforici e nitrici, corrosivi e, quando cadono al suolo sotto forma di piogge, dannosi per le piante. Le specie CO_2 , CH_4 , N_2O ed altre contribuiscono all'effetto serra, mentre gli ossidi di azoto contribuiscono alla distruzione dell'ozono stratosferico (per quanti i maggiori responsabili siano i CFC – clorofluorocarburi, ora banditi – utilizzati nelle macchine frigorifere, nei condizionatori, nelle bombole spray).

1.15 Vediamo ora l'effetto dei singoli inquinanti. Le particelle di piccolo diametro possono essere respirate in profondità nei polmoni e causare danni. A Londra, nel 1952, si verificò una particolare situazione meteorologica per cui si ebbe una forte concentrazione di particolato per diversi giorni, alla quale fece seguito un forte incremento nel numero di morti giornaliere (tipico esempio di studio epidemiologico). Si ha anche un effetto sulla visibilità.

1.16 Gli ossidi di zolfo sono responsabili per circa 2/3 delle piogge acide, sono irritanti (si trasformano in acido solforico a contatto con l'umidità nei polmoni), danneggiano le piante, portano alla formazione di particolato secondario. Tuttavia, la SO_2 aumenta la riflettività delle nubi, riducendo quindi la quantità di energia che colpisce la Terra, contrastando perciò in qualche misura l'effetto serra.

1.17 Gli ossidi di azoto sono l'altro principale contribuente alle piogge acide, sono irritanti respiratori, pro-

muovono la formazione di ozono troposferico (irritante dei polmoni e degli occhi) e di particolato secondario, promuovono la distruzione dell'ozono stratosferico, ed il protossido d'azoto N_2O è un gas di serra.

1.18 Il monossido di carbonio, nonostante la bassissima concentrazione atmosferica di fondo (cioè misurata lontano da fonti di inquinamento), porta a concentrazioni di carbossiemoglobina (incapace di trasportare ossigeno, a differenza dell'emoglobina) nel sangue non trascurabili. La concentrazione di CO è più alta nell'emisfero nord, ove si hanno la maggior parte delle emissioni, a causa della vita media relativamente breve (intorno a 0,2 anni, per cui questo composto viene in gran parte distrutto da processi naturali prima che la sua concentrazione possa essere diventata uniforme in tutta l'atmosfera). La concentrazione in città ed in ambienti chiusi può essere maggiore e perciò risultare pericolosa.

1.19 La concentrazione di molte specie inquinanti è fortemente cresciuta dagli inizi dell'era industriale, e nella maggior parte dei casi continua a crescere. Per il metano il contributo della combustione è tuttavia piuttosto ridotto, essendo la maggior parte dell'incremento dovuto a fonti biologiche (agricoltura, allevamento).

1.20 Per gli effetti locali degli inquinanti, assumono ovviamente importanza i fattori che contribuiscono alla loro dispersione atmosferica.

1.21 Qualche dato indicativo sull'andamento delle emissioni dei diversi inquinanti negli anni (vediamo p. es. che le emissioni di ossidi di zolfo sono diminuite grazie all'impiego di combustibili a basso tenore di zolfo, quelle di ossidi di azoto e monossido di carbonio sono lievemente diminuite grazie all'uso di marmitte catalitiche, mentre il rilascio di anidride carbonica è cresciuto per l'aumento della richiesta di energia). La maggiori fonti di CO ed ossidi di azoto sono gli autoveicoli, mentre gli impianti di generazione di energia adottano combustibili a tenore relativamente elevato di zolfo (più economici; gli alti camini possono disperdere sufficientemente i fumi, limitando l'inquinamento locale – ma non le piogge acide) e quindi emettono forti quantità di ossidi di zolfo. I Composti Organici Volatili sono prodotti principalmente da autoveicoli, inceneritori, etc., mentre la CO_2 è emessa da tutti gli impianti che utilizzano combustibili fossili.

1.22 ...

2. COMBUSTIBILI

2.1 ...

2.2 La reazione di fotosintesi trasforma la CO_2 atmosferica e l'acqua in carboidrati più ossigeno. Questi sono convertiti in grassi dalle piante (in questo caso i grassi si accumulano nei semi, come si può facilmente vedere in particolare nel caso delle olive e della frutta a guscio – noci e simili) e negli animali. Poiché nei

grassi $(\text{CH}_2)_n\text{O}_m$ l'indice m è in genere molto minore di n , la composizione dei grassi è prossima a $(\text{CH}_2)_n$, ed in ogni caso il rapporto fra numero di atomi di idrogeno e carbonio è prossimo a due (ed in effetti negli idrocarburi liquidi si riscontrano valori in genere intorno a 2).

2.3 Gli idrocarburi sono miscele complesse di diverse famiglie di specie. Le paraffine (dette anche idrocarburi alifatici) sono idrocarburi a catena diritta, in cui gli atomi di carbonio sono tutti allineati tra loro. Ciascun atomo di carbonio (tetravalente) scambia una valenza con l'atomo di carbonio che lo precede ed una con quello che lo segue nella catena, ed altre due valenze con atomi di idrogeno (monovalente) posti sui due lati della catena; alle estremità, altri due atomi di idrogeno terminano la catena, per cui, indicato con n il numero di atomi di carbonio, la formula è del tipo $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Nella famiglia delle isoparaffine (o idrocarburi isoalifatici) uno degli atomi laterali di idrogeno (per n maggiore o uguale a 3) è sostituito da un gruppo CH_3 (quindi con una valenza libera), dando luogo ad un composto con la stessa formula di una paraffina, ma con una differente struttura; si ha per esempio l'iso-butano $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, da distinguere dal normal-butano $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Per n maggiore o uguale a 5 si possono avere ulteriori ramificazioni. Questi idrocarburi ramificati hanno in genere migliori proprietà lubrificanti (ed i greggi che ne contengono un'alta percentuale hanno perciò una quotazione economica più alta). Nella famiglia delle cicloparaffine la catena dell'idrocarburo, anziché essere chiusa dai due atomi di idrogeno, è chiusa su se stessa ad anello, per cui la formula è C_nH_{2n} . Infine, nella famiglia degli idrocarburi aromatici, per esempio nel benzene C_6H_6 , gli atomi di carbonio sono disposti in una struttura ad anello, in cui ciascun atomo di carbonio scambia con quello che lo precede un legame semplice, e con quello che lo segue un legame doppio, per cui rimane un solo legame libero per un atomo di idrogeno.

2.4 Il gas naturale è composto principalmente da metano; la composizione dipende dal particolare pozzo considerato, quella riportata è solo un esempio. Il Gas di Petrolio Liquefatto (Liquified Petroleum Gas) è il componente più volatile del petrolio, che nel processo di distillazione frazionata in una raffineria evapora per primo; è composto principalmente da propano e butano. Ambedue questi gas sono liquidi a temperatura ambiente, ma possono essere liquefatti alla temperatura ambiente sottoponendoli ad una modesta pressione, 2 atm (in quanto il loro punto critico è ben al disopra della temperatura ambiente, a differenza del metano che non può essere liquefatto alla temperatura ambiente – per autotrazione viene tenuto in bombole a circa 220 atm per cercare di conseguire una densità accettabile).

2.5 La composizione del petrolio risulta anch'essa fortemente dipendente dal particolare pozzo considerato; esso è prevalentemente di origine animale. Riportiamo alcune caratteristiche dei principali prodotti di distillazione frazionata.

2.6 I combustibili fossili solidi sono di origine vegetale. La lista riporta le diverse qualità in ordine crescente di valore commerciale (la legna però non è fossile). La composizione dei combustibili solidi è anch'essa fortemente dipendente dalla particolare miniera considerata. Viene riportata la composizione in termini di elementi (che possono in realtà essere presenti come composti, p. es. l'azoto come ammoniaca, lo zolfo come pirite, ...).

Il carbone contiene in genere una certa percentuale di umidità, per cui viene riportato il potere calorifico (energia ottenibile dalla combustione di un kg di combustibile) sia per il combustibile secco, sia per quello umido. Si noti che i carboni presentano una grossa quantità di cenere, cioè di materiale non combustibile, che rappresenta un problema sia di inquinamento (perché la cenere può contenere metalli tossici, e la parte volante è comunque un particolato), sia di smaltimento (vedi oltre).

2.7 Sono riportati i prezzi indicativi (dipendono in realtà dalla particolare qualità del combustibile, e dalla congiuntura economica) correnti dei combustibili per unità commerciale. Quest'ultima è il normal metro cubo per il metano (ovverosia metro cubo valutato alla pressione di un'atmosfera ed alla temperatura di $0\text{ C} = 273,15\text{ K}$; se le condizioni di fornitura sono diverse, basta utilizzare l'equazione di stato per riportarsi alle condizioni normali), il barile (159 litri) per il petrolio, e la tonnellata per il carbone. Il prezzo per kg può essere ricavato, per il metano tenendo conto che per l'equazione di stato la densità (massa per unità di volume) è $\rho = pM/(R^0T) = 101325 \cdot 16 / (8314 \cdot 273) \simeq 0,7\text{ kg/m}^3$, e per il petrolio tenendo conto che la sua densità è di circa 800 kg/m^3 . Il prezzo per gigajoule di energia si ottiene calcolando quanti kg di combustibile occorrono per sviluppare tale energia (ovverosia 1 GJ diviso il potere calorifico), e moltiplicando quindi per il prezzo per kg (attenzione, c'è un errore per il carbone, risultano circa 1,8 \$/GJ). Si vede che il combustibile più costoso è il petrolio (ma è anche quello più facile da trasportare e stoccare), poi viene il gas naturale, mentre il carbone è di gran lunga più economico (oltre ad avere riserve accertate di gran lunga più consistenti degli altri combustibili). Tuttavia il carbone è fortemente inquinante, come vedremo, ed inoltre il costo di trasporto può diventare importante; sono quindi favoriti gli impianti di generazione di energia ubicati 'a bocca di miniera', in modo da poter minimizzare i costi di trasporto, e poter stoccare le ceneri nello spazio via via lasciato disponibile dal carbone estratto. Si tenga presente che una centrale da 1000 MW alimentata a carbone, con un rendimento del 40%, richiede ogni giorno $1000 \cdot 10^6 \cdot 86400 / (0,40 \cdot 28 \cdot 10^6) \simeq 7,7 \cdot 10^6\text{ kg} = 7700$ tonnellate di carbone (86400 sono i secondi contenuti in un giorno); se il carbone contiene il 20% di ceneri, si formano quindi circa 1500 tonnellate al giorno di ceneri (parte volanti, disperse in atmosfera, ma parte da smaltire a terra).

2.8 La definizione di biomasse, per quanto non del tutto univoca, comprende, a parte la legna, i residui lignei (p. es. trucioli), sottoprodotti agricoli (p. es. scarti come pannocchie vuote, foglie, fusto, ...), ittici (scarti) ed agroindustriali, ma anche colture appositamente dedicate per esempio a produrre alcol; inoltre, liquami animali e reflui contenenti una qualche percentuale di sostanze combustibili.

2.9 La tabella riporta alcuni valori *tipici* della quantità di inquinante emesso per GJ prodotto, per diverse applicazioni e diversi combustibili. Si noti che il gas naturale non emette SO_x in quanto non contiene zolfo, mentre olio combustibile e carbone, che ne contengono quantità apprezzabili, danno luogo a forti emissioni. Tutti i combustibili generano NO_x , mentre le emissioni di Composti Organici Volatili sono più importanti per il carbone.

2.10 La tabella riporta a titolo *indicativo* le emissioni per unità di prodotto in alcuni settori. Si può osservare

p. es. che la produzione di carta dà luogo a forti emissioni di SO_x , mentre la produzione del vetro comporta forti emissioni di NO_x . Forti emissioni di COV si hanno nella produzione di plastiche e materiale espanso.

2.11 Nei motori a combustione interna il fluido operativo (cioè che produce lavoro) è costituito dagli stessi prodotti di combustione, mentre nei motori a combustione esterna il fluido operativo (vapore) è riscaldato mediante una fonte esterna ad esso.

2.12 ...

2.13 ...

2.14 La combustione può avvenire in regime nonpremiscelato (detta anche combustione diffusiva) se combustibile ed ossidante sono immessi in camera di combustione in due flussi separati, oppure premiscelata, se combustibile ed ossidante sono premiscelati prima di essere iniettati in camera di combustione. Nel primo caso la fiamma si stabilisce intorno ai punti in cui combustibile ed ossidante, diffondendo uno verso l'altro, raggiungono una composizione più o meno stechiometrica (situazione tipica di molte turbine a gas, ed in prima approssimazione dei motori diesel); questo permette di ancorare stabilmente la fiamma. Nel secondo caso la fiamma non ha un punto di ancoraggio preferenziale (la combustione può avvenire indifferentemente in qualsiasi punto, per effetto dell'accensione per contatto con i prodotti caldi) per cui è più difficile da controllare in condizioni stazionarie (nei motori alternativi a benzina, in cui la fiamma comunque *non* è stazionaria, l'accensione è comandata dalla scintilla della candela). Per ancorare con sicurezza una fiamma premiscelata in regime stazionario, si utilizza in alcune turbine a gas un ulteriore getto di combustibile che forma una fiamma pilota; in questo caso si parla di combustione parzialmente premiscelata.

2.15 Un importantissimo parametro che caratterizza le condizioni di combustione è il rapporto di equivalenza, rapporto in massa tra combustibile (fuel) ed ossidante, normalizzato rispetto alle condizioni stechiometriche. Quindi se $\varphi = 1$ si ha combustione stechiometrica, se $\varphi < 1$ combustione povera (di combustibile, o equivalentemente con eccesso di ossidante), se $\varphi > 1$ combustione ricca (eccesso di combustibile, o difetto di ossidante). Si noti che per combustione premiscelata si ha un φ uniforme entro tutta la camera, mentre per combustione nonpremiscelata il rapporto F/O varia tra i valori zero in prossimità dell'ingresso dell'ossidante, ed un valore tendente all'infinito vicino all'ingresso del combustibile, variando con continuità tra questi due estremi man mano che i due flussi si mescolano; si potrà in questo caso parlare solo di un valore *locale* di φ . Nel caso di combustione parzialmente premiscelata, pur essendo il campo di variazione di φ più ristretto, si può ancora parlare di φ solo a livello locale. Si noti che per i motori alternativi si usa invece per consuetudine la grandezza $\lambda = 1/\varphi$.

2.16 La tabella 4.3 riporta valori tipici degli indici di emissioni di impianti a vapore, per diverse tipologie dei bruciatori, delle condizioni di combustione, e diverse qualità di carbone. PM-10 sta per particolato di dimensioni inferiori ai $10 \mu\text{m}$. S indica il contenuto di zolfo nel combustibile in percentuale, ed analogamente A la percentuale di cenere (ash) contenuta. Si vede quindi che le emissioni di ossidi di zolfo sono direttamente

proporzionali al contenuto di zolfo del combustibile, e quelle di particolato totale (ovverosia per l'intero campo possibile di diametri) e PM-10 direttamente proporzionali al contenuto di ceneri.

2.17 La tabella 4.4 riporta valori tipici delle emissioni per unità di energia prodotta (espressa in kWh) e di energia fornita in ingresso come potere calorifico del combustibile (in MJ), per turbine a gas alimentate a metano o distillato leggero (p. es. cherosene). TOC sta per Total Organic Carbon (qualcosa di strettamente legato ai COV, Composti Organici Volatili). La tabella 4.5 riporta analoghi valori per impianti in cui viene iniettata acqua ed un agente catalizzatore (SCR – Selective Catalytic Reduction), il che favorisce l'abbattimento delle emissioni di NO_x e SO_x, ma aumenta quelle di CO, per diversi valori del rapporto in massa di acqua rispetto al combustibile, indicato con W/F .

2.18 La tabella 4.6 riporta analoghi dati per motori alternativi: si notino le forti emissioni di CO. Le emissioni di COV sono scomposte secondo le diverse fonti (fumi di scarico, vapori dal serbatoio, emissioni dal carter).

2.19 La tabella 4.7 riporta i valori *tipici* dei fattori di emissione (in grammi di inquinante per km percorso) tanto per motori a benzina che diesel, nonché il relativo consumo di combustibile.

2.20 La figura riporta come variano in funzione della velocità le emissioni tipiche ed il consumo di un autoveicolo a motore diesel (attenzione, l'intestazione dell'asse delle ordinate dell'ultima figura in basso è errata, leggasi Consumo di Combustibile). PTS sta per Particolato Totale Sospeso, importante per i motori diesel. Per alcune curve si introduce una distinzione a seconda della cilindrata del motore.

2.21 Dati analoghi per motori a benzina a quattro tempi (cosidetto ciclo Otto). Non sono riportate le emissioni di particolato, trascurabili per questi motori.

2.22 La tabella riporta i valori *tipici* dei fattori di emissione e del consumo per veicoli da trasporto (di tre diverse classi di peso) a seconda del tipo di motore (benzina o diesel) e del tipo di percorso stradale.

2.23 Dati analoghi per motocicli, con distinzione a seconda del ciclo (a due o quattro tempi) e della cilindrata.

2.24 Quando considereremo le norme sulle emissioni, vedremo che sono imposti limiti alle concentrazioni massime di inquinanti. Tali concentrazioni sono riferite a fumi secchi (sottraendo quindi il vapore acqueo), temperatura e pressione prefissate, e ad un'assegnata percentuale di ossigeno nei fumi. Quest'ultima specifica è necessaria per evitare che le norme possano essere aggirate semplicemente diluendo i fumi con una grossa portata d'aria. Se i fumi contengono una percentuale di ossigeno x diversa da quella y indicata dalle norme, per riportare le emissioni dell'inquinante in ppm alle condizioni indicate dalle norme basta applicare la formula $\text{ppm}_y = \text{ppm}_x \cdot (21 - y)/(21 - x)$, essendo 21 la percentuale atmosferica di ossigeno. Le norme specificano percentuali più alte di ossigeno per combustibili fortemente inquinanti, per i quali tipicamente si introduce un forte eccesso d'aria per facilitare la combustione completa.

2.25 La tabella riporta, per alcuni idrocarburi, la massa molare, il calore di vaporizzazione (energia necessaria a fare evaporare un kg di combustibile), il potere calorifico, la composizione della miscela stechiometrica (in

percentuale di combustibile presente nella miscela combustibile/aria), i limiti di combustione (una miscela combustibile/aria si accende solo se la sua composizione spazia in un limitato campo attorno alle condizioni stechiometriche; qui i limiti sono indicati in percentuale rispetto al valore stechiometrico), la temperatura di ignizione (accensione) di una miscela (stechiometrica) combustibile/aria, e la relativa temperatura adiabatica di fiamma (ancora per composizione stechiometrica). Si noti che se invece la combustione avviene con scambio di calore (come p. es. nella caldaia di un impianto a vapore, dove i fumi caldi cedono calore a tubi in cui scorre acqua) la temperatura che si raggiunge è inferiore; la temperatura adiabatica di fiamma è quindi la massima temperatura raggiungibile nella combustione.

2.26 Gli idrocarburi sono miscele complesse di un gran numero di componenti. Per studiare la combustione e le relative emissioni di inquinanti, spesso si fa riferimento ad un combustibile cosiddetto surrogato, di semplice formulazione, che riproduca più o meno le caratteristiche salienti del combustibile allo studio. Naturalmente la composizione rappresentativa dipende dal particolare pozzo di estrazione.

3. QUADRO NORMATIVO

3.1 Per limitare l'inquinamento atmosferico, si possono seguire quattro 'filosofie': 1) stabilire norme da applicare alle sorgenti di emissione di inquinanti, p. es. stabilire che i fumi non possono contenere più di una certa concentrazione di una data specie inquinante, oppure che un autoveicolo non emetta più di tot grammi di inquinante per km percorso, etc.; 2) stabilire norme sulla qualità dell'aria, p. es. imporre che la concentrazione di un dato inquinante non superi un certo valore (altrimenti occorre prendere adeguati passi per ridurre la concentrazione); 3) stabilire una tassa sulle emissioni, p. es. un tot per tonnellata di CO₂ emessa, nella speranza che ciò stimoli ad adottare tecnologie che riducano l'inquinamento; 4) fare un bilancio costi/benefici, i primi derivanti p. es. dal costo degli impianti di trattamento dei fumi, i secondi dalla riduzione degli effetti nocivi, in modo da individuare la condizione di costo minimo totale (ma la quantificazione dei danni da inquinamento non è facile, e richiede tra l'altro di 'monetizzare' le patologie e gli altri danni all'ambiente). In Italia si seguono i primi tre approcci.

3.2 La legislazione italiana fissa quindi norme sulla qualità dell'aria, norme sulle massime emissioni consentite, norme sulle caratteristiche merceologiche dei combustibili (p. es. il massimo tenore di zolfo), norme a tutela dello strato di ozono stratosferico (proibendo la produzione di CFC, secondo il protocollo di Montreal 1987, www.interfred.it/Aziende/Leggi/Protocollo_di_Montreal.htm), impegni per contenere le emissioni di gas di serra (secondo il protocollo di Kyoto 1997, che peraltro non è stato ancora ratificato, www.minambiente.it/Sito/settori_azione/pia/docs/protocollo_kyoto_it.PDF), e prevede inoltre la

valutazione di impatto ambientale per nuovi impianti. Inoltre (non indicata in figura) dal 1998 è in vigore la cosiddetta 'carbon tax' sulle emissioni di CO₂.

3.3 Sono indicate i principali decreti e leggi italiani che interessano l'inquinamento atmosferico (vedi p. es. www.esastudio.com/leggi/indice_leggi.htm, www.infoleges.it). Ad essi va aggiunta la legge n. 448 del 1998 (art. 8) che introduce la carbon tax.

3.4 Prima di esaminare le norme sulla qualità dell'aria, riportiamo la composizione dell'aria secca, lontano da fonti di inquinamento. Il contenuto di vapore acqueo è estremamente variabile in funzione della temperatura e dell'umidità relativa, al più all'equatore può raggiungere qualche percento. Per esempio, a 20 C la tensione di vapore dell'acqua è di 0.023 atm; se l'umidità relativa è del 70% (cioè l'umidità contenuta nell'aria è il 70% del valore massimo, oltre il quale il vapore condensa in gocce), allora il valore della concentrazione in volume di H₂O risulta essere di $0.70 \cdot 0.023 = 0.0161 = 1.61\%$.

3.5 La tabella riporta i valori guida della qualità dell'aria indicati dall'Organizzazione Mondiale per la Salute (World Health Organization). Sono indicati per ciascuna specie, la concentrazione media da non superare in regime continuativo, la minima concentrazione alla quale sono osservabili effetti sulla salute, un fattore d'incertezza su quest'ultimo livello, nonché le concentrazioni massime da non superare per esposizioni di breve durata. N.D. indica che il dato non è disponibile, in quanto non si hanno ancora dati sufficienti ad formulare linee guida. Si noti che una concentrazione di CO di 500 μg/m³ corrisponde ad una concentrazione in volume $X_{CO} = n_{CO}/n = (c_{CO}/M_{CO}) / (pV/R^0T) = (500 \cdot 10^{-9}/28) / [101325 \cdot 1/(8314 \cdot 273)] \simeq 400$ ppb, essendo n_{co} ed n il numero di moli di CO ed aria contenute in un metro cubo, rispettivamente.

3.6 Questa tabella, come le successive, si riferisce invece alla normativa italiana sulla qualità dell'aria. Sono riportate le concentrazioni *limite* per alcuni inquinanti, da non superare per i periodi tempo indicati. 98% percentile vuol dire che la concentrazione può superare il livelli indicati al più nel 2% dei casi (ovverosia, 7 giorni in un anno).

3.7 Questa tabella riporta i valori *guida* per alcuni inquinanti fissati dalla normativa italiana (ovviamente più bassi di quelli limite già visti).

3.8 Questa tabella riporta i valori di attenzione e di allarme stabiliti dalla normativa italiana per alcuni inquinanti nelle aree urbane di Bari, Bologna, Catania, Firenze, Genova, Milano, Modena, Napoli, Palermo, Reggio Emilia, Roma, Torino, Venezia. Superati questi livelli, le autorità locali sono tenute a prendere provvedimenti (ad. es., superato il livello di attenzione, raccomandando ai cittadini di non usare l'automobile se non strettamente necessario...; superato il livello di allarme, vietando la circolazione delle categorie di veicoli più inquinanti, etc.)

3.9 Questa tabella riporta gli obiettivi di qualità dell'aria per particolato, benzene e IPA/PAH (Idrocarburi Policiclici Aromatici/Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, cancerogeni), applicabili ad aree urbane con più di 150000 abitanti; si può osservare come le norme siano diventate più restrittive a partire dal 1999.

3.10 Da questa tabella cominciamo l'esame delle norme sulle emissioni, ossia sulle massime concentrazioni di inquinante accettabili nei fumi, per diversi tipi di impianti. In particolare, la presente tabella si riferisce alle emissioni da impianti già esistenti al momento dell'entrata in vigore della norma, distinti per livello di potenza (maggiore la potenza, minore la concentrazione accettabile nei fumi; ci si riferisce alla potenza termica in ingresso – la potenza utile in uscita, p. es. elettrica o meccanica, è ovviamente minore) e combustibile adottato. Si noti che le norme fanno riferimento a prefissati livelli di ossigeno nei fumi (vedi 2.24).

3.11 Analogamente, questa tabella riporta i limiti di emissione per motori alternativi (diesel e benzina) e turbine a gas già esistenti al momento dell'entrata in vigore della norma. Viene introdotta una distinzione per potenza P , portata volumetrica dei fumi Q_F , portata in massa di particolato prodotto M_P .

3.12 Questa tabella riporta invece i limiti di emissione per impianti costruiti dopo l'entrata in vigore della norma in questione. Si noti come i livelli siano in generale più bassi rispetto a quelli consentiti per impianti già esistenti, in particolare per alte potenze. Per esempio, le emissioni accettabili di SO_2 da impianti di potenza inferiore a 100 MW ammontano a 2000 mg/nm^3 , mentre si riducono a 400 per impianti di potenza superiore a 500 MW. Nel campo tra i 100 ed i 500 MW, si impone una legge di raccordo lineare (vedi anche la figura successiva).

3.13 La figura riporta graficamente i limiti imposti dalla tabella precedente, in funzione della potenza dell'impianto. La colonna di sinistra fa riferimento agli ossidi di azoto, quella di destra agli ossidi di zolfo (è anche riportato il livello di desolforazione richiesto per combustibili fossili 'indigeni' – italiani – in funzione della potenza).

3.14 Questa tabella riporta i livelli di emissione che saranno consentiti per impianti che entreranno in vigore dal 2010, secondo la normativa dell'Unione Europea, alla quale gli stati membri devono uniformarsi. Si osservi come queste norme sono ancora più restrittive di quelle attualmente in vigore per nuovi impianti, nel tentativo di forzare l'industria ad adottare impianti poco inquinanti.

3.15 Queste norme si applicano ad inceneritori di Rifiuti Solidi Urbani, ed impianti che bruciano Combustibile Derivato da Rifiuti. In questo caso la preoccupazione è rivolta non solo agli inquinanti esaminati nelle tabelle precedenti, ma anche ai prodotti tipici della combustione di rifiuti, che per loro natura contengono un po' di tutto, incluso metalli tossici e plastiche (quest'ultime possono dar luogo alla formazione di diossina, in un certo campo di temperature).

3.16 Le norme di emissioni per autoveicoli e motoveicoli diventano anch'esse sempre più restrittive con il passare del tempo, per via di disposizioni a livello di Unione Europea (in effetti il limite sul CO è cresciuto, ma in realtà è stato cambiato il ciclo di prova sul quale misurare le emissioni – ora comprendente anche la partenza a freddo che dà forti emissioni di CO, per cui corrisponde ad una riduzione). Come già detto, esse sono espresse in g di inquinante per km percorso. PT sta per particolato totale (cioè indipendentemente dal

diametro). Mentre fino al 2000 le norme imponevano un limite sulla concentrazione complessiva di NO_x ed idrocarburi, dal 2001 le massime emissioni accettabili sono specificate separatamente per ciascuno di questi due inquinanti.

3.17 Analogamente alla trasparenza precedente, questa mostra i limiti di emissione per veicoli commerciali leggeri, pesanti, veicoli off-road e trattori.

3.18 Queste due ultime trasparenze affrontano il terzo aspetto del quadro normativo italiano relativo alle emissioni di inquinanti, quello concernente le caratteristiche merceologiche dei combustibili. Qui sono riportate le caratteristiche richieste per combustibili di uso industriale.

3.19 Questa tabella riporta invece le caratteristiche richieste ai combustibili per gli usi civili citati.

4. IMPATTO DELLE CONDIZIONI METEOROLOGICHE

4.1 La concentrazione nell'atmosfera degli inquinanti emessi in processi di combustione è ovviamente fortemente legata alle condizioni meteorologiche. Sono qui elencati i fattori di maggiore importanza.

4.2 Quando una massa di aria subisce uno spostamento verticale, p. es. per effetto di un refolo di vento con una componente verticale di velocità, la sua pressione diminuisce (se sale) od aumenta (se discende) per uniformarsi al valore della pressione dell'aria circostante (la cui pressione p decresce con la quota z). In questa trasformazione la massa d'aria scambia una quantità di calore trascurabile con l'ambiente circostante (si ha quindi un processo adiabatico); se in prima approssimazione supponiamo anche che il processo comporti attriti trascurabili, ossia sia isentropico, possiamo legare le variazioni di temperatura T che la massa d'aria in esame subisce legandole alle corrispondenti variazioni della pressione, attraverso l'equazione di un'isentropica espressa in termini di T e p . Questa forma può essere derivata ricordando l'equazione di un'isentropica espressa in termini di pressione p e densità ρ , cioè $p/\rho^\gamma = \text{cost}$, ed osservando che per l'equazione di stato $\rho = p/(RT)$, quindi l'isentropica assume la forma (essendo R costante) $p/(p/T)^\gamma = T^\gamma/p^{\gamma-1} = \text{cost}$, dalla quale elevando alla potenza $1/\gamma$ si ricava la forma indicata. Si ricordi che lo stato di un gas (sia di composizione costante come in questo caso, ma anche di composizione variabile purché in equilibrio chimico) può essere individuato tramite due sole variabili di stato, si può quindi scegliere la coppia (p, ρ) oppure la coppia (T, p) , od altre ancora. Per l'aria a temperatura ambiente, $\gamma = 1,4$ e $\mathcal{M} = 29$ kg/kmol.

4.3 La relazione isentropica comporta, in virtù dell'andamento della pressione con la quota, una variazione di temperatura della massa d'aria in moto verticale che stiamo esaminando pari a circa $-9,8$ C/km (il

segno negativo indica che si tratta di una diminuzione). Vogliamo ora confrontare questa variazione con l'andamento tipico della temperatura atmosferica con la quota, il quale è determinato dal bilancio energetico dell'atmosfera stessa. Ovviamente, la temperatura dell'aria atmosferica ad una data quota dipende da una serie di fattori (stagionali, diurni, meteorologici), tuttavia si può definire un'atmosfera cosiddetta 'standard' che rappresenta una media delle osservazioni di temperatura alle latitudini medie (circa 45 gradi). Questa atmosfera standard ha una temperatura al suolo di 15 C, che decresce linearmente con la quota fino a raggiungere i -56,5 C a 11000 m; oltre tale quota la temperatura dell'atmosfera risulta mediamente costante fino a circa 20000 m (all'equatore la transizione si ha a quote inferiori, intorno agli 8000 m, ai poli a quote superiori, fino a 18000 m). Il gradiente di temperatura dell'atmosfera standard è quindi di -6,5 C/km.

4.4 Abbiamo quindi visto che, *in media*, il valore del gradiente di temperatura atmosferico è inferiore (in valore assoluto) al valore del gradiente isentropico (atmosfera sottoadiabatica, situazione c). In queste condizioni, una particella di aria che subisce un moto verticale verso l'alto si raffredderà secondo il gradiente isentropico (-9,8 C/km), quindi più rapidamente di quanto non diminuisca la temperatura dell'aria atmosferica circostante (che si raffredda secondo il gradiente -6,5 C/km). Quindi la massa d'aria considerata si ritrova ad essere più fredda dell'aria circostante, ossia più densa (per l'equazione di stato), per cui tenderà a ridiscendere. Analogamente, possiamo vedere come una massa d'aria che discende si riscalda più rapidamente di quanto non aumenti la temperatura dell'aria atmosferica circostante, per cui si troverà ad essere più calda di essa, e quindi a risalire. Possiamo quindi dire che in questo caso c) i moti verticali sono smorzati; si parla di atmosfera stabile. Se invece (caso a), per particolari condizioni meteorologiche il gradiente di temperatura risulta essere (in valore assoluto) più forte di quello adiabatico (atmosfera superadiabatica), una massa d'aria che sale raffredderà ancora secondo il gradiente isentropico (-9,8 C/km), ma in questo si troverà circondata da aria più fredda, e continuerà quindi a salire; al contrario, se la massa d'aria scende, continuerà a scendere. Quindi ogni movimento verticale viene esaltato, e si parla di atmosfera instabile. Il caso b) invece è il caso particolare in cui il gradiente di temperatura atmosferico è esattamente uguale a quello isentropico; in questo caso una massa d'aria che sale (o scende) si raffredda (o riscalda) ma trova comunque sempre intorno a sé aria atmosferica che ha la sua stessa temperatura. Non è quindi forzata né a scendere né a risalire; si parla di atmosfera neutra. Nel caso d) (inversione termica) la temperatura atmosferica, anziché diminuire con la quota, addirittura aumenta; in questo caso si possono ripetersi i ragionamenti già visti per il caso c), con la notazione aggiuntiva che in questo caso i moti verticali sono *fortemente* smorzati. Gli effetti che queste diverse condizioni comportano sulla dispersione dei fumi saranno trattati in 4.7.

4.5 Vediamo ora in quali situazioni possono verificarsi le differenti condizioni indicate precedentemente. Supponiamo di essere in una località dell'interno, con atmosfera secca, cielo limpido, vento debole. Al termine di una giornata, il gradiente sarà più o meno quello standard (-6,5 C/km). Durante la notte, il suolo raffredda rapidamente (irraggiando radiazione infrarossa verso il cielo), e con esso si raffreddano gli strati di atmosfera a più bassa quota. A quote alte invece l'atmosfera non si è raffreddata sensibilmente

durante la notte, per cui risulta più calda dell'aria al livello del suolo. Quindi si ha un fenomeno di inversione termica, che all'alba può interessare p. es. i primi 300 m a partire dal suolo. Allo spuntare del giorno, la superficie comincia a riscaldarsi rapidamente per effetto dell'irraggiamento solare; il suolo trasmette poi calore agli strati d'aria immediatamente adiacenti ad esso, per cui si verifica tipicamente una situazione in cui la temperatura dell'aria inizialmente diminuisce con la quota fino ad una certa altezza (p.es. circa 150 m due dopo l'alba), oltre la quale sale nuovamente per effetto dell'inversione termica sopra esaminata; oltre i 300 m la temperatura, come detto, diminuisce nuovamente. Man mano che il sole si alza, il suolo si riscalda ulteriormente, riscaldando ancora gli strati più bassi dell'atmosfera, i quali cominciano a loro volta a riscaldare quelli più alti. L'ampiezza della zona di inversione termica si restringe sempre più, finché l'inversione non scompare del tutto. Nel pomeriggio, continuando il riscaldamento del suolo (e degli strati bassi dell'atmosfera), il gradiente di temperatura può crescere fino ad avvicinarsi a quello isentropico, ed addirittura superarlo in prossimità del suolo. Si vede quindi che nel corso della giornata possono verificarsi tutte e quattro le condizioni esaminate precedentemente. Tuttavia, particolari condizioni meteorologiche possono imporre deviazioni da questa evoluzione diurna ideale. La presenza di nuvole per esempio limita il riscaldamento diurno del suolo. In particolare, condizioni di prolungata inversione termica (non solo limitata alle prime ore della mattina) possono verificarsi per esempio per effetto di nuvole, che assorbono la radiazione solare, riscaldandosi e riscaldando l'aria in quota adiacente ad esse, oppure per effetto di condizioni di alta pressione, o di discesa di aria fredda durante la notte in valli, o ancora in zone poste sottovento rispetto a montagne.

4.6 I moti dell'aria atmosferica avvengono prevalentemente nel piano orizzontale, per cui le componenti di velocità verticale sono piuttosto piccole. In particolare, il miscelamento dell'aria (e quindi la dispersione degli inquinanti) risulta efficace solo fino ad una certa quota, detta altezza di miscelamento, oltre la quale non si ha apprezzabile miscelamento perché i moti turbolenti sono inibiti. Occorre a questo proposito ricordare che la dispersione di una sostanza in un fluido può avvenire per due processi: agitazione termica delle molecole (diffusione molecolare), e diffusione turbolenta. Il secondo processo è enormemente più efficace del primo. Per rendersene conto, basta far cadere delicatamente una goccia di inchiostro in un bicchiere di acqua quieta; si osserverà che l'inchiostro tende a diffondere lentamente nell'acqua creando una sorta di alone che circonda la goccia; il processo può però prendere ore ed ore. Se invece prendiamo un cucchiaino ad agitiamo l'acqua nel bicchiere per creare moti turbolenti, osserveremo un rapidissimo mescolamento. L'altezza di miscelamento è quindi la quota fino alla quale i moti turbolenti sono efficaci; molto grossolanamente possiamo dire che essa è determinata da un bilancio tra la turbolenza indotta dal vento (in particolare, dal gradiente di velocità del vento, che è responsabile della 'produzione' di turbolenza per effetto meccanico) e quella indotta dai moti termici nell'atmosfera. Il suo valore (che cambia secondo le stagioni e l'ora del giorno secondo quanto indicato, pur con grandi margini di variabilità) dipende da un grande numero di grandezze, tra le quali: stagione (o meglio, data), ora del giorno, tipo di superficie (agricola, forestale, deserto, etc.), latitudine, temperatura dell'aria, gradiente di temperatura, nuvolosità, velocità del vento, gradiente di velocità.

4.7 Le figure indicano le modalità di dispersione dei fumi (e quindi degli inquinanti che essi trasportano) nelle differenti condizioni di stabilità atmosferica descritte in 4.4. Iniziamo la nostra analisi dal punto in cui i fumi emessi dal camino si sono raffreddati fino ad una temperatura pari a quella dell'atmosfera circostante. La fig. a indica quanto avviene in condizioni di gradiente di temperatura atmosferico adiabatico (atmosfera neutra, situazione 4.4b): il moto verticale di masse di fumi che per effetto di turbolenza od altro si spostano verso l'alto o verso il basso non è né smorzato né esaltato, per cui i fumi si disperdono ad un tasso diciamo 'medio', ed il pennacchio assume l'aspetto indicato in figura. La fig. b indica quanto avviene in condizioni di gradiente superadiabatico (atmosfera instabile, situazione 4.4a); i moti di una massa d'aria verso l'alto o verso il basso sono esaltati, per cui i fumi si disperdono rapidamente ed il pennacchio assume tipicamente l'aspetto indicato. La fig. c è rappresentativa di quanto avviene in condizioni sottoadiabatiche (quindi atmosfera stabile, 4.4c, anche se la figura fa in particolare riferimento alla condizione estrema di inversione termica, 4.4d); i moti verticali sono smorzati, per cui i fumi si disperdono molto poco, e possono giungere a grande distanza dalla fonte di emissione con una concentrazione di inquinante ancora elevata. Sono queste evidentemente le condizioni meteorologiche più pericolose per l'inquinamento, specie in assenza di vento, che fanno in modo che gli inquinanti ristagnino a lungo in prossimità del terreno nella zona di emissione. La fig. d fa invece riferimento ad una situazione in cui il gradiente è superadiabatico in prossimità del suolo, ed invertito più in alto, per cui i fumi possono diffondere verso il basso, ma non verso l'alto, dando luogo ad una 'fumigazione' (dalla 4.5 si vede che questa condizione può verificarsi durante l'evoluzione diurna, ma è in ogni caso un fenomeno di breve durata). La fig. e contempla invece la situazione opposta.

5. CENNO AI MODELLI PER LA PREVISIONE DELLE CONCENTRAZIONI ATMOSFERICHE DI INQUINANTI

5.1 Esistono diverse categorie di modelli che consentono di valutare la concentrazione di inquinante nell'aria in una data località in conseguenza di fonti di emissione. Introdurremo solo il modello 'a scatola fissa', in cui il volume allo studio è trattato come un tutt'uno, entro cui la concentrazione di inquinante è uniforme. Esistono poi altri modelli, più raffinati e complessi, in cui viene valutata la diffusione delle specie inquinanti nell'atmosfera in funzione della distanza dalla fonte (tenendo conto dell'altezza del camino e delle condizioni meteorologiche), e modelli in cui il volume allo studio viene diviso in un certo numero di celle (in qual caso la soluzione richiede un codice di calcolo). Sottolineamo che si tratta di *modelli*, che non affrontano quindi la risoluzione dell'intera gamma di problemi inerenti la dispersione, ma si limitano a tentare di identificare

gli aspetti più importanti. Le previsioni di concentrazione date dai modelli sono perciò in ogni caso da considerarsi congetturali.

5.2 Nel modello a scatola fissa si introducono le seguenti ipotesi. In particolare, si indica con b la concentrazione di inquinante sopravento (in kg/m^3) e c quella entro la scatola. Inoltre, si assume che su tutta l'area della città sia prodotto inquinante con un tasso per unità di area q [$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$] (si assume quindi una sorgente distribuita di emissioni, come potrebbe aversi per esempio da autoveicoli).

5.3 Si determina la concentrazione di inquinante entro la scatola secondo il bilancio indicato. A stazionario, il tasso di accumulazione è nullo; il flusso in entrata include quello trasportato dal vento (area d'ingresso WH , perché la dispersione non è efficace oltre l'altezza di miscelamento; poi, portata volumetrica pari ad area per velocità, e quindi portata in massa di inquinante in ingresso pari a portata volumetrica per concentrazione), e similmente quello in uscita; il tasso di produzione è il prodotto dell'area della città per il tasso per unità di area q (attenzione, nella formula 5 il primo c va sostituito con b). Si ricava quindi la concentrazione entro la scatola.

5.4 Tra le ipotesi che abbiamo introdotto, l'ultima assume che il tasso di distruzione dell'inquinante nel suo transito entro la scatola sia trascurabile. Per verificare questa ipotesi, occorre confrontare il tempo di transito, L/u (lunghezza scatola/velocità vento) con i tempi dei processi naturali di distruzione dell'inquinante stesso, identificati tramite una 'vita media' indicata nella tabella (in anni) per varie specie (insieme alla loro concentrazione in epoca pre-industriale ed attuale, ed ad una stima di quanta parte dell'aumento di concentrazione è dovuta a processi di combustione – attenzione, la concentrazione è in ppb, non in ppm come erroneamente indicato). Per il particolato, la vita media nell'atmosfera dipende dal diametro delle particelle (o goccioline). Per esempio, se consideriamo una città racchiusa entro una scatola lunga 30 km, investita da un vento di 10 m/s, il tempo di residenza sarà di 3000 s, quindi estremamente breve rispetto alle vite medie indicate, giustificando in tal modo l'ipotesi adottata. Si noti che alcuni inquinanti, N_2O e CFC in particolare, presentano vite medie molto lunghe (ossia, sono chimicamente molto stabili) per cui, anche emessi a livello del suolo, possono nel corso degli anni diffondere attraverso l'atmosfera fino a raggiungere la stratosfera (oltre l'altezza di miscelamento la diffusione avviene alquanto più lentamente, ma resta pur sempre attiva la diffusione molecolare, per quanto lenta). In questo modo questi ODGs (Ozone Depleting Gases, gas che distruggono l'ozono) possono raggiungere la strato d'ozono stratosferico.

6. IDEE GENERALI PER IL CONTROLLO DELLE EMISSIONI

6.1 Per ridurre le emissioni, possiamo in linea di principio seguire tre linee: 1) pre-trattare il combustibile, nel caso in cui le emissioni nocive siano dovute ad impurità presenti nel combustibile (come avviene per zolfo e ceneri); 2) modificare il processo di combustione in modo da adottare condizioni operative che minimizzino la formazione di inquinanti (che sarebbe la strada preferibile in termini di costo); 3) trattare i fumi per cercare di eliminare quanto possibile gli inquinanti. Se le emissioni fossero ancora troppo alte, si può cercare di migliorare la dispersione dei fumi nell'ambiente (per esempio adottando camini alti, o rilasciando gli inquinanti solo quando si verificano condizioni meteorologiche favorevoli alla dispersione – trattenendoli quindi durante le situazioni sfavorevoli), oppure, come soluzione estrema, relocare l'impianto in una zona dove l'impatto delle emissioni sia minimo (p. es. zona scarsamente popolata, e/o molto ventilata). Queste ultime opzioni tuttavia non implicano una riduzione delle emissioni, ma solo una loro migliore dispersione, o riduzione del loro impatto nocivo, e non hanno quindi effetto su inquinanti o contaminanti il cui effetto dannoso è globale piuttosto che locale (gas che distruggono l'ozono stratosferico e gas di serra), ed effetto ridotto su inquinanti che agiscono a livello regionale (ossidi di zolfo ed azoto, che causano – tra l'altro – piogge acide).

6.2 Introduciamo due definizioni, inerenti al solo post-trattamento dei fumi. Q indica la portata volumetrica, c la concentrazione (massa di inquinante per unità di volume dei fumi), *in* ed *out* indicano le condizioni a monte ed a valle del sistema di post-trattamento. L'efficienza (o rendimento) di rimozione indica quindi quanta parte del flusso (in massa) di inquinante è stata rimossa, e la penetrazione quanta è riuscita invece a superare il sistema di post-trattamento.

6.3 In alcuni casi il post-trattamento è effettuato utilizzando catalizzatori. In questi, la catalisi avviene per contatto superficiale, occorre quindi generare una superficie fortemente frastagliata in modo da avere alti rapporti superficie/massa (anche perché il materiale di cui è costituito il catalizzatore è molto costoso, p. es. platino). Si può per esempio applicare uno strato di ossido di alluminio, o gel di silice, su un supporto ceramico o metallico (non poroso), portarlo ad elevata temperatura, alla quale l'ossido di alluminio rilascia le molecole di acqua contenute nella sua struttura cristallina, generando microcavità estremamente piccole. Il tutto viene poi immerso in una soluzione diluita di un composto solubile del metallo catalizzatore, che quindi si distribuisce su tutta l'ampia superficie in tal modo generata. Viene quindi essiccato (per eliminare l'acqua), e poi riscaldato in una corrente di idrogeno, per ridurre il sale metallico a metallo. $1 \text{ \AA} = 1 \text{ angstrom (pronuncia onstrom)} = 0.1 \text{ nm}$.

7. PARTICOLATO

7.1 Riportiamo la terminologia adottata per indicare i diversi tipi di particolato. Osserviamo che il termine ‘particolato’ si riferisce tanto a particelle che a goccioline. Aerosol è il termine più generale. Con smog si intendono quelle particelle o goccioline il cui diametro è prossimo alle lunghezze d’onda della luce ($0,4 - 0,7 \mu\text{m}$), per cui esse risultano particolarmente efficaci nel disperderla. Ricordiamo la distinzione tra particolato primario (prodotto direttamente nella combustione) e secondario (prodotto successivamente nell’atmosfera da reazioni che coinvolgono inquinanti primari).

7.2 Le particelle primarie includono carbone polverizzato (il carbone utilizzato p. es. nelle centrali elettriche è macinato mediante cosiddetti mulini per ridurlo alla consistenza di una cipria), soot, che è prodotto nella combustione di tutti gli idrocarburi (si distingue tra particolato, derivante dalla condensazione di vapori, pieno, e cenosfere, residui della combustione di gocce, sulla cui superficie vengono a galleggiare le specie a più alto numero di atomi di carbonio, solide; mentre la goccia brucia e si consuma, rimane quindi una crosta solida, vuota), e ceneri, sostanze non combustibili presenti in tutti i carboni (quelle di diametro più piccolo vengono trascinate dai fumi, sono perciò dette volanti, mentre quelle più grandi si depositano sul fondo). Le particelle secondarie si formano nell’atmosfera per reazioni che interessano inquinanti primari come NO_x e SO_x , in presenza di idrocarburi come i COV (Composti Organici Volatili), e sotto l’azione della luce solare.

7.3 La tabella riporta diverse caratteristiche del particolato in funzione del diametro (riportato in ascissa). Queste comprendono in particolare (seconda fascia dall’alto) la designazione della radiazione di lunghezza d’onda corrispondente al diametro (che quindi viene più efficacemente diffusa), le designazioni adottate per il particolato a secondo del diametro (terza e quarta fascia), alcune tipi caratteristici di particelle (quinta fascia), e la velocità terminale di sedimentazione (ottava fascia, vedi 7.6).

7.4 Le particelle di piccolo diametro, cosiddette fini, sono quelle più pericolose per la salute. Inizialmente si era fissato come indice delle contenuto nell’aria di queste particelle la concentrazione (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) di particelle con diametro inferiore ai $10 \mu\text{m}$, rilevata attraverso opportuni filtri. Successivamente si è riusciti ad ottenere misure accurate della concentrazione di particelle di diametri più fini (che sono quelle più pericolose) e si è quindi fissato un nuovo standard, relativo a particelle con diametro inferiore ai $2,5 \mu\text{m}$. Come si vede le particelle più grosse sono filtrate dall’organismo, per cui le particelle respirabili sono solo quelle con diametro minore di circa $3,5 \mu\text{m}$.

7.5 Nella combustione di una sigaretta si formano idrocarburi e catrami che, immediatamente sopra la zona di fiamma, si trovano allo stato di vapore a causa dell’alta temperatura, per cui non sono visibili. Successivamente, con il raffreddamento dei prodotti di combustione, essi condensano in goccioline che rendono il fumo visibile.

7.6 Una particella (o gocciolina) lasciata in caduta libera accelera sotto l'azione della forza gravitazionale, ma viene frenata dalla resistenza aerodinamica; quando le due forze si equilibrano, la particella non accelera più, e la velocità in tal modo raggiunta viene chiamata velocità limite di sedimentazione. Per particelle di diametro D compreso tra 0,5 e 50 μm vale la legge di Stokes. Il coefficiente di viscosità dinamica è quello che lega lo sforzo τ (forza per unità di superficie) che una lastra esercita su un fluido (o viceversa, la forza che il fluido esercita sulla lastra) al gradiente della componente di velocità parallela alla piastra, v , nella direzione normale a quest'ultima: $\tau = \mu \partial v / \partial n$. Esso vale circa $1,82 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a temperatura ambiente (è una funzione crescente della temperatura, per i gas).

7.7 La figura mostra la distribuzione tipica dei diametri del particolato presente nell'atmosfera, espressa tramite una funzione densità di probabilità, indicata come (dA/dD) . Essa, moltiplicata per un intervallo di diametri dD , dà la frazione di particelle la cui superficie risulta compresa tra πD^2 e $\pi (D + dD)^2$. Ovviamente, l'integrale della funzione densità di probabilità estesa a tutti i valori possibili del diametro (tra zero ed infinito) deve dare l'unità. È possibile vedere che si hanno tre picchi della distribuzione: 1) uno per diametri intorno a 0,02 μm , relativo a particelle che si formano per condensazione di vapori caldi, che successivamente si aggregano in particelle più grandi – non esistono meccanismi di rimozione naturali per queste particelle, se non l'ulteriore agglomerazione fino a farle entrare nel gruppo successivo; 2) particelle con diametri intorno a 0,3 μm , derivanti, oltre che dal processo di agglomerazione testé indicato, dalla conversione attraverso processi chimici (non semplicemente fisici come nel caso precedente) di gas a vapori di bassa volatilità, che successivamente condensano in goccioline, che possono accrescersi per coagulazione – queste particelle possono essere rimosse per cattura da nubi e da gocce di pioggia; 3) particelle di diametri intorno a 10 μm , consistenti in polvere trascinata dal vento, particolato primario, spray di acqua di mare, emissioni vulcaniche, e particelle formate dalle piante (ad es. spore) – questo sono rimosse dall'atmosfera per sedimentazione (cioè dalla forza di gravità). Quindi, la maggior parte delle particelle di diametri intorno al primo e secondo picco sono secondarie, mentre quelle del terzo sono primarie.

7.8 Il soot è un particolato solido che si forma nella combustione di tutti gli idrocarburi, costituito in massima parte da carbonio, più ridotte quantità di idrogeno, ed eventualmente di ossigeno. La sua formazione è favorita dalla presenza di idrocarburi con basso rapporto tra numero di atomi di idrogeno e numero di atomi di carbonio. Nella combustione di un generico idrocarburo (con $n > 2$), l'idrocarburo si spezza in frammenti sempre più piccoli sino a formare acetilene, con $\text{H}/\text{C}=1$ (per confronto, ricordiamo che abbiamo visto che per gli idrocarburi liquidi questo rapporto è intorno a 2); a questo punto comincia la formazione di soot. Le prime particelle hanno dimensioni dell'ordine del nm, tuttavia esse tendono ad agglomerarsi ed a crescere fino ad acquistare diametri dell'ordine del μm . L'accrescimento delle particelle di soot è contrastato dall'azione ossidante di O_2 ed OH in particolare. Il metano da questo punto di vista costituisce un idrocarburo particolare, in quanto avendo un solo atomo di carbonio non tende a spezzarsi fino ad acetilene (anche se in linea di principio può aversi aggregazione di spezzoni di idrocarburi con un solo atomo

di carbonio per dare acetilene), per cui produce molto poco soot rispetto agli altri idrocarburi. Il soot contribuisce inoltre fortemente alla radiazione della fiamma. Infatti, esistono due meccanismi di radiazione, uno per eccitazione di molecole del gas, e successiva de-eccitazione con rilascio di energia sotto forma elettromagnetica (questa radiazione è caratterizzata da frequenze, o equivalentemente lunghezze d'onda, ben definite, per cui si parla di radiazione in bande da gas), ed uno per radiazione da corpo solido (in questo caso soot) portato ad alta temperatura, che irradia in uno spettro continuo di radiazione. Negli idrocarburi (eccetto il metano) il secondo meccanismo è generalmente largamente preponderante, e rende la fiamma gialla e luminosa. Bisogna notare che il soot, oltre ad essere un inquinante, rappresenta anche combustibile non utilizzato.

7.9 Il soot si forma solo in condizioni (globali, se combustione premiscelata, locali se nonpremiscelata) di miscela ricca, per cui si ha un eccesso di combustibile, che non può bruciare. Questo mette a disposizione combustibile per il processo di sooting. Come si vede, la frazione di carbonio contenuto nel combustibile convertito a soot cresce velocemente oltre $\varphi = 1,2$. Se la combustione avviene in regime premiscelato, possiamo tenere φ sotto 1,2 e quindi praticamente annullare totalmente la formazione di soot. Invece, se la combustione avviene in regime nonpremiscelato, ci saranno comunque zone ove φ è maggiore del valore limite indicato (sul lato combustibile della fiamma), e quindi si ha in ogni caso formazione di soot.

7.10 Vediamo ora le tecniche per il controllo del particolato primario (la formazione di quello secondario può essere contenuta solo limitando le emissioni di NO_x , SO_x e COV). In linea di principio, si può rimuovere il particolato dai fumi, oppure ancora meglio prevenirne la formazione agendo sul valore del rapporto di equivalenza φ , il che però, come vedremo, comporta anche interazioni con le emissioni di NO_x e CO.

7.11 Sono qui elencati i principali sistemi di rimozione del particolato; nei primi tre si cerca di separare la fase condensata (solida o liquida) da quella gassosa facendo affidamento su una forza che agisce in modo differente per le due fasi; nei filtri si ha un filtraggio attraverso membrane, e negli ultimi sistemi si catturano le particelle con acqua.

7.12 Queste figura riporta la tipica distribuzione in diametro del particolato prodotto in generatori di vapore alimentati da impianti a carbone (per tre differenti soluzioni). Per esempio, in un generatore di vapore con bruciatori tangenziali, la percentuale di particolato con diametro inferiore ai $10 \mu\text{m}$ è del 77% circa, quella con diametro inferiore a $20 \mu\text{m}$ dell'83% circa, etc.

7.13 In questi dispositivi i fumi carichi di particolato vengono fatti defluire attraverso un condotto di grande sezione A , in modo da ridurre la velocità v (in quanto la portata volumetrica di gas, $Q = Av$, deve rimanere costante – incidentalmente, le particelle occupano una frazione trascurabile del volume del gas, pur potendo la loro massa non essere trascurabile a causa della loro alta densità rispetto al gas, per cui la rimozione del particolato, pur riducendo la portata in massa, non cambia significativamente la portata volumetrica), e quindi consentire tempi di attraversamento della camera piuttosto lunghi, tali da permettere al particolato

di sedimentare, secondo quanto visto in 7.6. Il grafico mostra l'efficienza di rimozione del dispositivo in funzione del diametro del particolato, calcolata in base a due modelli che rappresentano situazioni limite – il comportamento effettivo sarà verosimilmente intermedio. Ad ogni modo, al disotto dei 20 μm di diametro le curve collassano in una sola. Si vede però che l'efficienza di rimozione è estremamente bassa per particelle fini, meno del 3% per $D = 10 \mu\text{m}$.

7.14 Nei cicloni l'azione della forza di gravità è sostituita da quella della forza centrifuga $m \omega^2 r = m v^2 / r$ (essendo v la velocità del flusso ed r il raggio di curvatura della traiettoria). Tale forza può essere resa piuttosto grande forzando il moto entro un condotto di piccolo raggio, esaltando in tal modo l'effetto di separazione delle fasi. Il flusso viene immesso tangenzialmente al cilindro superiore, in modo da dar luogo ad un flusso a spirale; le polveri sono forzate contro la parete e cadono sul fondo della tramoggia conica, che viene periodicamente svuotata, mentre il flusso gassoso risale per l'uscita posta al centro della parte superiore del ciclone. A causa del piccolo raggio del ciclone, esso potrà smaltire una piccola portata, per cui è necessario disporne tanti in parallelo (soluzione multiciclone).

7.15 Il rendimento di rimozione dei cicloni/multicicloni in funzione del diametro del particolato è indicato per due diverse soluzioni. Anche in questo caso il rendimento scende velocemente con il diametro, ma è comunque notevolmente più alto rispetto alle camere a sedimentazione, ad esempio (per la soluzione ad alto rendimento) circa 98% per $D = 10 \mu\text{m}$, 80% per $D = 2 \mu\text{m}$, 56% per $D = 1 \mu\text{m}$.

7.16 Nei precipitatori elettrostatici (ElectroStatic Precipitators) la forza che guida la separazione delle fasi è di natura elettrostatica. Come si vede dallo schema in alto, il gas viene fatto fluire tra due piastre poste a 10 – 20 cm di distanza; tra le due piastre si trovano elettrodi tenuti a circa -40 o -60 kV rispetto alle piastre. Questi elettrodi negativi emettono quindi elettroni che sono attirati dalle piastre. Nel loro cammino verso le piastre, gli elettroni colpiscono le particelle, che quindi si caricano negativamente e vengono perciò anch'esse attratte dalle piastre. La forza agente sulle particelle è proporzionale alla carica, che a sua volta è proporzionale alla superficie delle particelle (anziché al volume, come nei separatori visti precedentemente). Questo fa in modo che l'efficienza di separazione sia proporzionale al diametro delle particelle (anziché al quadrato), per cui pur diminuendo con il diametro, resta accettabile anche per diametri relativamente piccoli. Il particolato si accumula sulla piastre, per cui occorre prevederne uno scuotimento periodico per far cadere il cosiddetto 'cake' che si forma su di esse (in questa operazione però una parte del cake può essere ripresa dal flusso, abbassando il rendimento di rimozione).

7.17 La figura riporta il rendimento di rimozione di vari precipitatori elettrostatici. Si vede p. es. che per quello di grande taglia è quasi il 100% per particelle di diametro 1 μm , e del 95% circa per particelle di 0,5 μm .

7.18 Lo scuotimento del cake può avvenire sia con mezzi meccanici, che inviando periodicamente scariche elettriche sulle piastre. La resistività elettrica del cake deve essere compresa in certo campo (tra 10^4 e

$10^{11} \Omega \text{ cm}$) per un funzionamento ottimale. Se la resistività del cake è troppo alta, la maggior parte della caduta di potenziale si verifica tra la piastra e la superficie del cake, lasciando un debole campo elettrico tra quest'ultima e gli elettrodi. Al contrario, se la resistività è troppo bassa, si ha un debole campo elettrico entro il cake ed il particolato quindi tende a non aderire alle piastre.

7.19 In questi filtri le particelle sono filtrate tramite un tessuto. Il flusso è normalmente diretto dall'esterno all'interno dei singoli filtri, di forma tubolare. Anche in questo caso si accumula un cake sulla superficie esterna dei filtri, che va periodicamente rimosso, p. es. invertendo la direzione del flusso, cioè introducendo aria di pulizia dall'interno dei filtri tubolari, che fa staccare il cake formatosi sull'esterno.

7.20 Nei sistemi esaminati in questa e nella prossima trasparenza le particelle fini sono catturate mediante goccioline, che occorre siano di piccolo diametro per catturare efficacemente le particelle. Nella torre di lavaggio i fumi contenenti il particolato sono immessi dal basso, mentre dall'alto viene fatta colare acqua polverizzata da ugelli. In basso si raccoglie acqua (sporca di particolato – occorrerà quindi separare le fasi), e dall'alto escono i fumi puliti. Per impedire che alcune gocce più piccole possano essere trascinate dal gas e sfuggire dall'alto, si introduce un separatore di gocce (lamiere corrugate che fanno seguire un cammino tortuoso alle gocce, che quindi sbattono sulle lamiere e colano in baso).

7.21 Nello scrubber Venturi il gas viene fatto passare entro un condotto convergente-divergente (detto appunto tubo di Venturi). Per la conservazione della portata, la velocità del flusso è massima nella sezione di area minima, ed è in questa sezione che viene iniettato il liquido (acqua), allo scopo di polverizzarlo finemente grazie all'alta velocità del gas. La miscela fumi/goccioline (sulle quali ultime si raccoglie il particolato) viene quindi inviata tangenzialmente in un cilindro, in modo da separare la fase gassosa e quella condensata come in un ciclone. Anche in questo caso, il particolato deve poi essere rimosso dall'acqua.

7.22 La prima tabella confronta efficienza globale (a prescindere dal diametro) e componenti di costo per i vari sistemi di filtraggio esaminati (le perdite di carico contribuiscono al costo di pompaggio, essendo la potenza di pompaggio richiesta data da $Q \Delta p$). La seconda tabella invece discrimina il rendimento di rimozione secondo il diametro del particolato, ed indica anche le massime temperature accettabili per i fumi.

7.23 La tabella confronta vantaggi e svantaggi dei diversi sistemi. Si noti fra l'altro che i filtri a manica sono molto sensibili ad eventuali specie corrosive presenti nei fumi, mentre gli ESP comportano un rischio di incendio a causa delle elevate tensioni elettriche utilizzate.

8. COMPOSTI ORGANICI VOLATILI (COV/VOC)

8.1 I Composti Organici Volatili (COV oppure VOC – Volatile Organic Compounds) sono composti organici che presentano un'alta tensione di vapore alla temperatura ambiente, per cui evaporano in quantità significativa nell'aria. In alcuni casi sono tossici o cancerogeni (come il benzene, che causa una diminuzione della produzione di globuli rossi, con conseguente rischio di leucemie; poi il toluolo C_7H_8 e gli xileni tipo $C_6H_4(CH_3)_2$, dannosi al sistema nervoso centrale; gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, denotati come IPA oppure PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, quali il 3,4 benzopirene $C_{20}H_{12}$, cancerogeno, contenuto anche nel fumo delle sigarette). Tuttavia, nella maggior parte dei casi si tratta di sostanze di tossicità moderata o nulla, ma che suscitano comunque preoccupazione perché promuovono la formazione di particolato secondario, ed alcuni di essi contribuiscono all'effetto serra, come il metano. Il metano tuttavia è relativamente poco reattivo, per cui viene spesso escluso dal gruppo dei COV (si parla quindi di COV non metanici o COVNM, NMVOC). Le fonti di emissioni principali di COV sono i solventi utilizzati p. es. nelle vernici, i veicoli a motore, e le operazioni di movimentazione dei combustibili.

8.2 La figura riporta la tensione di vapore p_v in funzione della temperatura T per numerosi composti organici (ma anche per l'acqua, l'anidride solforosa ed il mercurio; quest'ultimo può essere presente in rifiuti solidi urbani). In ogni caso p_v cresce con T . P. es. la tensione di vapore dell'acqua è di circa 0,03 atm a 24 C, mentre sale ad 1 atm a 100 C. La tensione di vapore della maggior parte dei composti organici è invece sensibilmente più alta, p. es. per l'acetone C_3H_6O è di circa 0,21 atm a 24 C, e raggiunge 1 atm a circa 57 C. Il comportamento di un liquido contenuto in un recipiente aperto all'aumentare della temperatura è dunque il seguente: per T tale che $p_v(T) < p_{atm}$ si ha una lenta evaporazione, per T tale che $p_v(T) = p_{atm}$ si ha ebollizione con un tasso di cambiamento di fase che dipende dal tasso con cui viene fornito calore (infatti per far evaporare un kg di liquido occorre fornire una quantità di calore pari al calore latente di evaporazione), per T tale che $p_v(T) > p_{atm}$ si ha ebollizione vigorosa. In quest'ultimo caso il cambiamento di fase sottrae calore al liquido rimasto, che quindi raffredda fino a raggiungere la temperatura di ebollizione [quella cioè per cui $p_v(T) = p_{atm}$].

8.3 Un liquido volatile alla temperatura T che riempie parzialmente un recipiente chiuso evapora sino a che la pressione parziale dei suoi vapori nella parte libera del recipiente eguaglia la $p_v(T)$. La pressione totale nel recipiente sarà perciò la somma della pressione degli altri gas contenuti nel recipiente (p. es. aria) e della $p_v(T)$. Se per esempio riempiamo parzialmente un recipiente con un liquido volatile e chiudiamo subito il tappo, la pressione salirà dal valore atmosferico $p = p_{atm}$ al valore $p = p_{atm} + p_v(T)$ al termine del processo di evaporazione. Poiché p_v aumenta con T , la pressione totale nel contenitore sale all'aumentare di T .

8.4 La tensione di vapore degli idrocarburi è tanto più alta quanto minore è il loro numero di atomi di carbonio; come abbiamo già visto, metano, propano e *n*-butano sono addirittura gassosi a temperatura ambiente. Incidentalmente, alcuni elementi che possono essere contenuti nei rifiuti solidi urbani presentano una bassissima tensione di vapore alla temperatura ambiente, ma alle temperature che si raggiungono in un inceneritore possono vaporizzare in quantità significativa e successivamente, raffreddandosi, condensare in particelle fini, tossiche.

8.5 Riportiamo la definizione convenzionalmente adottata per un COV. Ricadono sotto questa definizione la maggior parte degli idrocarburi con meno di 12 atomi di carbonio.

8.6 La maggior parte degli idrocarburi è generalmente poco solubile in acqua, per cui non è possibile rimuoverli disciogliendoli in acqua. Tuttavia, gli idrocarburi in cui sono presenti legami polari sono alquanto più solubili, il che ne consente la rimozione dai fumi con acqua, però poi si pone il problema di separare il COV dall'acqua.

8.7 Il primo accorgimento per ridurre le emissioni di COV è quello di cercare di sostituire i liquidi volatili con altri meno volatili o comunque non dannosi, p. es. sostituire le vernici ad olio con vernici ad acqua (che tuttavia non risultano soddisfacenti per tutte le applicazioni), oppure adottare processi di verniciatura a polvere. Per i combustibili la limitazione delle emissioni di COV passa attraverso il controllo delle perdite, analizzato nelle trasparenze successive.

8.8 Analizziamo quanto avviene in un serbatoio di combustibile. Nel serbatoio è presente vapore di combustibile alla pressione $p_v(T)$, essendo T la temperatura ambiente. Quando il serbatoio viene riempito, i vapori contenuti nella parte vuota del serbatoio vengono espulsi nell'atmosfera (perdita di riempimento). Se poi il serbatoio viene chiuso, variazioni di temperatura inducono variazioni della p_v , e quindi della pressione totale al suo interno. Per evitare sovrappressioni (se la T aumenta) o sottopressioni (se diminuisce) che possano compromettere l'integrità del serbatoio, occorre prevedere la ventilazione del serbatoio: ciò fa sì che, aumentando la temperatura, i vapori in tal modo generati sfuggano all'esterno del serbatoio (perdita di respirazione). Man mano che il serbatoio si svuota (supponendo la T costante), ulteriore liquido evapora per fare in modo che la pressione parziale del vapore di combustibile nella parte vuota del serbatoio sia sempre pari a $p_v(T)$ (perdite di svuotamento); questi vapori saranno poi espulsi in una successiva fase di riempimento. La quantità di liquido evaporata, indicato con V il volume libero del serbatoio (cioè non occupato dal liquido) si ricava dalla legge di stato dei gas perfetti $p_v V = n_i R^0 T = m_i R^0 T / \mathcal{M}_i$, essendo n_i il numero di moli del composto volatile evaporate, \mathcal{M}_i la sua massa molare (peso molecolare) e quindi m_i la massa evaporata; per quest'ultima si ricava $m_i = p_v V \mathcal{M}_i / (R^0 T)$. Quindi m_i cresce con V , ed anche con T (perché p_v aumenta fortemente con T , certo più che linearmente, vedi 8.2, la quale è in scala logaritmica). Per limitare le perdite, si possono accettare limitate sovrappressioni o sottopressioni nel serbatoio, utilizzando quindi chiusure a tenuta, tarate per aprirsi in corrispondenza a differenze di pressione predeterminate, che comunque non ne mettano in pericolo l'integrità strutturale.

8.9 Nell'evaporazione della benzina, si liberano dapprima i componenti più volatili (quindi, per quanto detto, con minor numero di atomi di carbonio, ossia di minor massa molare), cioè a più alta tensione di vapore, lasciando quindi un residuo liquido via via meno volatile, e di massa molare crescente. La figura riporta come variano quindi p_v ed \mathcal{M} man mano che la benzina evapora.

8.10 Per limitare le perdite in un serbatoio, si può adottare un tetto fluttuante, in modo da non lasciare uno spazio vuoto al disopra del liquido, eliminando in tal modo le perdite prima esaminate. Rimane tuttavia il problema di assicurare un'adeguata tenuta sul bordo del tetto fluttuante, che scorre contro la parete del serbatoio al variare del livello del liquido.

8.11 Per ridurre le perdite da un serbatoio di combustibile al momento del riempimento, i vapori che sono presenti nella parte vuota del serbatoio vengono convogliati nell'autocisterna. Quindi, man mano che il serbatoio si riempie, i gas espulsi vanno a prendere il posto lasciato libero dal liquido che dall'autocisterna è trasferito nel serbatoio.

8.12 Un sistema di contenimento ancora più efficace prevede il controllo delle emissioni che si hanno al momento di ogni singolo rifornimento di combustibile alla pompa, inviando i vapori che escono dal serbatoio dell'auto nel serbatoio sotterraneo.

8.13 Con gli schemi descritti, l'autocisterna ritorna al terminale della raffineria piena di vapori di combustibile. Questi sono recuperati raffreddandoli (per cui la tensione di vapore decresce), in modo che una gran parte dei vapori condensano, e possono essere recuperati. Lo schema in basso tiene conto del fatto che i gas nell'autocisterna contengono anche vapore acqueo atmosferico; raffreddandoli, condensano tanto l'acqua che il combustibile (più leggero, che quindi galleggia sull'acqua). Si può aggiungere un secondo stadio di raffreddamento per completare per quanto possibile il recupero del combustibile.

8.14 Un sistema di recupero di COV da miscele gassose (a temperatura ambiente) può essere basato sull'adsorbimento (processo nel quale le molecole sono catturate sulla superficie di un materiale). Si adottano per questo materiali, come il carbone attivo, con una struttura fortemente porosa per cui presentano un'elevatissima area per unità di massa. La miscela gassosa può essere fatta passare attraverso più cilindri posti in serie, contenenti un letto di carbone attivo attraverso il quale passa il gas (parte sinistra della figura). Una volta che il letto assorbente è carico di COV, esso può essere rigenerato facendo passare vapore a circa 150 C; a questa temperatura il carbone rilascia le molecole adsorbite sulla sua superficie, che sono quindi trasportate fuori e vengono fatte passare per un condensatore, ove sono raffreddate e condensano, insieme al vapore acqueo (parte destra). Un separatore consente poi di discriminare l'idrocarburo (più leggero) dall'acqua.

8.15 Un diverso sistema di recupero è basato sull'assorbimento (cioè dissoluzione) del COV in un solvente. I gas entrano nel cilindro di sinistra dal basso, mentre dall'alto cola il solvente, che assorbe il COV. All'uscita superiore del cilindro i gas saranno perciò praticamente esenti da COV. Il solvente che trasporta in soluzione

il COV esce dal basso del cilindro, viene riscaldato, ed a questa più alta temperatura rilascia il COV. Il solvente ripulito esce dal basso del cilindro di destra, mentre dall'alto esce il COV in forma fassosa, che può essere condensato raffreddandolo in un condensatore.

8.16 Ulteriori sistemi di controllo delle emissioni di COV ne prevedono l'incenerimento, oppure l'ossidazione attraverso processi biologici (per mezzo di microrganismi).

8.17 L'incenerimento viene applicato per fumi con contenuto di COV troppo alto per rilasciarli in atmosfera, ma troppo basso per consentirne un recupero economico. Per esempio, nel caso del benzene si procede ad ossidazione con un flusso di aria, che alla temperatura di 750 C circa lo distrugge. Analogamente si può fare con H₂S, sempre purchè la sua concentrazione sia bassa, poiché tra i prodotti di combustione figura anche l'inquinante SO₂. (Incidentalmente, nell'incenerimento di rifiuti solidi urbani invece si possono formare composti pericolosi sia per combustione di plastiche in un certo campo di temperature, che per evaporazione di metalli pesanti, i quali poi condensano in particelle fini tossiche).

8.18 La figura riporta tre possibili soluzioni per l'incenerimento di COV. In quella in alto, il flusso di gas contaminato è iniettato in camera di combustione insieme ad aria e combustibile, per portarlo alla temperatura alla quale i COV sono distrutti; all'uscita si hanno gas caldi. Nella soluzione in mezzo, questi gas caldi in uscita sono sfruttati per preriscaldare i fumi in ingresso nel bruciatore, in modo da diminuire la quantità di combustibile necessaria. Nella soluzione in basso la reazione è condotta a temperatura alquanto più bassa grazie all'impiego di catalizzatori, quindi riducendo anche in questo caso il consumo di combustibile.

9. OSSIDI DI ZOLFO (SO_x)

9.1 Oltre agli effetti già citati, gli ossidi di zolfo innalzano il punto di rugiada dei fumi. P. es., se questi contengono l'11% in volume di H₂O, il vapore condensa ad una temperatura di 48 C (perché la tensione di vapore dell'acqua a 48 C è pari a 0.11 atm). Se tuttavia i fumi contengono anche solo 1 ppm di H₂SO₄ (derivante da reazione di SO_x con vapore acqueo), il punto di rugiada si alza a 110 C, quindi anche parti relativamente calde delle condotte possono essere ricoperte da un velo di liquido contenente acido solforico in soluzione, fortemente corrosivo.

9.2 Lo zolfo può ossidarsi, per effetto dell'ossigeno atmosferico, a SO₂ e quindi a SO₃, che in contatto con l'umidità atmosferica dà acido solforico, che irrita le vie respiratorie e gli occhi, genera piogge acide, ed inoltre dà luogo alla formazione di particolato secondario per reazione con l'ammoniaca (presente nell'aria, prevalentemente per cause naturali); tali particelle secondarie hanno diametri comparabili con le lunghezze d'onda della luce visibile, per cui sono particolarmente efficaci nel disperderla, peggiorando la visibilità. Se

invece lo zolfo reagisce con idrogeno forma acido solfidrico H_2S (detto anche idrogeno solforato, maleodorante, e tossico in alte concentrazioni). Le concentrazioni attuali di fondo di anidride solforosa ed ammoniaca sono indicate.

9.3 La figura illustra le attività umane che coinvolgono flussi di zolfo, principalmente emesso nell'atmosfera a causa di trattamento di minerali e combustione di combustibili fossili; la pioggia rimuove la SO_2 formatasi. Lo zolfo è presente nella crosta terrestre soprattutto in forma di gesso, che presenta una solubilità in acqua di circa 2000 ppm; le acque sotterranee contenenti zolfo in soluzione possono percolare in giacimenti di combustibili fossili, che quindi ne vengono a contenere una certa percentuale (questo processo ovviamente non comporta un intervento umano).

9.4 I combustibili che contengono una maggiore percentuale di zolfo sono gli olii pesanti, e soprattutto il carbone; questo zolfo brucia a SO_2 . Altra importante fonte di SO_2 è il trattamento di minerali, come indicato.

9.5 Vediamo prima il trattamento adottato per la rimozione dello zolfo in forma ridotta, che è presente come acido solfidrico in alcuni gas, come quelli che si formano nella desolforazione di idrocarburi. Il trattamento prevede l'assorbimento mediante una soluzione acquosa alcalina (che aumenta la solubilità dell'acido solfidrico, rimuovendo ioni H^+), poi l'ossidazione mediante una corrente d'aria che scinde H_2S in zolfo elementare ed acqua. Occorre però fare attenzione a non eccedere con il flusso d'aria per evitare la reazione che porta invece alla formazione di SO_2 , altro inquinante. Lo zolfo elementare può non essere smerciabile commercialmente (se non c'è una fonte di utilizzazione vicina) per cui necessita una discarica.

9.6 Per quanto riguarda le tecniche di controllo dello zolfo in forma ossidata (SO_x), queste variano a seconda che si considerino grandi impianti fissi, che possono sostenere il costo, l'ingombro ed il peso di un sistema di trattamento dei fumi, oppure fonti mobili, per le quali l'unica soluzione è ridurre il contenuto di zolfo del combustibile usato.

9.7 Per desolforare un idrocarburo, si fa reagire (in fase gassosa) l'idrocarburo contenente zolfo con un flusso di idrogeno, sotto l'azione di un catalizzatore. Si forma acido solfidrico come sottoprodotto, che deve quindi essere trattato secondo quanto visto in 9.5.

9.8 Vediamo ora il trattamento dei fumi, distinguendo il caso di fumi ricchi di SO_2 , da quello di fumi poveri. I primi sono prodotti nel trattamento di minerali; in questo caso la SO_2 è dapprima ossidata a SO_3 utilizzando vanadio come catalizzatore, quindi fatta reagire con acqua per produrre acido solforico, il quale ha innumerevoli usi (viene usato ogniqualevolta è necessario un acido poco costoso). Tra questi citiamo la produzione di fertilizzanti, l'uso come liquido per accumulatori, e come correttore di acidità per alimenti (permesso p. es. negli USA, ma non nella UE).

9.9 La reazione di conversione di SO_2 a SO_3 è esotermica (rilascia calore, che può essere utilizzato per far funzionare l'impianto; se in particolare la concentrazione di SO_2 nei fumi è maggiore del 4%, questo

calore è sufficiente a produrre tutta l'energia di cui il sistema di trattamento ha bisogno per funzionare). Poiché la reazione è esotermica, la temperatura dei reagenti tende ad aumentare. Questo produce un effetto sfavorevole sull'equilibrio della reazione, identificato dalla 'costante' di equilibrio (in realtà una funzione della temperatura) $K_p(T) = p_{SO_3}/(p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}})$. Da questa, ricordando che la pressione parziale della specie i è legata alla pressione totale attraverso la frazione molare secondo la $p_i = X_i p$, si ottiene $K_p(T) = X_{SO_3}/(X_{SO_2} \sqrt{X_{O_2}} \sqrt{p})$, dalla quale si ricava $X_{SO_3}/X_{SO_2} = K_p(T) \sqrt{X_{O_2}} \sqrt{p}$. All'aumentare di T , $K_p(T)$ decresce, riducendo in tal modo la quantità di SO_3 che si forma. Convien quindi raffreddare i gas man mano che si scaldano, mediante interrefrigeratori. La figura indica la percentuale di conversione di SO_2 a SO_3 in un impianto con quattro interrefrigeratori. I fumi entrano ad una temperatura di circa 420 C, e si scaldano progressivamente per effetto della reazione esotermica. Si può vedere, estrapolando la linea relativa al primo passaggio nel convertitore, che se *non* si adottasse l'interrefrigerazione, si arriverebbe a convertire al più solo circa il 68% di SO_2 a SO_3 (ammesso che i fumi contengano il 10% di SO_2). Se invece i fumi sono refrigerati ed inviati nuovamente in un convertitore si arriva, ripetendo l'operazione quattro volte, a convertire circa il 97% della SO_2 presente nei fumi a SO_3 .

9.10 A differenza dei fumi di fonderia, i fumi di impianti che bruciano olio combustibile o carbone hanno un tenore di SO_2 basso, indicativamente dell'ordine dello 0,1%. Ancorché l'anidride solforosa sia solubile in acqua, tale modo di liberarsene è proibito in quanto la successiva reazione di ossidazione a SO_3 avverrebbe a scapito del contenuto di ossigeno del corso d'acqua, uccidendo in tal modo fauna e flora, oltre a portare alla formazione di acido solforico. Il processo standard per la rimozione della SO_2 consiste nel trattamento dei fumi con calcare $CaCO_3$ polverizzato, ottenuto attraverso macinazione di rocce, che la converte in gesso (più CO_2 , che è un contaminante, ma certo meno nocivo della SO_2). Tale processo rappresenta un'importante voce di costo per impianti che utilizzano i combustibili citati. Quanto all'utilizzo del gesso prodotto, si potrebbe pensare di venderlo come materiale per l'edilizia, tuttavia nel caso di combustione di carbone esso risulta contenere una grossa percentuale di impurità (ceneri), per cui non è vendibile, e deve essere posto in una discarica (opportunamente impermeabilizzata, perché altrimenti il gesso – che ha una discreta solubilità in acqua, penetrerebbe nel terreno). (L'ultima linea è spiegata in 9.12).

9.11 La figura indica come è organizzato un impianto che opera secondo le linee indicate sopra. Nel reattore (scrubber) entrano i fumi (dai quali possibilmente sono già state in parte rimosse le particelle o ceneri), calcare macinato ed aria (i tre reagenti della reazione vista nella trasparenza precedente). I fumi, purificati dalla SO_2 , escono dall'alto, mentre ancora dall'alto viene immessa acqua, che trasporta con sé gesso e calcare, che forma una poltiglia che viene estratta dal fondo dello scrubber. Questa viene in parte ricircolata, per sfruttare a fondo tutto il calcare, ed in parte trattata in un ciclone per separare l'acqua dai solidi: l'acqua viene trattata e rimessa in circolo, i solidi sono posti su un nastro trasportatore che consente di separare gesso, ceneri e calcare grazie alle loro differenti densità. Ulteriori dettagli sullo scrubber in 9.13.

9.12 Un sistema alternativo all'ossidazione forzata mediante calcare è lo scrubbing, cioè la dissoluzione della

SO₂ mediante una soluzione acquosa (che però deve poi essere trattata, non potendo essere scaricata direttamente nell'ambiente, come detto). I fumi possono essere fatti gorgogliare dal basso nell'acqua (soluzione a), il che tuttavia richiede un'elevata potenza di pompaggio, in quanto tali fumi devono essere portati ad una pressione più alta di quella dei fumi in uscita di una quantità almeno pari alla pressione esercitata dalla colonna d'acqua di altezza h . Nella soluzione b) invece il liquido è spruzzato dall'alto (quindi il gas non deve vincere un battente di pressione idrostatico), mentre nella soluzione c) il liquido, ancora spruzzato dall'alto, cola su un letto di sassi sui quali forma un velo, aumentando in tal modo l'area a disposizione per l'assorbimento del gas. La soluzione acquosa deve essere alcalina, per esempio contenere idrossido di sodio (soda caustica) NaOH, per consumare gli ioni H⁺ formati nella dissoluzione dell'anidride nell'acqua, i quali altrimenti tenderebbero a limitare la solubilità; la CO₂ che si forma tende però a consumare tale reagente (vedi ultima riga di 9.10).

9.13 Lo scrubber di cui viene mostrato uno spaccato in questa figura fa riferimento al processo di ossidazione forzata mediante calcare delineato in 9.10, 9.11. Si osservino gli ingressi dei fumi (a sinistra, metà altezza), dell'aria (in basso a destra), dell'acqua contenente calcare (che cola dagli spruzzatori in alto). I fumi puliti che escono dall'alto possono trasportare goccioline, le quali sono perciò intercettate dal separatore (lamiera a zig-zag, attraversando la quale le goccioline sbattono sulle pareti, per cui successivamente colano in basso). Si osservino anche le pompe di ricircolazione e l'agitatore che evita che la poltiglia si accumuli in basso.

9.14 L'ossidazione forzata mediante calcare comporta alcuni problemi, quali la corrosione dovuta ad impurità clorurate presenti nelle ceneri (la quale impone l'uso di leghe circa 15 volte più costose del comune acciaio), la formazione di scaglie di gesso sulle pareti, l'intasamento dovuto a piccole goccioline (che trasportano calcare e gesso) che sfuggono al separatore, lo scarso utilizzo dei reagenti dovuto alla formazione di uno strato di gesso sulle particelle di calcare (che quindi non partecipano più alla reazione), la difficile separazione del solido dalla poltiglia (accanto al gesso CaSO₄, che si separa facilmente, si forma una certa quantità di CaSO₃, che ritiene una grande quantità d'acqua e forma perciò una poltiglia con la consistenza di un dentifricio, non adatta per una discarica). Soluzioni alternative sono perciò allo studio.

9.15 L'alternativa più radicale è quella di utilizzare combustibili a basso tenore di zolfo, i quali sono però anche più costosi, e comunque possono non essere disponibili ove si vuole realizzare l'impianto (per cui non si può adottare la disposizione a bocca di miniera). Si può tentare di desolfurare il carbone macinandolo ed eliminando la pirite (che contiene zolfo) per gravità, operazione tuttavia non facile a cause delle piccole dimensioni dei grani di pirite, oppure dissolvere il carbone in un solvente, trattarlo con idrogeno per ricavarne un'idrocarburo (operazione che consente di eliminare anche le ceneri, ma costosa). Ancora, si può far avvenire la combustione in letto fluidizzato, che vuol dire bruciare il carbone ridotto alle dimensioni di graniglia, insieme a particelle solide di calcare trasportate in aria, le quali reagiscono con SO₂ per formare gesso (solido, anziché poltiglia); oppure gasificare il carbone (in presenza di acqua, $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, prodotti combustibili), processo nel quale lo zolfo forma H₂S, che può essere rimosso secondo il processo

indicato in 9.5.

10. OSSIDI DI AZOTO (NO_x)

10.1 Gli effetti nocivi degli ossidi di azoto (monossido NO , biossido NO_2 e protossido N_2O) sono qui riassunti. Essi formano particelle secondarie nell'atmosfera, compreso smog, portano alla formazione di ozono, causano piogge acide (per acido nitrico), attaccano l'ozono stratosferico. Il biossido è un irritante respiratorio, la cui concentrazione è circa un ppb in aria non inquinata, mentre il protossido attacca l'ozono ed è un gas di serra.

10.2 La figura indica i flussi di azoto sotto forma ossidata indotti dall'uomo. Si noti che le piante (e gli animali che se ne nutrono) hanno bisogno di azoto, però non riescono ad utilizzare quello atmosferico in forma molecolare N_2 (praticamente inerte), e devono fare affidamento sull'azoto atomico N che si forma per effetto di fulmini, oppure su fertilizzanti.

10.3 Le più importanti fonti di emissioni di NO_x sono da veicoli a motore, ed impianti (in particolare quelli che bruciano carbone).

10.4 Ancorché NO_x e SO_x presentino alcune somiglianze (entrami sono irritanti, formano particolato secondario, causano piogge acide, sono emessi in quantità particolarmente grande nella combustione del carbone), tra loro sussistono anche importanti differenze. Innanzitutto i veicoli a motore emettono molto NO_x , ma poco SO_x ; la formazione di quest'ultimo è dovuta alla presenza di impurità di zolfo nel combustibile, mentre NO_x è formato principalmente a partire dall'azoto atmosferico, anche se nella combustione del carbone c'è un importante contributo dovuto all'azoto contenuto nel combustibile. La formazione di NO_x può essere controllata operando sulla temperatura T , sul tempo di residenza in camera t e sul contenuto di ossigeno, mentre le emissioni di SO_x dipendono solo dal contenuto di zolfo del combustibile. SO_x viene convertito, nella desolforazione dei fumi, in un solido, mentre NO_x viene convertito in specie gassose. Mentre SO_x può essere disciolto in acqua, NO_x no, essendo molto poco solubile.

10.5 I fumi caldi contengono NO_x principalmente sotto forma di monossido NO , il quale al diminuire della temperatura si converte in biossido NO_2 , irritante. Ancorché un motore emetta principalmente NO , le emissioni sono spesso date come NO_2 equivalente (quindi un kg di NO emesso equivale a $\mathcal{M}_{\text{NO}_2}/\mathcal{M}_{\text{NO}} = 46/30 = 1,533$ kg di NO_2). La reazione di NO , in presenza di frammenti di idrocarburi (come COV) e sotto l'azione della luce solare, porta alla formazioni di ozono, fortemente irritante.

10.6 L'equilibrio della reazione di conversione di NO a NO_2 secondo la $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ dipende fortemente dalla temperatura, a causa della dipendenza della costante di equilibrio di questa reazione,

$K_p(T) = p_{NO_2}/(p_{NO} \sqrt{p_{O_2}}) = X_{NO_2}/(X_{NO} \sqrt{X_{O_2}} \sqrt{p})$. Ad alta T si ha praticamente quasi solo NO, a bassa T quasi unicamente NO₂.

10.7 Le figure riportano le concentrazioni *di equilibrio chimico* di NO (a sinistra) e NO₂ (a destra) in funzione della temperatura (qui data in gradi Fahrenheit) per fumi contenenti il 21% di ossigeno (curva più alta) e fumi contenenti il 4% di ossigeno. Notiamo che nei prodotti di combustione una parte dell'ossigeno è stato utilizzato per far avvenire la combustione, per cui il contenuto residuo è effettivamente in genere dell'ordine di qualche %. È importante sottolineare che le concentrazioni di equilibrio sono quelle raggiunte asintoticamente per lunghi tempi di permanenza alle temperature indicate; in realtà i processi di reazione avvengono con velocità finita, per cui per brevi tempi di permanenza le concentrazioni saranno ben al di sotto di quelle riportate.

10.8 La figura riporta le tipiche concentrazioni in una grande città degli inquinanti emessi dalle auto, principalmente sotto forma di NO e CO. Si ha un picco di queste due specie nell'ora di punta mattutina, poi NO prende a trasformarsi in NO₂ ed in O₃; questi processi prendono un certo tempo, per cui i picchi sono sfalsati nel tempo (ed anche nello spazio, perché il vento avrà probabilmente trasportato gli inquinanti fuori città). I picchi dell'ora di punta pomeridiana sono molto più bassi in quanto nel pomeriggio si ha una molto migliore dispersione dei fumi, dovuta ai venti più intensi ed alle condizioni di instabilità dell'atmosfera (vedi 4.4, 4.5), le quali favoriscono la dispersione degli inquinanti.

10.9 I principali meccanismi di formazione di NO_x sono: 1) termico, cosiddetto perché estremamente sensibile alla temperatura, caratterizzato da tempi di formazione relativamente lunghi, identificato da Zel'dovich, 2) prompt (rapido), caratterizzato da tempi di formazione relativamente rapidi, identificato da Fenimore, 3) fuel-N, dovuto all'azoto contenuto nel combustibile, importante per carbone, 4) un meccanismo che passa attraverso la formazione di protossido di azoto, meno importante, etc. Solo per il primo meccanismo può essere ricavata un'espressione approssimativa del tasso di formazione (kg di NO che si formano per unità di volume e di tempo); gli altri meccanismi sono estremamente complessi.

10.10 La figura riporta le emissioni di NO_x (esprese in ng di NO₂ formatasi per J di energia prodotta) tipiche della combustione del carbone, in funzione della temperatura, spezzate nel contributo dei tre principali meccanismi. Si nota che i meccanismi prompt e fuel-N sono operativi a qualunque temperatura, mentre quello termico si attiva a circa 1200 K e diventa rapidamente preponderante. Si noti comunque la grossa parte dovuta all'azoto contenuto nel combustibile, tipica solo del carbone.

10.11 Le tabelle riportano (la prima) le emissioni di NO, N₂O e CO per diversi tipi di combustori e combustibili, e (la seconda) la decomposizione della formazione di NO nei diversi meccanismi, per varie condizioni di rapporto di equivalenza e pressione (equilibrium-thermal sta per termico valutato attraverso la successiva espressione (10), superequilibrium sta per differenza tra il contributo termico valutato secondo le successive espressioni (9) e (10), HC-N₂ per prompt; si noti che in un caso il meccanismo dello N₂O arriva al 35% del

totale, però le emissioni totali sono molto basse).

10.12 Il primo passo del meccanismo termico è la reazione di N_2 atmosferico ed ossigeno atomico (che si forma a causa delle alte temperature in camera di combustione) per dare NO ed un atomo di N. Questa reazione è alquanto lenta (in termini chimici), per cui per lo più NO si forma a valle della fiamma, nei fumi caldi. L'atomo di N può poi reagire secondo le reazioni 2. o 3. per dare un'altra molecola di NO; queste due reazioni sono molto più rapide, per cui la formazione di questa seconda molecola è quasi contemporanea a quella della prima. La reazione 3. completa il meccanismo di Zeldovich (in genere meno importante perché la concentrazione di OH è bassa rispetto a quella di O_2). Globalmente il tasso di formazione di NO è quindi il doppio di quello relativo alla prima reazione (perché appunto ogni reazione 1. forma una molecola di NO, e l'atomo di N formatosi genera un altro NO attraverso 2. o 3.), e può essere posto nella forma (9), nella quale si vede che compaiono alcune costanti (caratteristiche della reazione), una dipendenza dalla densità, una dipendenza dalla temperatura (esponenziale, quindi molto forte), ed una dalla concentrazione dei reagenti. In questa espressione è facile valutare la densità ρ , la temperatura T e la concentrazione (espressa in questo caso come frazione di massa $Y_i = X_i \mathcal{M}_i / \mathcal{M}$) di azoto molecolare N_2 (dipendente da quanta aria atmosferica viene usata), mentre è difficile valutare la concentrazione di ossigeno atomico. In prima approssimazione, si può assumere che quest'ultimo si trovi in equilibrio con l'ossigeno molecolare (la cui concentrazione è più facile da valutare), per la quale si può ricorrere alla costante di equilibrio $K_p(T) = p_O / \sqrt{p_{O_2}} = \sqrt{p} X_O / \sqrt{X_{O_2}}$, per arrivare infine ad un'espressione in cui figura Y_{O_2} (anziché Y_O). Occorre notare però che generalmente la concentrazione di ossigeno atomico O è ben più alta di quella ricavata sotto l'ipotesi di equilibrio, per cui la (10) dà valori inferiori alla (9). Poiché comunque il tasso di formazione dipende, oltre che da T , anche dalla concentrazione di ossidante, il massimo valore si avrà non per combustione stechiometrica ($\varphi = 1$, che identifica da vicino le condizioni di massima temperatura), ma per combustione con un lieve eccesso d'aria (che dà temperature lievemente più basse, ma Y_O molto più alta).

10.13 Questo meccanismo si innesca quando nella combustione si ha formazione di acido cianidrico; è importante per gli idrocarburi ed il carbone (che contengono sia C che H), ma non per esempio per combustione di idrogeno oppure di CO. È più veloce del meccanismo termico, per cui la NO si forma in prossimità della zona di fiamma. È relativamente importante a bassa temperatura (quindi contributo termico basso) o per difetto di ossigeno (idem).

10.14 Il carbone può contenere una certa percentuale di azoto sotto forma in particolare di gruppo amminico NH_2 od ammoniacale NH_3 ; una significativa percentuale può anche essere presente nell'olio combustibile. Questo azoto legato porta alla formazione di acido cianidrico ed ammoniacale, le quali si convertono in NO, anche se allo stesso tempo queste specie promuovono reazioni che invece distruggono NO. Tipicamente dal 20% al 50% dell'azoto contenuto nel combustibile è trasformato in NO.

10.15 Il meccanismo del protossido di azoto dà un certo contributo in tutti i combustibili, ma è più importante

in presenza di azoto legato (NH , NH_2), che forma N_2O secondo i passi inversi di 13, 17, 19, il quale successivamente forma NO attraverso 12, 18, 21. Vedremo che anche le emissioni di N_2O stesso hanno importanti effetti ambientali.

10.16 La figura riporta la crescita della concentrazione di NO (dovuta al solo meccanismo termico) in una camera di combustione in funzione del tempo, per diverse temperature operative. Il valore della concentrazione aumenta fortemente con la temperatura (per esempio passando da 1500 K a 1700 K aumenta di oltre due ordini di grandezza). La concentrazione cresce fino a tendere al valore di equilibrio alla temperatura data; per temperature relativamente basse, essendo come detto questo processo di formazione lento, la concentrazione al termine del periodo di 10 s considerato resta ben al disotto del valore di equilibrio, ma per le temperature più alte (reazione più veloce) si osserva una saturazione derivante dall'avvicinarsi a questo limite.

10.17 Consideriamo la concentrazione di NO che si ha nel passaggio di un flusso attraverso un fronte di fiamma, e confrontiamo i risultati derivanti dall'applicazione della formula (9) con i valori di equilibrio. Supponiamo che l'andamento della temperatura nel tempo (conseguenza del passaggio attraverso il fronte di fiamma) sia del tipo mostrato in alto. Se la concentrazione di NO fosse in equilibrio, essa crescerebbe molto velocemente all'aumentare della temperatura, ma diminuirebbe rapidamente al suo diminuire a valle della fiamma. Per effetto della velocità finita della reazione invece, la crescita è molto più lenta (per cui si forma meno NO di quanto previsto dall'equilibrio), però una volta che la temperatura decresce (passato il fronte di fiamma) anche il tasso della reazione inversa crolla, e la NO non si riconverte più in azoto ed ossigeno.

10.18 Per controllare le emissioni di NO_x , la cosa in linea di principio migliore è adottare un processo di combustione che ne limiti la formazione. Ove ciò non sia possibile, occorre trattare i fumi (si noti che in questo caso processi di dissoluzione in acqua non sono possibili causa la bassissima solubilità degli ossidi di azoto).

10.19 Per quanto detto, si può ridurre il tasso di formazione di NO (almeno quello termico, che come detto nella combustione ad alta temperatura è la parte prevalente) riducendo la temperatura, il tempo di residenza entro la camera (o meglio il tempo che il flusso trascorre ad alta temperatura, il cosiddetto *time-at-temperature*), ed ancora riducendo la concentrazione di ossidante, vedi (9,10). Si può per esempio far avvenire la combustione in due stadi, introducendo prima solo una parte del combustibile o dell'ossidante fino a raggiungere una certa temperatura, poi effettuare una seconda iniezione, vedi profilo di temperatura in 10.17 con due picchi, più bassi; oppure ricircolare una parte dei prodotti di combustione entro la camera, per abbassare la temperatura. Vedremo però che tutti queste azioni comportano un parallelo aumento delle emissioni di CO . Una soluzione radicale (almeno per combustibili che non contengono azoto legato) sarebbe quella di far avvenire la reazione in ossigeno puro anziché in aria, ma l'aria è gratis, mentre l'ossigeno puro costa.

10.20 La figura mostra la una disposizione per il ricircolo dei fumi, e la riduzione delle emissioni di NO all'aumentare della percentuale della portata di fumi re-immessa in camera (il parametro è l'eventuale preriscaldamento dell'aria prima di essere immessa in camera).

10.21 Se il contenuto di NO_x dei fumi è troppo alto, occorre trattarli con un agente riducente per strappare l'ossigeno ad NO; si possono usare a questo scopo ammoniaca, urea, oppure il CO stesso (nelle marmitte catalitiche). Per esempio nella SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) la NO viene ridotta ad azoto molecolare secondo le reazioni 1, 2, 3. Perché il processo sia efficace, occorre operare nel campo di temperature indicato (al di sotto la reazione avanza molto lentamente, al disopra si innesca la reazione 4). Si può tuttavia operare a temperature alquanto più basse utilizzando un catalizzatore (ossido di titanio), nel qual caso si parla di SCR (Selective Catalytic Reduction). Occorre tenere in conto il costo dell'agente riducente, che può incidere significativamente sull'economia dell'impianto.

11. MONOSSIDO DI CARBONIO CO

11.1 ...

11.2 Mentre l'ossidazione del carbonio contenuto negli idrocarburi e nel carbone è veloce, la successiva ossidazione a CO_2 può essere lenta. Delle due reazioni citate, la prima prevale per temperature moderate (ed è lenta), la seconda per temperature alte (come si hanno per condizioni prossime allo stechiometrico, ed è più veloce). Le emissioni di CO sono strettamente legate a quelle di idrocarburi incombusti.

11.3 La figura riporta l'indice di emissione di CO (EICO, g di CO emessi per kg di combustibile bruciato) per una turbina a gas, in funzione del rapporto di equivalenza φ . Per φ molto basso la temperatura è relativamente bassa per cui la reazione 1. che dovrebbe ossidare CO a CO_2 è praticamente bloccata, con il risultato che si hanno forti emissioni di CO. Avvicinandosi alle condizioni $\varphi = 0,8$ la temperatura sale, per cui il tasso della reazione 1. accelera, ed inoltre essendo in condizioni di miscela povera (eccesso di ossigeno) si ha ossigeno in abbondanza per ossidare la CO. Per $\varphi \sim 1$ si attiva anche la reazione 2., che in virtù dell'alta temperatura è anche veloce, per cui la concentrazione di CO praticamente raggiunge i livelli di equilibrio, al disotto dei quali non può andare (viceversa, si potrebbe dire che la concentrazione di CO_2 non può andare oltre il valore di equilibrio). Aumentando ancora φ , EICO aumenta perché la reazione di conversione di CO a CO_2 , esotermica, è ostacolata dall'alta temperatura, ed inoltre per $\varphi > 1$ si opera in difetto di ossigeno.

11.4 La figura mostra che gli indici di emissione di CO e di idrocarburi incombusti sono fortemente correlati fra loro (EIUHC spazia nella fascia indicata), per cui tutte le misure prese per contenere le emissioni di CO

contengono anche quelle di UHC (Unburned HydroCarbons).

11.5 Riducendo le emissioni di CO (che viene bruciato a CO₂, con rilascio di calore), e quindi anche quelle di idrocarburi incombusti (bruciati a CO₂ ed H₂O, con rilascio di calore), aumenta la percentuale del potere calorifico del combustibile che viene sfruttato a fini utili (cosiddetto rendimento di combustione, qui riportato in ascissa).

11.6 Le emissioni di CO si riducono all'aumentare della pressione operativa (nelle turbine a gas, nelle quali la combustione avviene in pressione), perché la reazione $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, presenta un $K_p = p_{\text{CO}_2}/(p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}) = X_{\text{CO}_2}/(X_{\text{CO}} \sqrt{X_{\text{O}_2} p})$ da cui $X_{\text{CO}_2}/X_{\text{CO}} = K_p(T) \sqrt{X_{\text{O}_2} p}$, ossia la conversione di CO a CO₂ aumenta con p .

11.7 Abbiamo visto che le emissioni di NO_x termico hanno un massimo per $\varphi = 0,8$, mentre dalla 11.3 si vede che quelle di CO hanno un minimo ancora per $\varphi = 0,8$, e per quanto detto queste saranno anche le condizione di minime emissioni di incombusti. Sussiste quindi una situazione di conflitto tra i requisiti di minimizzare le emissioni di questi diversi inquinanti; ogni passo inteso a diminuire le emissioni di NO_x comporta un parallelo aumento di quelle di CO e UHC, e viceversa.

11.8 La figura riporta le emissioni di NO e CO da un motore alternativo in funzione della temperatura. Si vede che è possibile identificare un campo di temperature entro il quale le emissioni di NO e CO sono entrambe accettabili. Occorrerà perciò cercare di operare all'interno di questo ristretto campo, evitando quanto più possibile disuniformità entro la camera, o fluttuazioni eccessive, che farebbero uscire, sia pur localmente o temporaneamente, da questo campo.

11.9 Nella turbina a gas di un velivolo a getto (turbogetto), si hanno temperature relativamente basse in fase di idle (cioè quando il motore è acceso ma non fornisce spinta significativa, come avviene nelle fasi di attesa a terra) con associate alte emissioni di CO e basse di NO (estremo superiore sinistro della curva), mentre in fase di decollo si hanno alte temperature per avere la spinta massima, con basse emissioni di CO ma alte di NO (estremo inferiore destro della curva). In fase di volo di crociera la temperatura è intermedia, e si riescono a rispettare i limiti sia su CO che NO.

12. VEICOLI A MOTORE

12.1 Consideriamo qui le emissioni da veicoli a motore, in particolare autoveicoli azionati da motori ad accensione comandata (mediante candela) oppure spontanea (diesel), ed aerei propulsi da motori ad accensione comandata o da turbogas.

12.2 Rispetto ad altre applicazioni, i motori ad accensione comandata utilizzati dagli autoveicoli emettono più inquinanti, perché spesso la combustione avviene con difetto di ossigeno, perché la miscela si preriscalda nei condotti (caldi) che portano al cilindro, perché i motori alternativi operano in regime intrinsecamente non stazionario, ed inoltre perché la fiamma è in diretto contatto con superfici raffreddate, impedendo in tal modo condizioni uniformi entro la camera, che per quanto visto in 11.8 permetterebbero di minimizzare le emissioni (questo si applica anche al penultimo punto).

12.3 Nei motori alternativi si usa per consuetudine $\lambda = 1/\varphi = (O/F)/(O/F)_{st}$ per esprimere se la miscela è ricca o povera (quindi $\lambda < 1$ miscela ricca, $\lambda > 1$ miscela povera). Le emissioni (ed il consumo specifico) tipiche di un motore a quattro tempi sono date dalla figura, in funzione del valore di λ adottato. Le emissioni di NO_x raggiungono un massimo per $\lambda \simeq 1,1$ (miscela con lieve eccesso di ossigeno, come già visto), mentre parallelamente quelle di CO ed UHC raggiungono il minimo. Il consumo specifico raggiunge un minimo in corrispondenza alle condizioni che danno il minimo degli incombusti, e risale oltre $\lambda \simeq 1,2$ perché una miscela molto povera può dar luogo a mancata accensione.

12.4 Per avere il minimo consumo, converrebbe perciò operare con miscela lievemente povera (λ lievemente maggiore di uno), però in queste condizioni il motore non risponde prontamente ad improvvise richieste di aumento di potenza, per cui queste condizioni sono raramente utilizzate. In passato, i carburatoristi regolavano il carburatore per farlo operare con miscela ricca, in modo da dare prestazioni più brillanti, ma questo comprometteva tanto il consumo quanto le emissioni.

12.5 Le pareti del cilindro devono essere raffreddate per evitare che la viscosità del lubrificante si riduca a valori inaccettabilmente bassi (al contrario di quanto avviene in un gas, il coefficiente di viscosità di un liquido diminuisce con la temperatura). Questo implica che la temperatura della miscela reagente nel cilindro non sarà uniforme come desiderato in linea di principio, bensì più bassa vicino alle pareti, con conseguenti accresciute emissioni di CO ed UHC (anche se NO_x si riduce). Per contrastare questo effetto, si cerca di adottare geometrie con basso rapporto area/volume, quindi per quanto possibile vicine ad una sfera.

12.6 Sono indicati i valori tipici della concentrazione di idrocarburi incombusti contenuti nei gas di scarico di un motore (non sottoposti ad alcun trattamento).

12.7 I gas combustibili contenuti nel cilindro tendono a sfuggire nel carter, nonostante la presenza delle fasce elastiche. Qui formano vapori corrosivi che devono essere evacuati. In passato venivano rilasciati direttamente nell'atmosfera, ora sono trattenuti da un filtro di carbone attivo che impedisce il rilascio di questi COV, come pure delle emissioni dal carburatore e dal serbatoio. Quando il veicolo è in marcia a velocità sostenuta, il flusso d'aria attraverso il filtro viene invertito, per cui l'aria esterna passando attraverso il filtro rimuove gli idrocarburi volatili, che vengono inviati nel carburatore per contribuire ad alimentare la combustione.

12.8 Per ridurre le emissioni si può quindi agire su λ , ricircolare i gas di scarico (ma abbiamo visto che queste

soluzioni devono rispettare un delicato compromesso tra emissioni di NO_x e CO, UHC), utilizzare camere di combustione quanto più vicine possibile ad una geometria sferica, accelerare il riscaldamento del motore (quando il motore è freddo emette grosse quantità di inquinanti perché lavora lontano dalla temperatura ottimale – si può dire che una grossa parte delle emissioni sono rilasciate alla partenza, per cui è opportuno far riscaldare il motore per uno o due minuti facendolo girare al minimo) mediante particolari soluzioni (facendo inizialmente ricircolare i gas di scarico, oppure utilizzando resistenze elettriche), ed infine adottare marmitte catalitiche.

12.9 Nelle marmitte catalitiche delle automobili, il monossido di carbonio è utilizzato (insieme agli UHC) come agente riducente, per strappare l'ossigeno da NO (la reazione indicata è puramente qualitativa – non bilanciata). Ciò richiede l'utilizzo di catalizzatori quali platino, palladio, rodio. Poiché il tasso di reazione è proporzionale alla superficie disponibile per il catalizzatore, i gas di scarico sono fatti defluire attraverso una struttura con un gran numero di sottili canali, ricoperti di un sottilissimo strato di catalizzatore (una marmitta contiene circa 1,5 g di catalizzatore, costoso). Come mostra la figura che dà i rendimenti di conversione di NO_x , CO e UHC, la marmitta può lavorare solo in una ristrettissima fascia di valori del rapporto aria/combustibile (o equivalentemente di λ), per cui si adottano rivelatori del contenuto di ossigeno dei fumi, che attraverso la centralina controllano il rapporto λ .

12.10 I motori a due tempi, pur essendo più economici e leggeri di quelli a quattro tempi, comportano consumi ed in particolare emissioni molto più alte (perché si verifica un parziale miscelamento dei gas di scarico con la carica di miscela fresca).

12.11 I motori diesel presentano un alto rapporto di compressione (intorno a 20, contro circa 10 dei motori ad accensione comandata), per cui l'aria si scalda durante la fase di compressione a temperature tali da consentire l'ignizione spontanea del combustibile al momento della sua iniezione in camera. L'accensione viene studiata in modo tale che il combustibile iniettato si accenda quando si trova al centro della camera, quindi lontano dalle pareti, riducendo in tal modo il loro impatto. Il motore opera generalmente in condizioni molto povere, eccetto che alla massima potenza. Non potendo regolare il rapporto aria/combustibile come p. es. in un carburatore, si ha che la portata d'aria dipende solo dalla velocità di rotazione del motore. Per basse velocità di rotazione e forti richieste di potenza (partenza, marcia in salita), il motore si trova ad operare in condizioni ricche e ciò porta ad abbondanti emissioni di soot. Per contro, le emissioni di altri inquinanti in un diesel ben tenuto sono piccole, come anche è basso il consumo (il rendimento di un motore aumenta all'aumentare del rapporto di compressione).

12.12 Nelle turbine a gas non è possibile adottare dispositivi catalitici perché indurrebbero cadute di pressione inaccettabili (oltre che per ovvi motivi di peso ed ingombro in un aereo). La necessità di raffreddare le pareti della camera di combustione (che altrimenti raggiungerebbero temperature inaccettabili) fa sì che in prossimità di esse si formi una regione di bassa temperatura, dove si avrà abbondante formazione di CO. Bisogna allora anche in questo caso adottare geometrie che minimizzino il rapporto superficie pareti/volume.

Alla disposizione con camere di combustione a canne separate, disposte intorno all'albero che collega turbina e compressore (semplice e pratica per la manutenzione) è preferibile allora una camera anulare, con assai più basso rapporto superficie/volume, ma più costosa (perché più difficile da realizzare) e meno accessibile per la manutenzione. Una soluzione intermedia è la camera tuboanulare.

13. RISCALDAMENTO GLOBALE

13.1 Ogni corpo emette radiazione elettromagnetica su uno spettro di lunghezze d'onda (o frequenze, essendo λ e ν legate dalla relazione $\lambda = c/\nu$, dove c è la velocità di propagazione della luce). Per un radiatore ideale (corpo nero, al quale possiamo in prima approssimazione assimilare un generico corpo) la lunghezza d'onda alla quale si ha la massima emissione di radiazione è data dalla legge di Wien (attenzione, il valore corretto della costante che compare nella legge di Wien è $2,897 \cdot 10^{-3}$). Essendo la temperatura superficiale del Sole intorno ai 6000 K, esso irradia su uno spettro che ha un massimo in corrispondenza della luce visibile (che abbiamo detto ha λ tra i 0,4 ed i 0,7 μm), mentre la Terra irradia anch'essa, ma a causa della sua temperatura superficiale mediamente identificabile come 288 K (15 C), la massima emissione si verifica nel campo dell'infrarosso. Il bilancio energetico globale della Terra dipende dalla trasparenza o meno dell'atmosfera alla radiazione di queste diverse lunghezze d'onda.

13.2 La figura in basso riporta lo spettro di emissione del Sole e della Terra in funzione della lunghezza d'onda della radiazione (nota: le scale verticali utilizzate per la radiazione del Sole e della Terra sono diverse, essendo in realtà la potenza irradiata dal Sole enormemente più grande di quella irradiata dalla Terra). La figura in alto riporta invece, sempre in funzione della lunghezza d'onda, il coefficiente di assorbimento della radiazione per diversi gas presenti nell'atmosfera (il valore zero significa che il gas è perfettamente trasparente, il valore uno che esso assorbe completamente la radiazione), nonché il coefficiente di assorbimento complessivo dell'aria atmosferica. Si vede innanzitutto che O_2 ed in particolare O_3 assorbono tutta la radiazione ultravioletta di lunghezza d'onda inferiore a circa 0,3 μm , mentre la CO_2 assorbe tutta la radiazione infrarossa oltre i 15 μm circa. Nell'intervallo tra 0,3 e 15 μm si notano picchi di assorbimento nell'infrarosso di CH_4 , N_2O , O_2 , CO_2 stessa ed H_2O . Resta completamente aperto l'intervallo corrispondente alla luce visibile (quindi in particolare la radiazione emessa dal Sole), mentre la radiazione infrarossa emessa dalla Terra può essere irraggiata verso lo spazio solo in corrispondenza ad alcune 'finestre', delle quali le più importanti si trovano tra gli 8 ed i 12 μm . Vediamo quindi che mentre buona parte della radiazione del Sole riesce ad arrivare fino alla superficie terrestre, solo una parte della radiazione irradiata dalla Terra riesce a sfuggire attraverso l'atmosfera, essendo la parte restante assorbita dai 'gas di serra' CH_4 , N_2O , CO_2 ed H_2O . Ciò fa sì che la temperatura terrestre sia più alta di quanto non sarebbe in assenza di atmosfera

(si può calcolare che in tal caso la temperatura media della Terra sarebbe di $5\text{ C} = 278\text{ K}$). Le emissioni di gas di serra derivanti da attività umane aumentano la concentrazione di queste specie nell'atmosfera, diminuendo quindi ulteriormente la quantità di energia irradiata dalla Terra che riesce a sfuggire verso lo spazio, ed elevando in tal modo la temperatura della Terra.

13.3 La figura riporta molto schematicamente le principali interazioni nel processo di riscaldamento globale della Terra. Si può vedere che una parte della radiazione solare incidente sulla Terra viene riflessa nello spazio a causa dell'albedo (potere riflettente) della Terra stessa, che a sua volta circa il 15% della radiazione infrarossa (IR) emessa dalla Terra viene riflessa dall'atmosfera sulla Terra stessa, che l'aumento della temperatura degli oceani causa da un lato una maggiore evaporazione e quindi formazione di nubi, aumentando l'albedo ma assorbendo ulteriormente la radiazione infrarossa, dall'altra lo scioglimento delle calotte polari e dei ghiacciai, diminuendo l'albedo, etc. Le attività umane intervengono nel bilancio perché contribuiscono a chiudere la finestra infrarossa.

13.4 Il principale gas di serra è il vapore acqueo, che si ritiene contribuisca per circa il 65% ad impedire la fuoriuscita della radiazione infrarossa. Tuttavia, la quantità di vapore acqueo nell'atmosfera derivante da processi naturali è talmente grande in confronto a quella derivante da attività umane (e dalla combustione di idrocarburi in particolare) che quest'ultime hanno un ben piccolo impatto sulla sua concentrazione atmosferica. Ci limitiamo perciò a considerare i contributi dei rimanenti gas di serra, sui quali le attività umane hanno un consistente effetto diretto. Si vede che il maggior contribuente è l'anidride carbonica CO_2 ; tra gli altri prodotti di combustione, ha una certa importanza il protossido d'azoto N_2O . Degli altri gas di serra, i CFC (clorofluorocarburi) sono (o meglio, erano, essendo stati banditi dal protocollo di Montreal) utilizzati per macchine frigorifere e come propellenti di bombole spray, mentre le emissioni di metano, pur essendo per oltre il 75% ascrivibili ad attività umane, in realtà derivano solo per il 20% dalla combustione, mentre per il 17% dai ruminanti, 12% da coltivazioni di riso, 8% da combustione di biomasse, 8% da discariche, etc.

13.5 La figura illustra i principali flussi di carbonio nell'ambiente; si noti il peso delle attività umane (combustione e deforestazione).

13.6 L'efficacia di una specie chimica gassosa come gas di serra è quantificata attraverso il GWP, che esprime il rapporto tra l'effetto del gas in questione e quello della CO_2 . In realtà il GWP dipende anche dall'orizzonte temporale considerato, per cui si può individuare un GWP a 20 anni, 100 anni, 500 anni. Si vede dalla tabella che alcune specie, che pure sono presenti nell'atmosfera in concentrazioni estremamente basse, hanno però una loro importanza come gas di serra a causa del loro elevato GWP. La tabella indica anche, per alcune specie, il tasso annuo di incremento della concentrazione atmosferica (per i CFC è nullo perché sostanzialmente non se ne producono più; la loro lunga vita media rende tuttavia il loro tasso di decadimento molto basso).

14. DISTRUZIONE DELLO STRATO DI OZONO STRATOSFERICO

14.1 Mentre a quote basse (troposfera) l'ozono è un inquinante, a quote alte (stratosfera) risulta prezioso per bloccare la radiazione solare ultravioletta (UV), essendo l'unico gas in grado di assorbire la radiazione con $\lambda < 0,28 \mu\text{m}$, vedi 13.2. Questa radiazione, se raggiungesse la superficie terrestre, causerebbe tumori alla pelle, danni alle colture ed ucciderebbe il plancton. Alcuni gas come i CFC e gli ossidi di azoto sono in grado di distruggere le molecole di ozono stratosferico.

14.2 Lo strato d'ozono stratosferico si forma per effetto dell'irraggiamento UV con $0,18 < \lambda < 0,23 \mu\text{m}$. Poiché a sua volta l'ozono assorbe radiazione UV, questo processo è inibito negli strati sottostanti dell'atmosfera. La figura riporta la concentrazione molecolare di ozono (espressa cioè in numero di molecole per unità di volume) al variare dell'altezza, che come si vede raggiunge un massimo intorno ai 25 km.

14.3 I gas che distruggono l'ozono sono specie chimiche di lunga vita media (cioè sostanzialmente inerti), che hanno quindi la possibilità di diffondere dal livello del suolo, ove sono emessi, fino alla stratosfera, attraverso lenti processi di diffusione molecolare (abbiamo detto che la diffusione turbolenta non è efficace oltre l'altezza di miscelamento). Si tratta di CFC ed N_2O . A questi si aggiungono specie che sono invece direttamente immesse nella stratosfera dalla combustione nei motori degli aerei, in particolare gli ossidi di azoto, tra questi anche il monossido d'azoto NO , pur di vita media relativamente breve (in questo caso la vita media non risulta influente perché emesso direttamente nella stratosfera).

14.4 I CFC sono estremamente efficaci nel distruggere l'ozono, perché nelle due reazioni successive indicate non si ha consumo dell'atomo di cloro, per cui il processo può ripetersi finché un qualche altro diverso processo non lo cattura. I CFC sono stati sostituiti da cloridrofluorocarburi, nei quali la presenza dell'atomo di idrogeno contribuisce a diminuirne la vita media nell'atmosfera, per cui essi vengono distrutti da processi naturali prima di avere il tempo di diffondere fino alla stratosfera.

14.5 I motori a getto degli aerei emettono ossidi di azoto, i quali sono anch'essi efficaci nel distruggere l'ozono, p. es. attraverso la reazione indicata. Tuttavia, una molecola di monossido di azoto distrugge una singola molecola di ozono, per cui essi sono molto meno efficaci dei CFC come ODG. Va detto però che, mentre per i CFC sono state prese iniziative, è difficile al momento individuare una strategia per ridurre le emissioni di NO_x dai motori degli aerei.