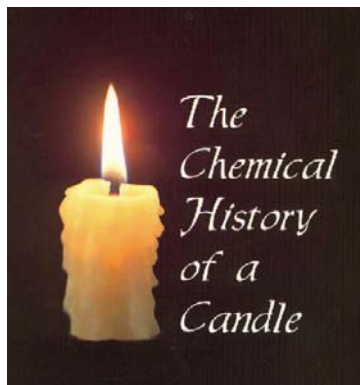


La combustione ed i combustibili

- Concetti di base
 - Potere calorifico
 - Aria teorica di combustione
 - Fumi: volume e composizione
 - Temperatura teorica di combustione
 - Perdita al camino
- Combustibili
 - Gassosi
 - Solidi
 - Liquidi-

La storia chimica di una candela

Michael Faraday 1861



- Combustione di solidi: cera
- La fiamma scioglie la cera
- Lo stoppino per capillarità trasporta la cera liquida
- La fiamma fa evaporare la cera
- L'aria si miscela con gli idrocarburi e si ha ignizione e fiamma
- Per convezione naturale viene richiamata aria che raffredda e forma il crogiolo di fusione

S. Maddalena

George de La Tour's (1630-1650)



-La luminosità della fiamma deriva dalla radiazione delle particelle carboniose

-L'aria rimuove i prodotti e completa la reazione di combustione

"You would hardly think that all these substances which fly about London, in the forms of soots and blacks, are the very beauty of the flames..."

Michael Faraday, 1861 'The Chemical History of the Candle'

Definizioni

La combustione è un processo che avviene attraverso reazioni **fortemente esotermiche** tra una sostanza **combustibile** e una sostanza **comburente**, di solito l'ossigeno dell'aria.

Una combustione di un idrocarburo (HC) viene definita **completa** quando tutto il C combustibile viene trasformato in CO₂, tutto l'H in H₂O

Meccanismo della combustione

La combustione è caratterizzata da una complessa interazione tra **processi fisici e chimici** e la sua comprensione richiede conoscenze di:

- Termodinamica;
- Cinetica chimica;
- Fluidodinamica e turbolenza;
- Trasferimento di materia ed energia;
- Struttura e comportamento dei materiali.

Combustibili

Un combustibile di interesse pratico deve:

- Essere facile da estrarre/produrre e da utilizzare
- Reagire *velocemente, ma non troppo*
- Non dare origine a sostanze inquinanti
- Essere di costo relativamente contenuto

I parametri che maggiormente interessano per la valutazione e l'impiego dei combustibili sono:

- Il potere calorifico
- L'aria teorica ed effettiva necessaria per lo sviluppo delle reazioni
- Il volume e la composizione dei fumi
- La temperatura adiabatica di fiamma
- La temperatura di accensione
- I limiti di infiammabilità
- Il potenziale termico

Potere calorifico

E' la quantità di calore sviluppata nel corso della combustione completa di 1 kg di combustibile liquido o solido o di 1 normal metro cubo di un combustibile gassoso. Esso viene quindi espresso in kJ/kg per i combustibili liquidi e solidi e in kJ/Nm³ per quelli gassosi.

I poteri calorifici possono essere calcolati se sono note la **composizione del combustibile** e le **entalpie delle reazioni di combustione**.

Termochimica

Reazioni endotermiche ed esotermiche ed entalpia di reazione

- **Reazioni esotermiche**: avvengono con sviluppo di calore. Sono esotermiche tutte le reazioni di combustione.

- **Reazioni endotermiche**: avvengono con assorbimento di calore. Sono endotermiche tutte le reazioni di decomposizione termica, ad esempio la decomposizione termica ad alta temperatura dell'acqua in idrogeno e ossigeno

Entalpia di reazione

Indica qual è la quantità di calore svolta o assorbita nel corso di una reazione chimica.

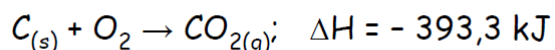
Viene indicata con il simbolo ΔH

Le reazioni esotermiche hanno un valore di ΔH negativo a significare che il sistema, a seguito della reazione, ha visto impoverire la propria energia interna di una quantità pari al calore sviluppato.

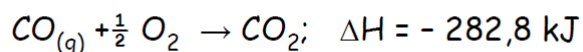
Le reazioni endotermiche hanno un valore di ΔH positivo a significare che il sistema, a seguito della reazione, ha visto aumentare la propria energia interna di una quantità pari al calore assorbito.

Esempi

Ad esempio

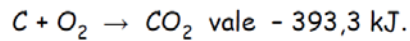


indica che nella combustione di 1 mole di C, ovvero di 12 g di C, si sono sviluppati 393,3 kJ, e



indica che nella combustione di una mole di CO gassoso, ovvero di 22,4 litri di CO misurati in condizioni normali (temperatura di 0°C e pressione di 760 mm di Hg) si sono sviluppati 282,8 kJ.

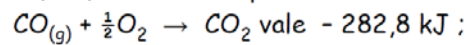
Il carbonio solido ha peso atomico 12 e l'entalpia della reazione



Il potere calorifico si ricava dalla proporzione

$$12 : 393,3 = 1000 : x; \quad x = 32.775 \text{ kJ/kg.}$$

Una mole del CO gassoso occupa, a condizioni normali, 22,4 litri; l'entalpia della reazione



Il potere calorifico del CO si ricava dalla proporzione

$$22,4 : 282,8 = 1000 : x; \quad x = 12.627 \text{ kJ/Nm}^3$$

Entalpia di reazione con variazione di stato fisico

Lo stato fisico delle sostanze che compaiono nella reazione è un fattore che influenza l'entalpia di reazione.

Ciò vale, in particolare, quando una delle sostanze è l'acqua, che può trovarsi allo stato liquido o allo stato di vapore. Per ogni mole di acqua, ovvero per ogni 18 g di acqua, occorre fornire 44 kJ per trasformarla dallo stato liquido allo stato di vapore e, inversamente, si ricavano 44 kJ quando una mole di vapore d'acqua viene condensata allo stato liquido

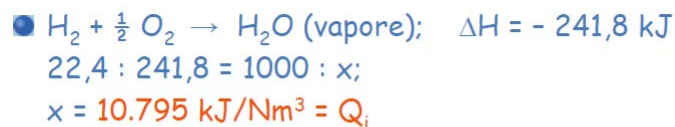
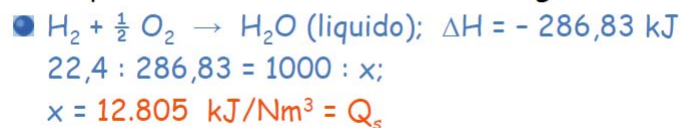
Potere calorifico superiore e inferiore

Se nella reazione di combustione è presente acqua occorre distinguere tra:

- Potere calorifico inferiore, Q_i , quando l'acqua è allo stato di vapore
- Potere calorifico superiore, Q_s , quando l'acqua è allo stato liquido

Potere calorifico inferiore e superiore

Ad esempio nella combustione dell'idrogeno si ha:



Potere calorifico superiore e inferiore

La differenza fra le entalpie delle 2 precedenti reazioni è di 44,4 kJ e corrisponde al calore necessario per far passare una mole di acqua, cioè 18 g, dallo stato liquido allo stato di vapore. Per fare vaporizzare un Kg di acqua:

$$44,4:18=x:1000; \quad x=2467 \text{ kJ}$$

Che può essere arrotondato a 2500 kJ

Potere calorifico superiore e inferiore

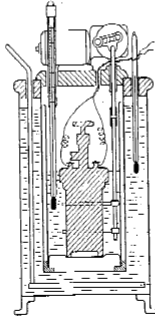
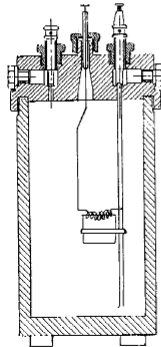
Tra i due poteri calorifici esiste la relazione

$$Q_s = Q_i + n \cdot 2500$$

dove **n** è la quantità, espressa in Kg, di acqua presente nei prodotti della combustione di un normal metro cubo di combustibile gassoso o di un Kg di un combustibile liquido o solido. 2500 è il numero (arrotondato per eccesso) di kJ necessari per far vaporizzare 1 Kg di acqua, ovvero di quelli ottenuti nella condensazione di 1 Kg di vapor d'acqua.

Determinazione sperimentale del Q_s

Combustibili solidi e liquidi: bomba di Mahler



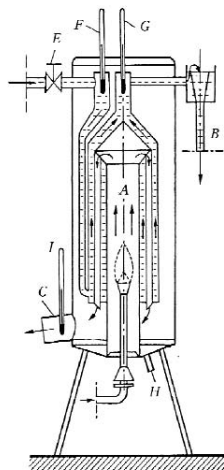
$$Q_s = \frac{\Delta T(P + A) \times 1}{p}$$

Kg acqua nel calorimetro
Equiv. in acqua del calorimetro
↑
↑
↓
↓
Quantità di combustibile bruciato in kg
Calore specifico dell'acqua

32

Determinazione sperimentale del Q_s

Combustibili gassosi: calorimetro di Junkers



$$Q_s = \frac{G \times (T_2 - T_1) \times 1}{V_n}$$

$$Q_i = \frac{G \times (T_2 - T_1) \times 1 - A \times 600}{V_n}$$

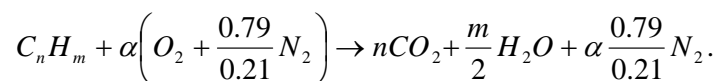
↓
↓
temperatura acqua in entrata e in uscita
↓
↓
Kg acqua di raffreddamento
Kg acqua di condensa
↓
↓
m³ di combustibile in c.n.
33

Il potere calorifico di alcuni combustibili

	Q_s [kJ/kg]	Q_i [kJ/kg]
Legno	17600	10400-12600
Torba		14600
Lignite		18800-21000
Litantrace	32600-37600	
Benzina		41900-46000
Gasolio		42700
Gas di città	16700	
Oli combustibili	41900	

Aria teorica di combustione

- L'aria teorica di combustione è il volume di aria necessario per consentire la combustione completa del combustibile



- Nella scrittura dell'equazione si è tenuto conto del fatto che in una mole di aria sono presenti 0.21 moli di ossigeno e 0.79 moli di azoto. Bilanciando l'equazione si ottiene:

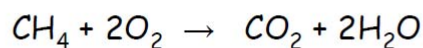
$$\alpha = n + \frac{m}{4}$$

Composizione dell'aria

Composizione dell'aria: l'aria è un miscuglio gassoso costituito per il 78% in volume da azoto, per il 21% da ossigeno e per 1% da gas rari che si possono inglobare nell'azoto.

Il rapporto 79/21 vale circa 3,8; 1 Nm³ di O₂ è cioè accompagnato da 3,8 Nm³ di N₂ e fa parte di 1 + 3,8 = 4,8 Nm³ di aria.

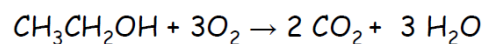
Ad esempio 1 Nm³ del gas metano CH₄ che brucia secondo la reazione



consuma 2 Nm³ di O₂ e quindi 2 · 4,8 = 9,6 Nm³ di aria.

Ad esempio 1 kg di alcol etilico liquido

CH₃CH₂OH (peso molecolare = 46) che brucia secondo la reazione



consuma il quantitativo d'aria che si ricava dalla proporzione:

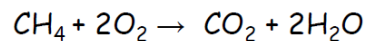
$$46 : 3 \cdot 22,4 \cdot 4,8 = 1000 : x;$$

$$x = 7.012 \text{ litri} = 7,012 \text{ Nm}^3$$

Volume dei fumi

Il volume dei fumi viene calcolato dalle reazioni di combustione tenendo presente che l'azoto che accompagna l'ossigeno passa tutto nei fumi.

Ad esempio 1 Nm³ del gas metano CH₄, che brucia secondo la reazione



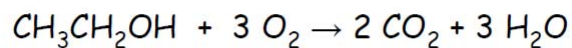
Produce 1 Nm³ di CO₂ e 2 Nm³ di H₂O;

i 2 Nm³ di O₂ sono accompagnati da

$$2 \cdot 3,8 = 7,6 \text{ Nm}^3 \text{ di N}_2$$

In totale si sono formati 10,6 (1 + 2 + 7,6)Nm³ di fumi.

Ad esempio 1 kg di alcol etilico liquido CH₃CH₂OH (peso molecolare = 46) che brucia secondo la reazione:



Produce i seguenti gas:

● CO₂) $46 : 2 \cdot 22,4 = 1000 : x;$
 $x = 973,8 \text{ litri} = 0,9738 \text{ Nm}^3$

● H₂O) $46 : 3 \cdot 22,4 = 1000 : x;$
 $x = 1460,9 \text{ litri} = 1,4609 \text{ Nm}^3$

● N₂) $46 : 3 \cdot 22,4 \cdot 3,8 = 1000 : x;$
 $x = 5551,3 \text{ litri} = 5,5513 \text{ Nm}^3$

In totale si sono formati

$$7,9861 (0,9738 + 1,4609 + 5,5513) \text{ Nm}^3$$

Composizione dei fumi

La composizione percentuale in volume dei fumi si ottiene rapportando il volume di ciascun costituente al volume totale dei fumi.

Ad esempio la composizione dei fumi ottenuti bruciando con l'aria teorica 1 normal metro cubo di gas metano CH_4 si ricava nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 1/10,6 \cdot 100 = 9,43\% \\ \text{H}_2\text{O} &= 2/10,6 \cdot 100 = 18,87\% \\ \text{N}_2 &= 7,6/10,6 \cdot 100 = 71,70\% \end{aligned}$$

Ad esempio la composizione dei fumi ottenuti bruciando con l'aria teorica 1Kg alcol etilico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ si ricava nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2) & 0,9738/7,9861 \cdot 100 = 12,19\%; \\ \text{H}_2\text{O}) & 1,4609/7,9861 \cdot 100 = 18,29\%; \\ \text{N}_2) & 5,5513/7,9861 \cdot 100 = 69,52\%. \end{aligned}$$

Rapporto aria/combustibile

- AFR (Air to Fuel Ratio)

$$AFR_{st} = \frac{\alpha \cdot \left(M_{w,O_2} + \frac{0.79}{0.21} \cdot M_{w,N_2} \right)}{M_{w,F}} = \frac{\left(n + \frac{m}{4} \right) \cdot \left(M_{w,O_2} + \frac{0.79}{0.21} \cdot M_{w,N_2} \right)}{M_{w,F}}$$

$$AFR_{st,vol} = \left(n + \frac{m}{4} \right) \cdot \left(1 + \frac{0.79}{0.21} \right)$$

- Nel caso del metano, CH_4 , si ha $n=1$ e $m=4$ per cui si ottiene $AFR_{st} = 17.167$
- e $AFR_{st,vol} = 9.524$

Rapporto di equivalenza

Il *rapporto di equivalenza*, Φ , di una miscela aria-combustibile è definita come il rapporto tra la massa di aria stechiometrica richiesta per la combustione completa del combustibile, $m_{a,st}$, e la massa di aria effettivamente impiegata, m_a . Si ha:

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

Nel caso $\Phi > 1$ il sistema si trova in condizioni riducenti in quanto ha a disposizione meno ossigeno di quello necessario alla combustione completa del combustibile. Nei sistemi di interesse pratico si opera generalmente con un rapporto $\Phi < 1$. L'ambiente di reazione è ossidante poiché l'ossigeno è in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica. Le condizioni stechiometriche sono individuate dal caso $\Phi = 1$.