

I Combustibili Solidi

Il combustibile solido per eccellenza è il carbone. Oltre al componente principale, il carbonio, contiene altre sostanze che ne riducono la qualità come combustibile, in particolare lo zolfo, presente in concentrazioni diverse a seconda della provenienza.

Il carbone non è più utilizzato in pezzi con combustione su griglia. Le tecniche di combustione usate sono le seguenti:

- riduzione a polverino in appositi molini, ed invio ai bruciatori con trasporto pneumatico ad aria preriscaldata;
- gassificazione integrata nel processo di combustione, per utilizzare il carbone in impianti con turbine a gas e per eliminare lo zolfo nella fase di gassificazione;
- letto fluido atmosferico o pressurizzato, con letto costituito da granuli di carbone e di calcare per eliminare lo zolfo in fase di combustione;
- miscela acqua-polverino di carbone.

I vantaggi del carbone sono il basso costo e l'entità delle riserve naturali. Gli svantaggi principali sono la citata presenza dello zolfo e la produzione di anidride carbonica, ovviamente più elevata rispetto a tutti gli altri combustibili, data la composizione chimica.

In campo navale il carbone oggi non è più utilizzato.

Combustibili solidi si possono considerare anche le biomasse. Esse sono, però comunemente convertite in biocombustibili liquidi o gassosi, per cui saranno considerate nei prossimi paragrafi.

I Combustibili Liquidi (derivati dal petrolio)

Sono miscele d'idrocarburi (sostanze chimiche le cui molecole hanno composizione generica C_nH_m , con $m=2n$ oppure $m=2n+2$) derivate dal petrolio mediante processi di distillazione e di cracking.

Fino alla crisi petrolifera del 1974 era diffusa la prima distillazione, usualmente a pressione atmosferica, con la quale si producevano i combustibili distillati propriamente detti nella proporzione del 60% circa e i combustibili residui, o residual fuel, nella proporzione del 40% circa.

Dopo la crisi, a causa della forte differenziazione dei giacimenti di provenienza del petrolio e dell'incremento della domanda di combustibili leggeri per il trasporto terrestre e aereo, si sono diffusi la distillazione sotto vuoto e i processi di cracking, in particolare con catalizzatore a letto fluido, con i quali la proporzione di combustibili residui è scesa al di sotto del 10%, e la loro qualità è sensibilmente peggiorata.

I combustibili distillati leggeri, qualunque sia il processo di produzione, sono piuttosto volatili, relativamente poco densi, poco viscosi, contengono in quantità limitate o nulle sostanze dannose per l'ambiente e/o le macchine quali lo zolfo e producono con la combustione quantità modeste o nulle di ceneri e residui carboniosi. Appartengono a questa categoria:

- benzina, per motori ad accensione comandata;
- gasolio, per motori ad accensione per compressione, turbine a gas, bruciatori per caldaie;
- benzina avio, per motori aeronautici ad accensione comandata;
- kerosene, per turbine a gas aeronautiche.

I combustibili residui sono complessivamente di minore qualità rispetto ai distillati, e questa è peggiorata con l'adozione dei processi di cracking. E' aumentata, infatti, la percentuale di composti con peso molecolare elevato, il che si è tradotto in un aumento del residuo carbonioso e del contenuto in asfalti. Sono sensibilmente aumentate anche le percentuali di ceneri e soprattutto di zolfo (dall'1-2% al 3-4%).

Il potere calorifico dei combustibili liquidi derivati dal petrolio ha valori elevati, attorno ai 41.000 kJ/kg (circa 10.000 kcal/kg), e non cambia molto da un tipo di combustibile all'altro. La qualità complessiva va valutata in base ad altri parametri, alcuni già citati, i più importanti dei quali sono:

- viscosità: determina la capacità del combustibile di essere facilmente pompato e correttamente iniettato con una buona polverizzazione. La viscosità dei combustibili liquidi diminuisce all'aumentare della temperatura e deve essere non superiore a 15-20 cSt negli impianti d'iniezione dei motori Diesel;
- densità: un aspetto importante è la differenza con la densità dell'acqua e la variazione di tale differenza con la temperatura, che determinano l'efficacia e le condizioni operative dei filtri centrifughi che realizzano la separazione;
- residuo carbonioso: è determinato dalla presenza di idrocarburi ad alto punto di ebollizione, che tendono a formare depositi carboniosi che possono ostruire i fori degli iniettori. Si misura con un procedimento normalizzato, che fornisce il numero di Conradson. Nei distillati è minore dello 0.05% mentre nei residui può arrivare al 15-20%;
- asfalteni: sono idrocarburi pesanti che determinano aumenti della viscosità e del residuo carbonioso e tendono a separarsi formando morchie, ma innalzano il potere calorifico. Sono presenti nei residui, e richiedono la riduzione a particelle finissime mediante omogeneizzazione a ultrasuoni;
- zolfo: è sempre presente nel greggio, in percentuali variabili nei diversi giacimenti (massimo in Medio Oriente, minimo nel Mare del Nord). E' in pratica assente nei distillati più leggeri (benzina), presente in percentuali basse e soggette a vincoli di legge nel gasolio, sempre presente con concentrazioni fino al 5% in massa nei residui. Con la combustione si ossida ad anidride solforosa, SO_2 , e parzialmente ad anidride solforica, SO_3 , per poi combinarsi con l'acqua, sempre presente nei prodotti della combustione degli idrocarburi come risultato dell'ossidazione dell'idrogeno, diventando acido solforico H_2SO_4 . Sotto a una determinata temperatura, detta temperatura di rugiada e funzione della percentuale di zolfo nel

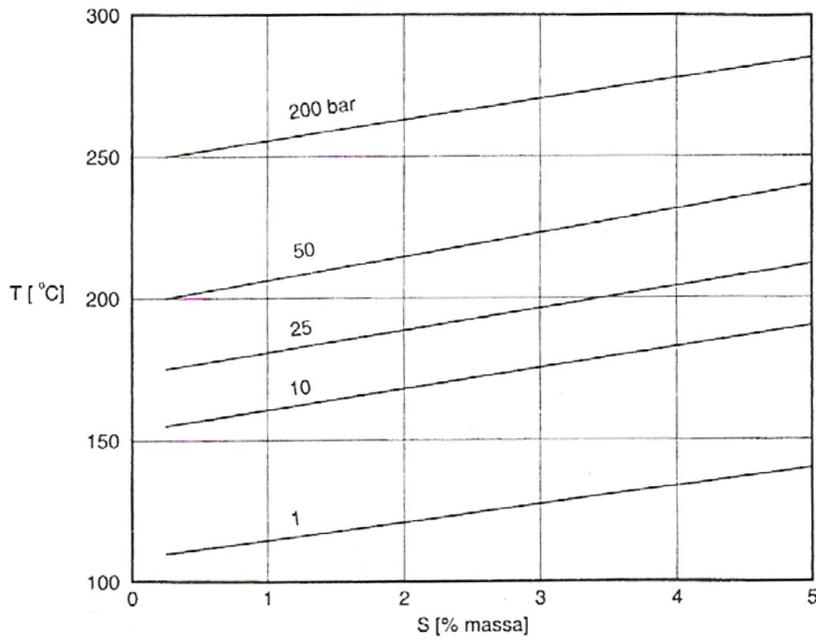


Fig. VI.12 - Andamento della temperatura di rugiada dell'acido solforico al variare della percentuale in massa dello zolfo contenuto nel combustibile e per differenti valori della pressione.

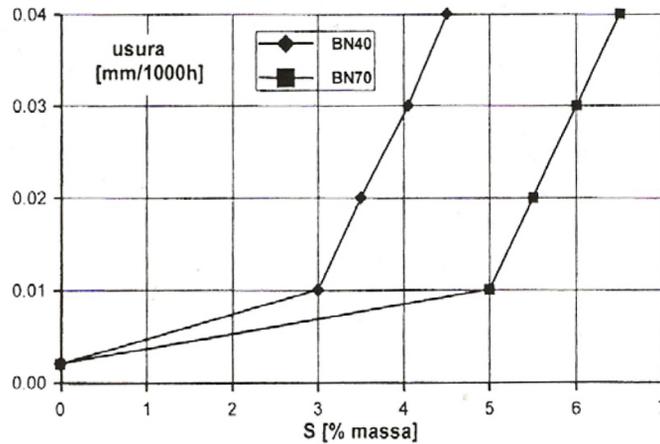


Fig. VI.13 - Andamento dell'usura dei cilindri motori al variare della percentuale in massa dello zolfo contenuto nel combustibile per due differenti valori della basicità dell'olio lubrificante.

Tab. VI.1 - Standards ISO di un *Distillate Marine Fuel*.DMX (*Marine Gas Oil MGO*)DMA (*Light Diesel Oil LDO*)DMB (*Marine Diesel Oil MDO*)DMC (*Blended Marine Diesel Oil BMDO*)

ISO (Standards DIS8217)		Denominazione			
		DMX	DMA	DMB	DMC
Densità a 15 °C [g/ml]	max		0,890	0,900	0,920
Viscosità a 40 °C [cSt]	max	5,5	6,0	11,0	14,0
Flash point [°C]	min	43	60	60	60
Pour point [°C]					
1 Dicembre – 31 Marzo			- 6	0	0
1 Aprile – 30 Novembre	max		0	6	6
Cloud point [°C]	max	- 16			
Residuo Carbonioso [% in massa]	max		0,20	0,25	2,5
Ceneri [% in massa]	max	0,01	0,01	0,01	0,05
Numero di cetano	min	45	40	35	
Zolfo [% in massa]	max	1,0	1,5	2,0	2,0
Vanadio [mg/kg]	max				100

Tab. VI.2 - Specifica delle caratteristiche principali di un *Heavy Fuel Oil (HFO)* ovvero *Residual Fuel Oil*.

CIMAC 1990	A10	B/C10	D15	E/F25	G/H35	H/K45	H/K55
BS MA-100		M4	M5	M7	8/9	M8/-	M9/-
ISO F-RM	A10	B/C10	D15	E/F25	G/H35	H/K45	H/K55
Viscosità (a 50 °C) ¹ [cSt]	40	40	80	180	380	500	700
Viscosità (a 100 °C) ¹ [cSt]	10	10	15	25	35	45	55
Densità (a 15 °C) ¹ [g/ml]	0,975	0,981	0,985	0,991	0,991	0,991/ /1.010	0,991/ /1.010
Flash Point ² [°C]	60	60	60	60	60	60	60
Pour point							
Stagione calda ¹ [°C]	6	24	30	30	30	30	30
Stagione fredda ² [°C]	0	24	30	30	30	30	30
Residuo Carbonioso ¹ (Conradson) [% in massa]	10	10/14	14	15/20	18/22	22	22
Zolfo ¹ [% in massa]	3,5	3,5	4	5	5	5	5
Ceneri ¹ [% in massa]	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,20	0,20
Vanadio ¹ [mg/kg]	150	150/300	350	200/500	300/600	600	600
Acqua ¹ [% in volume]	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0
Sedimenti ¹ [% in massa]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Alluminio e silicio ¹ [mg/kg]	80						
Asfalteni ¹ [% in massa]	2/3 del residuo carbonioso (Conradson)						
Sodio ¹ [mg/kg]	Sodio < 1/3 Vanadio, Sodio < 100						
Numero di cetano	Minimo 35						

1 Massimo; 2 Minimo

combustibile e della pressione dei fumi (vedi figura VI.12, tratta da R. Della Volpe, “Impianti Motori per la Propulsione Navale”, Liguori Editore, Napoli), l’acido solforico condensa. Lo zolfo causa danni ambientali (piogge acide, irritazioni vie respiratorie) oltre che, nelle macchine in cui è introdotto (in pratica, nei motori Diesel), un’azione combinata di corrosione, abrasione e attrito (vedi figura VI.13, tratta da R. Della Volpe, “Impianti Motori per la Propulsione Navale”, Liguori Editore, Napoli);

- vanadio e sodio: il vanadio è presente nei combustibili residui sotto forma di sali solubili, con concentrazioni variabili a seconda della provenienza del greggio, elevate soprattutto in quello centro-americano. In combinazione con il sodio comporta corrosioni e depositi, soprattutto nei motori alternativi e in particolare sulle sedi di battuta delle valvole, dove possono compromettere la tenuta ai gas e portare alla “bruciatura” della valvola stessa, e sulle palette della turbina dei turbocompressori per la sovralimentazione. Il vanadio è anche catalizzatore della trasformazione dell’ SO_2 in SO_3 e quindi della corrosione acida;
- ceneri: dipendono dalla provenienza del greggio e da contaminazioni del processo di raffinazione, in particolare da residui dei catalizzatori del craking. Le concentrazioni maggiori si trovano nei combustibili residui;
- acqua: dipende soprattutto dalla conduzione delle fasi di trasporto e stoccaggio. Va eliminata mediante centrifugazione perché veicola il vanadio e il sodio (soprattutto l’acqua di mare), può causare erosione, favorire la cavitazione e la formazione di morchie, provocare grippaggi delle pompe di iniezione.

I distillati leggeri sono impiegati nella trazione su strada, in aeronautica, nelle piccole applicazioni domestiche. I distillati intermedi e i residui si utilizzano in tutte le applicazioni industriali, per la produzione di energia elettrica e nella propulsione navale. In particolare, i combustibili liquidi usati per la propulsione marina si possono classificare nelle seguenti categorie:

- Marine Diesel Oil (MDO) o “distillate marine fuel”, ottenuti dalla distillazione intermedia del greggio e impiegati generalmente nei motori a quattro tempi veloci;
- Heavy Fuel Oil (HFO), appartenenti alla categoria dei combustibili residui e impiegati nei motori a quattro tempi semiveloci e nei due tempi.

Le loro specifiche sono stabilite da organismi internazionali quali il British Standard Institution (BSI) e il Conseils International des Machines a Combustion (CIMAC), che possono emanare raccomandazioni, e l’International Organization of Standardization (ISO), cui spetta il compito di rendere ufficiali le classificazioni proposte. Le tabelle VI.1 e VI.2 e VI.3 (tratte da R. Della Volpe, “Impianti Motori per la Propulsione Navale”, Liguori Editore, Napoli) riportano le specifiche principali per le due categorie di combustibili navali. Con riferimento al solo tenore di zolfo, i combustibili liquidi si possono classificare in ATZ (Alto Tenore di Zolfo) e BTZ (Basso tenore di Zolfo).

L’utilizzo dei combustibili residui nei motori richiede un trattamento preparatorio, che consiste essenzialmente nel filtraggio e nel riscaldamento fino a una temperatura sufficiente ad abbassarne la viscosità a limiti compatibili con il pompaggio e con l’iniezione. La figura VI.14 (tratta da R. Della Volpe, “Impianti Motori per la Propulsione Navale”, Liguori Editore, Napoli) mostra lo schema del circuito del combustibile installato su una nave.

Tab. VI.3 - Valori limiti dei principali parametri che caratterizzano un *Heavy Fuel Oil* (HFO).

PARAMETRO		Valore limite
Densità a 15 °C	[kg/m ³]	≤ 1.010
Viscosità a 100 °C	[cSt]	≤ 55
Viscosità a 50 °C	[cSt]	≤ 700
Flash point	[°C]	≥ 60
Pour point	[°C]	≤ 30
Residuo carbonioso	[% in massa]	≤ 22
Ceneri	[% in massa]	≤ 0,15
Sedimenti	[% in massa]	≤ 0,10
Acqua	[% in volume]	≤ 1,0
Zolfo	[% in massa]	≤ 5,0
Vanadio	[mg/kg]	≤ 600
Alluminio e silice	[mg/kg]	≤ 80

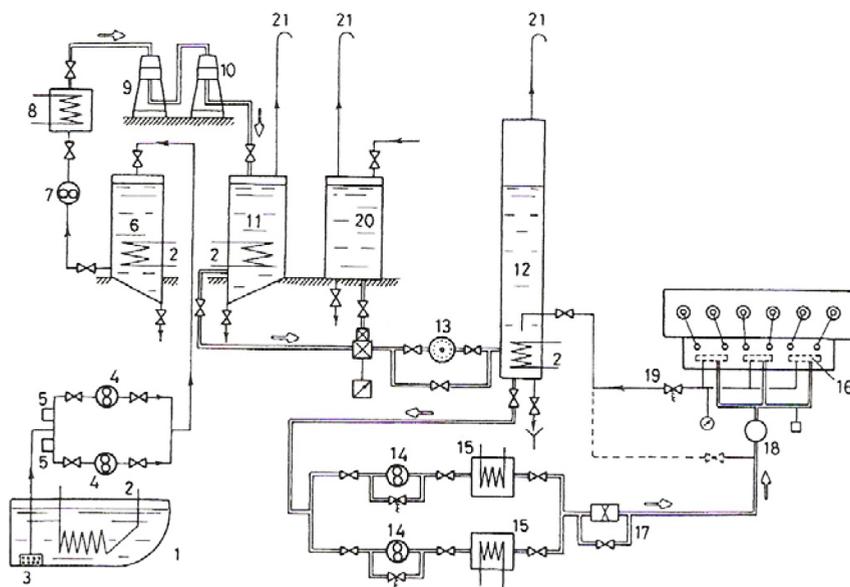


Fig. VI.14 - Rappresentazione schematica del circuito del combustibile installato su una nave.
 1. Serbatoio di stoccaggio; 2. Serpentina; 3. Succheruola; 4. Pompe di trasferimento; 5. Filtri in aspirazione; 6. Serbatoio di sedimentazione; 7. Pompa; 8. Preriscaldatore; 9. Separatore centrifugo; 10. Chiarificatore centrifugo; 11. Serbatoio di servizio o giornaliero; 12. Serbatoio di mescolamento; 13. Misuratore di portata; 14. Pompe booster; 15. Preriscaldatore; 16. Pompe di iniezione; 17. Viscosimetro; 18. Filtro fine; 19. Tubazione ritorno combustibile; 20. Serbatoio combustibile distillato; 21. Sfiato.

I Biocombustibili Liquidi

Sono combustibili ottenuti dalle biomasse, che possono essere utilizzati per l'alimentazione dei motori a combustione interna. Un parametro critico per valutare la convenienza della produzione e dell'uso di tali combustibili è il bilancio energetico, cioè il rapporto tra l'energia utilizzata nel processo produttivo e l'energia fornita dal biocombustibile: spesso il rapporto è pericolosamente vicino a uno e talvolta è addirittura minore dell'unità (i valori più comuni si attestano oggi attorno a due).

Si distinguono i biocombustibili di prima e di seconda generazione:

biocombustibili di prima generazione: oli vegetali puri, biodiesel, bioetanolo prodotto da cereali e materie prime zuccherine, biogas (che sarà trattato assieme agli altri combustibili gassosi). Sono i combustibili attualmente prodotti ed usati, spesso in miscela con combustibili fossili;

biocombustibili di seconda generazione: sono combustibili di caratteristiche analoghe ai precedenti, ottenuti però da materie prime ligno-cellulosiche, quali possono essere gli scarti di molte lavorazioni agro-forestali, comprese quelle finalizzate alla produzione di combustibili di prima generazione. Sono molto più "sostenibili" dal punto di vista eco-socio-economico, anche perché il loro bilancio energetico è spesso molto favorevole (da due a 12), ma oggi sono prodotti solo in piccoli impianti sperimentali e dimostrativi.

Oli vegetali

Sono oli ottenuti dalle biomasse con trattamenti puramente meccanici, in maniera analoga agli oli alimentari. Possono essere usati in motori Diesel opportunamente adattati nell'impianto d'iniezione, nelle guarnizioni ecc.: è assolutamente sconsigliabile l'uso in motori per l'autotrazione di normale produzione.

Biodiesel

È costituito da una miscela di esteri metilici prodotti mediante la conversione chimica degli oli e dei grassi animali e/o vegetali (processo di transesterificazione: oltre alla biomassa di partenza, si utilizzano metanolo o etanolo come reagenti e potassio idrossido o acido solforico come catalizzatori, ottenendo biodiesel, con una resa del 90% in peso, e glicerina). Il Biodiesel presenta caratteristiche di densità energetica, accendibilità, viscosità ecc. vicine a quelle del gasolio, per cui può essere utilizzato puro, con pochi adattamenti al motore, o in miscela con il gasolio (dal 5% al 20%) nei motori a ciclo Diesel.

Bioetanolo

È l'alcol etilico prodotto dalla fermentazione degli zuccheri presenti nella biomassa. Il Bioetanolo presenta caratteristiche di densità energetica, accendibilità, viscosità ecc. vicine a quelle della benzina, per cui può essere utilizzato puro, con pochi adattamenti al motore, o in miscela con la benzina (dal 50% al 20%) nei motori a ciclo Otto.

I Combustibili Gassosi

Il combustibile gassoso più utilizzato è il gas naturale, composto quasi completamente da metano, CH₄, e in percentuale ridotta da altri gas, variabili in quantità e natura con il giacimento di estrazione. L'utilizzo del gas naturale presenta molti vantaggi, in parte comuni a tutti i combustibili gassosi:

- brucia bene, cioè senza pretrattamenti, con alta efficienza e bassi o nulli eccessi d'aria, in qualsiasi macchina (caldaie, turbine a gas, motori alternativi);
- inquina meno di altri combustibili (tra l'altro, non contiene zolfo);
- le riserve naturali sono ingenti.

Le sole controindicazioni sono l'impossibilità o difficoltà di utilizzo in applicazioni non terrestri e l'alto costo. L'utilizzo nella propulsione navale è molto recente, ancora limitato, ma in pieno sviluppo a causa delle norme restrittive sulle emissioni navali in aree ad alta congestione di traffico, come il mar Baltico.

Altri combustibili gassosi largamente impiegati sono:

- Gas di Petrolio Liquefatto (GPL): è una miscela di propano, C₃H₈, e di butano, C₄H₁₀, stoccata in pressione allo stato liquido ma gassosa a pressione vicina a quella atmosferica. E' utilizzato in applicazioni domestiche e per autotrazione;
- Biogas, trattati nel prossimo paragrafo.

I Biocombustibili Gassosi

Possono essere prodotti da molteplici materie prime. Tradizionalmente derivano dalla digestione anaerobica dei liquami zootecnici e dallo stoccaggio dei rifiuti solidi urbani nelle discariche. Possono essere prodotti anche mediante gassificazione della biomassa usando quale agente aria, ossigeno o vapore, oppure mediante processi termici di pirolisi della biomassa, in assenza di un agente ossidante. La composizione e la densità energetica variano fortemente in base alla natura della biomassa e al processo tecnologico adottato, ma si tratta comunque di miscele di CH₄, CO ecc. In base alle proprietà finali, il biogas può essere in misura più o meno conveniente utilizzato quale sostituto del gas naturale anche nei motori a ciclo Otto oppure, nelle applicazioni di grande potenza, in motori originalmente a ciclo Diesel adattati per funzionare secondo il ciclo Otto oppure ancora in modalità dual-fuel, con iniezione pilota a gasolio.

9 COMBUSTIONE

9.1 *Introduzione*

La combustione è una delle più antiche tecnologie esistenti e rappresenta tutt'oggi il mezzo principale con cui si produce energia.

Per combustione si intende una reazione chimica di ossidazione rapida ed esotermica che si propaga con una certa velocità, producendo fenomeni luminosi noti con il nome di fiamme.

Se la propagazione della fiamma diventa molto veloce il fenomeno prende il nome di detonazione.

Per ottenere una combustione devono essere presenti almeno due sostanze: un combustibile e un comburente.

I combustibili possono trovarsi in tutte le tre fasi: parleremo di combustibili solidi (legna, carbone ecc.), liquidi (benzina, gasolio, kerosene, nafta alcoli, ecc.), gassosi (metano, propano, ecc.).

Come comburente si utilizza ossigeno o più comunemente aria. Un caso particolare è rappresentato dai propellenti solidi dei razzi o dagli esplosivi in cui combustibile e comburente sono contenuti nella stessa sostanza.

Per ottenere una combustione, però, non bastano un combustibile ed un comburente, ma sono necessarie anche altre condizioni.

Una miscela gassosa formata da un combustibile e da un comburente brucerà una volta innescata se e solo se la concentrazione di combustibile nella miscela si trova all'interno di un determinato campo definito da un limite inferiore e da un limite superiore di infiammabilità. Di solito questi limiti si esprimono in termini di frazioni volumetriche (vedi il Capitolo 11). Il campo di infiammabilità è funzione della temperatura e della pressione della miscela.

L'innescò della combustione avviene quando si raggiunge una certa temperatura o quando viene fornita una certa energia.

Si definisce **temperatura di accensione o autoignizione** quella temperatura alla quale una miscela gassosa di combustibile e comburente comincia a bruciare senza bisogno di innescò. Questa temperatura non è una proprietà termofisica della miscela in quanto dipende anche dal sistema in cui avviene la combustione.

Se si considera la combustione che avviene tra un combustibile liquido e un comburente gassoso il meccanismo è più complicato. La combustione avviene sempre in fase gassosa tra il comburente e i vapori del combustibile. Si definisce, quindi, **temperatura di infiammabilità o di flash point** la temperatura alla quale il combustibile produce una quantità di vapori tale da raggiungere il limite inferiore di infiammabilità.

La temperatura di infiammabilità è funzione della pressione del sistema, anche se in letteratura usualmente è definita per la pressione di 1 bar.

Un fenomeno simile avviene anche nella combustione di combustibili solidi. Per questi combustibili è, peraltro, possibile anche la combustione tra il comburente e il combustibile in fase solida; tale fenomeno avviene sulla superficie del combustibile. È ciò che accade quando si forma la brace (combustione senza formazione di fiamma).

La combustione può innescarsi anche quando la miscela, pur non raggiungendo la temperatura di auto ignizione si trova all'interno del campo di infiammabilità e viene fornita una certa quantità di energia. Un esempio di tale innescò è rappresentato dai motori ad accensione comandata (motori a benzina), dove l'energia necessaria all'innescò della combustione è fornita dallo scoccare della scintilla nelle candele. L'energia minima di innescò dipende sia dalla miscela, sia dalle condizioni termodinamiche del sistema (pressione e temperatura). All'aumentare della pressione e della temperatura diminuisce l'energia d'innescò.

Per un'analisi approfondita della combustione sarebbe necessario analizzare da un punto di vista fluidodinamico le fiamme che si generano.

Purtroppo questo esula dalle finalità del corso; ci limiteremo a catalogarle.

Le fiamme si possono dividere in

- Fiamme premiscelate
- Fiamme non premiscelate

A loro volta, sia le fiamme premiscelate, sia le fiamme non premiscelate, possono essere catalogate in funzione del tipo di moto; possono essere:

- laminari
- turbolente

Vediamo alcuni esempi.

Le fiamme premiscelate turbolente sono quelle che si generano, per esempio, nelle camere di combustione dei motori a combustione interna ad accensione comandata.

Le fiamme premiscelate laminari sono quelle presenti nei Bunsen o nei fornelli da cucina.

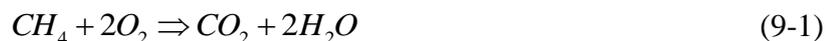
Fiamme non premiscelate turbolente sono quelle rilevabili nei bruciatori a polverino di carbone, nelle camere di combustione delle turbine aeronautiche, nei motori Diesel, nelle camere di combustione dei razzi a propellente liquido.

Esempi, invece, di fiamme non premiscelate laminari sono rappresentati dalla combustione del legno o dalla fiamma di una candela.

9.2 **Chimica della combustione**

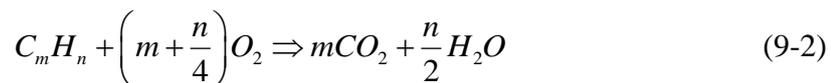
Partiamo da un caso particolare e semplice, la combustione del metano; poi cercheremo di generalizzare il problema.

Se utilizziamo ossigeno puro la reazione chimica è rappresentata dalla formula:

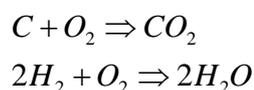


La (9-1) è espressa in termini molari, cioè 1 mole di metano si combina con 2 moli di ossigeno formando 1 mole di anidride carbonica più 1 mole di acqua. Ragionare in termini molari significa ragionare in termini volumetrici.

In generale la reazione di un idrocarburo con formula generale C_mH_n (per esempio un kerosene per impiego aeronautico C_8H_{18}) con l'ossigeno ha la seguente formula



È sempre possibile scomporre le equazioni viste in una serie di reazioni elementari la cui somma dà lo stesso risultato. Per esempio la (9-1) può essere scomposta nelle reazioni:



Tenendo conto che un carburante è spesso costituito, oltre che da carbonio ed idrogeno, anche da zolfo, è possibile considerare la seguente serie di reazioni:



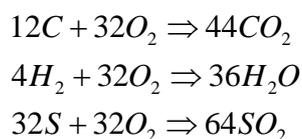
In realtà le reazioni che portano alle (9-3) sono molto più complesse, comprendendo una serie di stati intermedi. Per lo scopo di queste note ci accontenteremo di considerare solo le condizioni finali.

Poiché nella tecnica si considerano solitamente sistemi aperti risulterebbe più comodo ragionare in termini massici.

Ricordando che:

- 1 kmole di C ha una massa di 12 kg;
- 1 kmole di O₂ ha una massa 32 kg;
- 1 kmole di S ha una massa 32 kg;
- 1 kmole di H₂ ha una massa 2 kg

Le reazioni rappresentate dalla (9-3) si trasformano ragionando in termini di massa e non di moli nelle:



Che semplificate danno:



Se si definiscono con [C], [H], [S] le percentuali in massa di carbonio, idrogeno e zolfo presenti nel combustibile si ricava che per bruciare 1 kg di combustibile è necessaria una massa di ossigeno in condizioni stechiometriche pari a:

$$m_{O_2,s}^* = 2,67[C] + 8[H] + [S] \quad (9-5)$$

Dove:

$m_{O_2,s}^*$ è il rapporto stechiometrico ossigeno combustibile espresso in $\left[\frac{kg_{oss}}{kg_{comb}} \right]$

Se poi si considera che in alcuni combustibili, come gli alcoli, è presente anche ossigeno legato agli altri componenti la (9-5) si modifica nella:

$$m_{O_2,s}^* = 2,67[C] + 8[H] + [S] - [O] \quad (9-6)$$

Nella maggior parte dei casi pratici, però, si utilizza come comburente l'aria e non l'ossigeno puro. Come vedremo meglio nel Capitolo 11 l'aria è composta da ossigeno, azoto e una piccola percentuale di altri gas che si possono ritenere inerti.

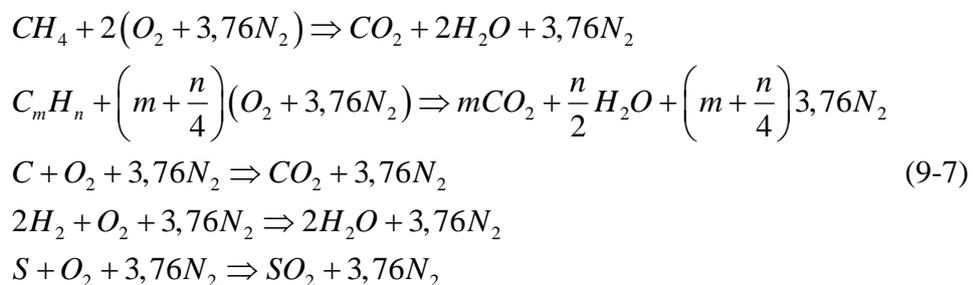
Le percentuali di ossigeno ed azoto (nell'azoto sono stati compresi anche gli altri gas) sono:

In volume: 21% Ossigeno 79% azoto.
 In massa: 23% Ossigeno 77% azoto.

Quindi per ottenere 1 mole di ossigeno si devono utilizzare $1/0,21=4,76$ moli di aria e considerare tra i reagenti anche 3,76 moli di azoto (4,76 moli d'aria - 1 mole di ossigeno).

In prima approssimazione possiamo ritenere che l'azoto non reagisca con l'ossigeno e, pertanto tra i prodotti della combustione ritroveremo 3,76 moli di azoto. In realtà ciò non è vero; ad alta temperatura l'azoto tende a formare vari tipi di ossidi la cui importanza è più legata a fattori ambientali che energetici.

Le reazioni che abbiamo visto fin'ora si trasformano nelle:



La massa relativa di aria stechiometrica è uguale a:

$$m_{a,s}^* = \frac{1}{0,23} m_{O_2,s}^* = 11,5[C] + 34,5[H] + 4,32[S] - 4,32[O] \left[\frac{kg_a}{kg_{comb}} \right] \tag{9-8}$$

Un altro dato importante da calcolare è la portata massica dei fumi prodotta, poiché noto questo valore è possibile dimensionare, per esempio, il camino di una caldaia, o lo scarico di un motore a combustione interna, o il cono di scarico (effusore) di un turbogetto.

Per l'equazione di continuità la massa dei fumi è uguale a quella dell'aria più la massa del combustibile meno l'eventuale massa di cenere prodotta.

Esprimendo la massa dei fumi in termini specifici si ottiene:

$$m_{f,s}^* = m_{a,s}^* + 1 - [ceneri] \left[\frac{kg_f}{kg_{comb}} \right] \tag{9-10}$$

Il problema principale in una combustione è quello di assicurare l'ossidazione completa del combustibile.

In linea teorica l'ossidazione completa viene assicurata utilizzando la quantità stechiometrica di ossigeno o di aria. In pratica, poiché i tempi di reazione sono finiti, non si riesce ad ottenere una reazione completa. Per ovviare a questo problema si utilizza una quantità d'aria superiore a quella stechiometrica.

Si definisce coefficiente di eccesso d'aria, ϵ , la grandezza:

$$\varepsilon = \frac{m_a^* - m_{a,s}^*}{m_{a,s}^*} \quad (9-11)$$

dove:

m_a^* è la massa specifica d'aria effettivamente impiegata

Come ordine di grandezza si può assumere che i valori di eccesso d'aria valgano:

- $\varepsilon = 30 \%$ per i combustibili solidi
- $\varepsilon = 20 \%$ per i combustibili liquidi
- $\varepsilon = 10 \%$ per i combustibili gassosi

anche se si può arrivare ad eccessi d'aria del ordine del 100%, per esempio nel caso di carbone bruciato su griglia e caricato a mano.

La massa d'aria effettiva vale:

$$m_a^* = (1 + \varepsilon)(11,5[C] + 34,5[H] + 4,32[S] - 4,32[O]) \quad (9-12)$$

e la massa specifica dei fumi è uguale a:

$$m_f^* = m_a^* + 1 - [ceneri] \quad (9-13)$$

È evidente che dal punto di vista energetico conviene ridurre al minimo indispensabile l'eccesso d'aria in quanto, aumentando la massa dei fumi scaricati in atmosfera, si aumenta anche l'energia dispersa nell'ambiente.

Vi sono, però, dei casi particolari. Ad esempio nelle turbine a gas si tende ad utilizzare degli eccessi d'aria molto alti, dell'ordine del 300 – 400%, al fine di ridurre la temperatura di ingresso turbina per problemi legati alla resistenza a caldo delle palettature. Nei turboreattori si può eventualmente utilizzare l'eccesso d'aria per ottenere una post combustione nel cono di scarico al fine di aumentare la spinta, anche se ciò comporta un aumento del consumo specifico.

9.3 **Bilancio energetico della combustione**

Consideriamo un sistema aperto, come rappresentato in Figura 9-1, che schematizza un generico generatore di calore.

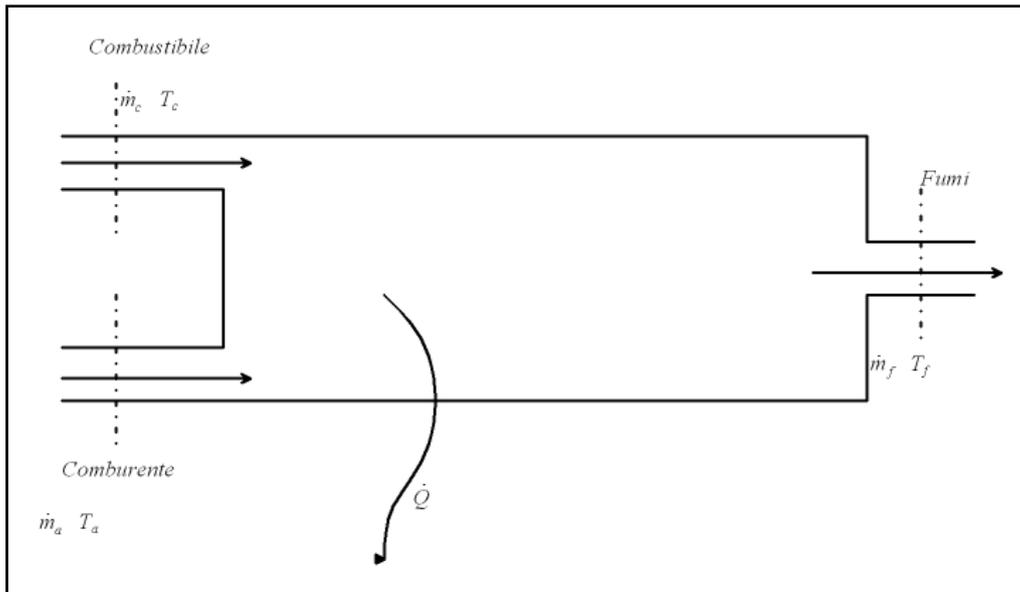


Figura 9-1: schematizzazione di un generatore di calore

Consideriamo positive le grandezze entranti e negative quelle uscenti.

Se il sistema di Figura 9-1 modella un generatore di calore, \dot{Q} rappresenta il calore con cui si riscalda una portata d'acqua, d'aria, di olio diatermico che si utilizzerà per qualche scopo tecnologico (per esempio un impianto di riscaldamento). In \dot{Q} è compreso anche il calore disperso verso l'ambiente tramite il mantello del generatore.

Se, invece, il sistema schematizza una camera di combustione \dot{Q} rappresenta il calore disperso verso l'esterno; in prima approssimazione si potrebbe ritenerlo nullo.

Supporremo, inoltre:

- combustibile, comburente e fumi in fase gassosa.
- comportamento di gas ideale e, quindi, dipendenza dell'entalpia dalla sola temperatura.
- ossidazione completa.
- mancanza di ceneri.
- variazione nulla di energia cinetica e potenziale tra ingresso e uscita.

Queste ipotesi non sono particolarmente restrittive in quanto si è visto nel Capitolo 6 che anche per i liquidi e per i solidi si può ritenere che l'entalpia dipenda solo dalla temperatura in un campo molto vasto di pressioni. Questo fatto rende estensibili le osservazioni che faremo anche alla combustione di combustibili solidi e liquidi.

Sotto queste ipotesi si possono scrivere i seguenti bilanci di massa ed energia:

$$\dot{m}_f = \dot{m}_a + \dot{m}_c \quad (9-14)$$

$$\dot{m}_a h_a(t_a) + \dot{m}_c h_c(t_c) = \dot{Q} + \dot{m}_f h_f(t_f) \quad (9-15)$$

Da cui si ricava che il calore per unità di massa del combustibile è uguale a:

$$q = h_c(t_c) + (1 + \varepsilon) m_{a,s}^* h_a(t_a) - m_f^* h_f(t_f) \quad (9-16)$$

Consideriamo, ora, un caso particolare. Supponiamo che il comburente, il combustibile e i fumi abbiano la stessa temperatura t_0 .

$$t_a = t_c = t_f = t_0$$

Sotto queste ipotesi il calore scambiato dal sistema vale:

$$q^0 = h_c(t_0) + (1 + \varepsilon)m_{a,s}^*h_a(t_0) - m_f^*h_f(t_0) \quad (9-17)$$

L'entalpia totale dei fumi è uguale alla somma dell'entalpia totale dei fumi in condizioni stechiometriche più l'entalpia totale dell'aria che non ha reagito con il combustibile.

La massa di quest'aria è uguale per la (9-11) a $\varepsilon m_{a,s}^*$.

Si può, quindi, scrivere che:

$$m_f^*h_f(t_0) = m_{f,s}^*[h_f(t_0)]_s + \varepsilon m_{a,s}^*h_a(t_0) \quad (9-18)$$

Sostituendo la (9-18) nella (9-17) si ottiene:

$$q^0 = h_c(t_0) + m_{a,s}^*h_a(t_0) - m_{f,s}^*[h_f(t_0)]_s \quad (9-19)$$

Analizzando la (9-19) si vede che il calore prodotto è indipendente dall'eccesso d'aria.

Con un ragionamento analogo si potrebbe dimostrare che questo calore non dipende neppure dal comburente nel senso che posso utilizzare ossigeno puro o aria ed ottengo lo stesso risultato.

Si vede, quindi, che q^0 è una proprietà del combustibile e non dell'apparecchiatura in cui avviene la combustione. Viene chiamato potere calorifico H .

È definito come la quantità di calore estraibile dalla combustione completa di 1 kg di combustibile all'interno di un sistema aperto qualora i fumi siano raffreddati fino alla temperatura iniziale dei reagenti.

Per avere una definizione univoca del potere calorifico bisogna:

- definire la temperatura di riferimento; di solito si considerano 0 o 15 o 25 °C
- definire lo stato iniziale del combustibile
- dichiarare lo stato dell'acqua che si ottiene nella reazione

L'ultimo punto è molto importante poiché influenza significativamente il valore del potere calorifico.

Se l'acqua prodotta nella reazione si trova alla fine del processo allo stato liquido deve aver ceduto ai fumi il suo calore latente di condensazione e, pertanto, questi avranno un contenuto entalpico maggiore di quello che avrebbero se l'acqua fosse rimasta allo stato di vapore in miscela con i fumi.

Nel primo caso si parlerà di **Potere calorifico superiore, H_s** , nel secondo caso di **Potere calorifico inferiore, H_i** .

I due poteri calorifici sono legati dalla relazione

$$H_s = H_i + m_{H_2O}^*r_0 \quad (9-20)$$

Dove:

r_0 è il calore latente di evaporazione; $r_{0,15^\circ C} = 2465 \frac{kJ}{kg}$ $r_{0,25^\circ C} = 2442 \frac{kJ}{kg}$

Di solito ci si riferisce al Potere calorifico inferiore in quanto si cerca di evitare la condensazione dell'acqua nei condotti di scarico, soprattutto se nel combustibile è presente una piccola percentuale

di zolfo che può generare in presenza di acqua condensata acido solforico, particolarmente aggressivo nei confronti dei materiali metallici.

Un caso particolare, invece, è quello delle caldaie a condensazione, ormai obbligatorie nei nuovi impianti di riscaldamento. Queste caldaie sono progettate in modo che l'acqua che ritorna in caldaia scorra in uno scambiatore di calore in controcorrente ai fumi di scarico facendo condensare l'acqua presente in essi e recuperando, così, energia.

Per i combustibili gassosi è prassi comune esprimere il potere calorifico in $\frac{kJ}{Nm^3}$. Il normal metro cubo rappresenta il volume occupato dal gas alle condizioni di $p=1,013 \text{ bar}$ e $t=0^\circ C$.

Ritorniamo, ora, al problema iniziale rappresentato in Figura 9-1 e calcoliamo il calore prodotto da una combustione generica, sempre considerando le ipotesi iniziali.

Se sottraiamo dalla (9-16) la (9-17), tenendo conto che q^0 è stato chiamato potere calorifico, H , si ottiene:

$$q = H + [h_c(t_c) - h_c(t_0)] + m_a^* [h_a(t_a) - h_a(t_0)] - m_f^* [h_f(t_f) - h_f(t_0)] \quad (9-21)$$

Poiché una delle ipotesi di partenza è quella di gas ideale si può scrivere che:

$$q = H + c_{p,c} \Big|_{t_0}^{t_c} (t_c - t_0) + m_a^* c_{p,a} \Big|_{t_0}^{t_a} (t_a - t_0) - m_f^* c_{p,f} \Big|_{t_0}^{t_f} (t_f - t_0) \quad (9-22)$$

dove:

$c_p \Big|_{t_0}^t$ è il valor medio del calore specifico a pressione costante nel campo di temperatura considerato; si trova tabellato in letteratura

9.4 **Temperatura teorica di fiamma**

Si definisce temperatura adiabatica di fiamma o temperatura di combustione adiabatica la temperatura che i fumi raggiungerebbero in una combustione senza scambio termico con l'esterno e senza dissociazione dei prodotti della combustione.

La dissociazione è un fenomeno che avviene soprattutto ad alta temperatura (oltre i 1800- 1900 °C). La CO_2 tende a formare CO ed ossigeno mentre l'acqua tende a scomporsi di nuovo in idrogeno ed ossigeno. Poiché queste reazioni sono endotermiche riducono la temperatura finale dei fumi.

La dissociazione viene misurata tramite il grado di dissociazione, α , dato dal rapporto tra il numero di moli dissociate e il numero totale di moli dei fumi.

α tende ad aumentare con l'aumento di temperatura e la diminuzione della pressione.

Per calcolare la temperatura teorica di fiamma si utilizza la (9-22) dove si pone $q = 0$ e $t_c = t_0$. Per cui:

$$H + m_a^* c_{p,a} \Big|_{t_0}^{t_a} (t_a - t_0) = m_f^* c_{p,f} \Big|_{t_0}^{t_{ad}} (t_{ad} - t_0) \quad (9-23)$$

La temperatura adiabatica di fiamma è uguale a:

$$t_{ad} = t_0 + \frac{H + m_a^* c_{p,a} \Big|_{t_0}^{t_a} (t_a - t_0)}{m_f^* c_{p,f} \Big|_{t_0}^{t_f}} \quad (9-24)$$

La (9-24) deve essere risolta in modo iterativo poiché, non conoscendo t_{ad} , non si conosce neppure il calore specifico medio dei fumi.

9.5 Rendimento di un generatore di calore

In Figura 9-2 è rappresentato lo schema di un generatore di calore.

Nel bruciatore arrivano la portata di combustibile \dot{m}_c e di aria \dot{m}_a . L'aria può anche venir preriscaldata al fine di recuperare parte dell'energia dispersa in atmosfera dai fumi (vedi Figura 9-2 b).

La temperatura del combustibile è in generale uguale alla temperatura ambiente t_0 .

La temperatura dell'aria sarà uguale a quella ambiente se non vi è preriscaldamento; dipenderà, invece, dalle dimensioni del preriscaldatore e dal tipo di combustibile nel secondo caso.

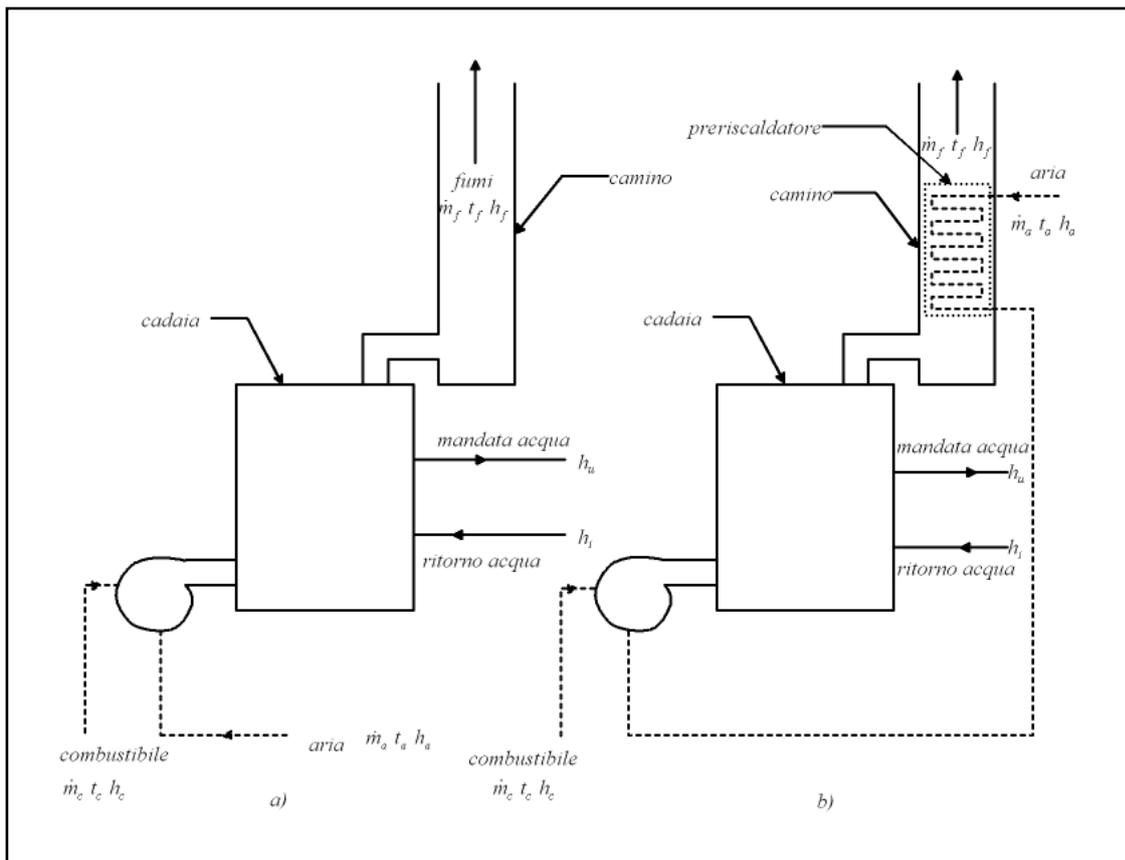


Figura 9-2: Schematizzazione di una caldaia; a) senza preriscaldamento dell'aria b) con preriscaldamento dell'aria

I fumi prodotti dalla combustione servono a riscaldare l'acqua che potrà trovarsi, sia allo stato liquido, sia allo stato vapore a seconda delle esigenze tecnologiche del processo considerato; ad esempio nel caso di un impianto di riscaldamento l'acqua si trova allo stato liquido.

Il rendimento del generatore di calore, η_G , è uguale al rapporto tra la potenza termica fornita all'acqua e la potenza termica fornibile dal combustibile.

Di solito per calcolare la potenza termica fornibile dal combustibile ci si riferisce al Potere Calorifico inferiore, H_i .

$$\eta_G = \frac{\dot{m}_{H_2O}(h_u - h_i)}{\dot{m}_c H_i} \quad (9-25)$$

Un metodo più utile per valutare il rendimento è quello di esprimerlo in funzione delle perdite di energia P_i .

$$\eta_G = 1 - \frac{\sum P_i}{\dot{m}_c H_i} \quad (9-26)$$

Questo metodo permette di analizzare in modo più critico il sistema e di conseguenza di intervenire là dove le perdite sono maggiori.

Le perdite sono:

- Perdite per incombusti, P_{in} : sono dovute al fatto che non tutto il combustibile riesce a bruciare. Il loro valore è usualmente molto piccolo, soprattutto utilizzando bruciatori moderni a metano.
- Perdite attraverso il mantello, P_d : sono dovute alla trasmissione termica verso l'ambiente circostante attraverso l'involucro della caldaia. Vengono riportate nella scheda tecnica della caldaia; altrimenti per i calcoli di prima approssimazione ci si può riferire alla norma UNI 10348, prospetto VI, riportato in Tabella 9-1, dove ϕ_n è la potenza nominale del generatore espressa in W .
- Perdite al camino, P_f : sono le perdite più rilevanti, legate all'entalpia dei fumi emessi in atmosfera

Tipo di generatore	Pd [%]
In ottimo stato ad alto rendimento	$1,72 - 0,44 \log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
In ottimo stato	$3,45 - 0,88 \log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e mediamente isolato	$6,90 - 1,76 \log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e male isolato	$8,63 - 2,20 \log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$
Obsoleto e privo di isolamento	$10,35 - 2,64 \log\left(\frac{\phi_n}{1000}\right)$

Tabella 9-1: perdite al mantello secondo UNI 10348, prosp. VI

Le perdite al camino sono dovute al fatto che, poiché i fumi escono ad una temperatura maggiore di quella ambiente non si può sfruttare completamente il loro contenuto entalpico. Converrebbe raffreddare i fumi il più possibile preriscaldando l'aria comburente. Purtroppo per quanto visto nel

paragrafo 9-3 non è possibile scendere al di sotto di certe temperature onde evitare la formazione di H_2SO_4 .

Nota la temperatura dei fumi si può calcolare la perdita al camino:

$$P_f = \frac{m_f^* c_{p,f} (t_f - t_0)}{H_i} \quad (9-27)$$

Da questa formula si vede che, dove l'impianto di riscaldamento lo consente, conviene utilizzare caldaie a condensazione che hanno temperature dei fumi molto basse.

TABELLA 2.III. - *Potere calorifico di alcuni combustibili.*

<i>Solidi:</i>		Potere calorifico (kcal/kg)
Legno secco		3200 ÷ 4000
Torba secca		3200 ÷ 3800
Ligniti torbose		3000 ÷ 4500
Ligniti picee		5000 ÷ 7000
Litantraci secchi		5500 ÷ 7000
Litantraci grassi		6500 ÷ 8000
Antraciti		7500 ÷ 8000
Coke metallurgico		6600 ÷ 7800
Coke da gas		6800 ÷ 7500
Carbone di legna		7000 ÷ 7500
<i>Liquidi:</i>	Pot. cal. superiore (kcal/kg)	Pot. cal. inferiore (kcal/kg)
Benzina	11.300	10.500
Benzolo	10.000	9.600
Alcool etilico	7.000	6.300
Diesel oil	11.000	10.200
<i>Gassosi:</i>	Pot. cal. superiore (kcal/m ³)	Pot. cal. inferiore (kcal/m ³)
Idrogeno	3.050	2.570
Acetilene	14.000	13.600
Metano	9.500	8.550
Ossido di carbonio	3.100	3.100
Gas luce puro	5.400	4.800
Gas luce diluito	4.100	3.700
Gas d'acqua	2.900	2.600
Gas d'aria	960	950

Energia interna ed entalpia di formazione, potere calorifico dei combustibili

a) Energia interna ed entalpia sensibile e di formazione

L'energia interna e l'entalpia "totali" di una sostanza sono date dalla somma, rispettivamente, dell'energia interna e dell'entalpia sensibile e dell'energia interna e dell'entalpia di formazione:

$$e_0(T) = e(T) + \Delta e_f \quad (1)$$

$$h_0(T) = h(T) + \Delta h_f \quad (2)$$

Alla temperatura di riferimento, $T=0\text{ K}$, l'entalpia e l'energia interna sensibili sono sempre nulle, mentre l'energia interna e l'entalpia di formazione sono nulle solo per le sostanze pure.

b) Dimostrazione dell'eguaglianza dell'energia interna e dell'entalpia di formazione

Si ricordi che il primo principio della termodinamica può essere scritto nelle forme seguenti:

$$de = dq - pdv \quad (3)$$

$$dh = dq + vdp \quad (4)$$

da cui:

$$dh = de + pdv + vdp = de + d(pv) \quad (5)$$

Differenziando le (1), (2) si ottiene:

$$d[e_0(T)] = d[e(T) + \Delta e_f] = d[e(T)] = de \quad (6)$$

$$d[h_0(T)] = d[h(T) + \Delta h_f] = d[h(T)] = dh \quad (7)$$

per cui, sostituendo nella (5) si ottiene:

$$d[h(T) + \Delta h_f] = d[e(T) + \Delta e_f] + d(pv) \quad (8)$$

Integrando la (8) si ha:

$$h(T) + \Delta h_f = e(T) + \Delta e_f + pv \quad (9)$$

ma $pv=RT$, per cui, quando $T=0\text{ K}$, l'equazione (9) ci mostra che:

$$\Delta h_f = \Delta e_f = \Delta H \quad (10)$$

Entalpia ed energia interna di formazione saranno indicate nel seguito con il simbolo comune ΔH .

c) Energie interne ed entalpie dei reagenti e dei prodotti della reazione, potere calorifico

- Combustione adiabatica e isocora

Consideriamo un processo adiabatico e isocoro (reattore isolato e a volume costante come la "bomba di Mahler"). Applicando il primo principio della termodinamica si ha:

$$de = dq - pdv = 0 \quad (11)$$

cioè $e=cost$.

Indicando con m_a la massa del comburente (aria) e con m_c la massa del combustibile si può scrivere:

$$m_a \cdot e_{0a}(T_a) + m_c \cdot e_{0c}(T_c) = (m_a + m_c) \cdot e_{0pdc}(T_{pdc}) \quad (12)$$

dove il pedice pdc indica i prodotti della combustione. L'aria è formata da sostanze pure, per cui $\Delta H_a = 0$. All'inizio della reazione sia $T_a = T_c = T_r$ (temperatura dei reagenti). Dividendo entrambi i membri della (12) per (m_a+m_c) e indicando, rispettivamente, con $f_a = m_a/(m_a + m_c)$ la frazione

dell'aria e con $f_c = m_c / (m_a + m_c) = 1 - f_a$ la frazione del combustibile nella massa totale dei reagenti (pari alla massa dei prodotti della combustione), l'equazione (12) diventa:

$$f_a \cdot e_a(T_r) + (1 - f_a) \cdot [e_c(T_r) + \Delta H_c] = e_{pdc}(T_{pdc}) + \Delta H_{pdc} \quad (13)$$

Con l'equazione (13) si può calcolare la temperatura dei prodotti della combustione T_{pdc} .

Per riportare ora i prodotti della combustione alla temperatura iniziale dei reagenti T_r bisogna raffreddare il reattore. Per il primo principio della termodinamica è $de=dq$ per cui, con riferimento all'unità di massa dei prodotti della combustione, si può scrivere:

$$\Delta q = e_{pdc}(T_{pdc}) + \Delta H_{pdc} - [e_{pdc}(T_r) + \Delta H_{pdc}] = e_{pdc}(T_{pdc}) - e_{pdc}(T_r) = PC \quad (14)$$

dove con PC si è indicato il potere calorifico di f_c kilogrammi di combustibile. Il potere calorifico dell'unità di massa di combustibile è dunque $H=PC/f_c$, ed è negativo perché ottenuto sottraendo calore al reattore. In fig.1 è riportata la rappresentazione grafica del processo.

- Combustione adiabatica e isobara

Consideriamo un processo adiabatico e isobaro (reattore isolato e dilatabile per mantenere la pressione costante). Applicando il primo principio della termodinamica si ha:

$$dh = dq - vdp = 0 \quad (15)$$

cioè $h=cost$.

Con la simbologia introdotta in precedenza si può scrivere:

$$m_a \cdot h_{0a}(T_a) + m_c \cdot h_{0c}(T_c) = (m_a + m_c) \cdot h_{0pdc}(T_{pdc}) \quad (16)$$

e ancora:

$$f_a \cdot h_a(T_r) + (1 - f_a) \cdot [h_c(T_r) + \Delta H_c] = h_{pdc}(T_{pdc}) + \Delta H_{pdc} \quad (17)$$

Come prima, con l'equazione (17) si può calcolare la temperatura dei prodotti della combustione T_{pdc} . Riportando ora i prodotti della combustione alla temperatura T_r mediante raffreddamento isobaro del reattore (con diminuzione del volume) si ha:

$$\Delta q = h_{pdc}(T_{pdc}) + \Delta H_{pdc} - [h_{pdc}(T_r) + \Delta H_{pdc}] = h_{pdc}(T_{pdc}) - h_{pdc}(T_r) = PC \quad (14)$$

e infine, come prima, $H=PC/f_c$.

Graficamente si ha una rappresentazione simile a quella della fig.1, ma nel diagramma h/T anziché in quello e/T , riportata in fig.2.

- Confronto dei due processi di combustione

I valori del potere calorifico H ottenuti con il procedimento $e=cost$ e oppure con il procedimento $h=cost$ sono diversi tra di loro, ma la differenza è piccola ($\leq 1\%$, quindi trascurabile). La fig.3 da una giustificazione grafica di questa affermazione: rappresentando in uno stesso diagramma i due diversi processi per l'ottenimento del potere calorifico si ottengono PC_e con $e=cost$ e PC_h con $h=cost$; i due valori differiscono solo per la diversa lunghezza dei segmenti $R_{a+c} \cdot T_r$ e $R_{pdc} \cdot T_r$, cioè per i diversi valori assunti dalle costanti R nelle due miscele gassose, e tale diversità è, appunto, piccola.

Resta comunque il fatto che il potere calorifico è funzione della temperatura T_r . In particolare, a seconda che essa sia superiore o inferiore alla temperatura di condensazione dell'acqua nelle condizioni di prova, si ottiene il potere calorifico inferiore o superiore.

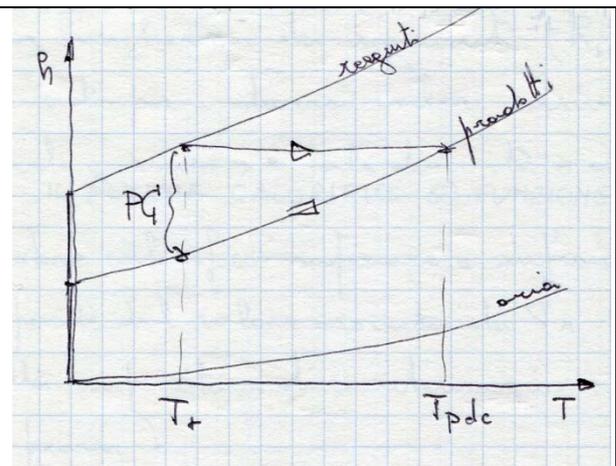
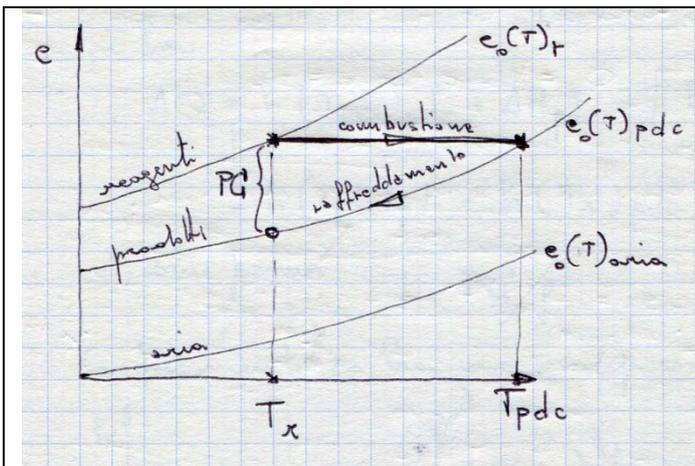


Fig. 1 - combustione a energia interna costante

Fig. 2 - combustione a entalpia costante

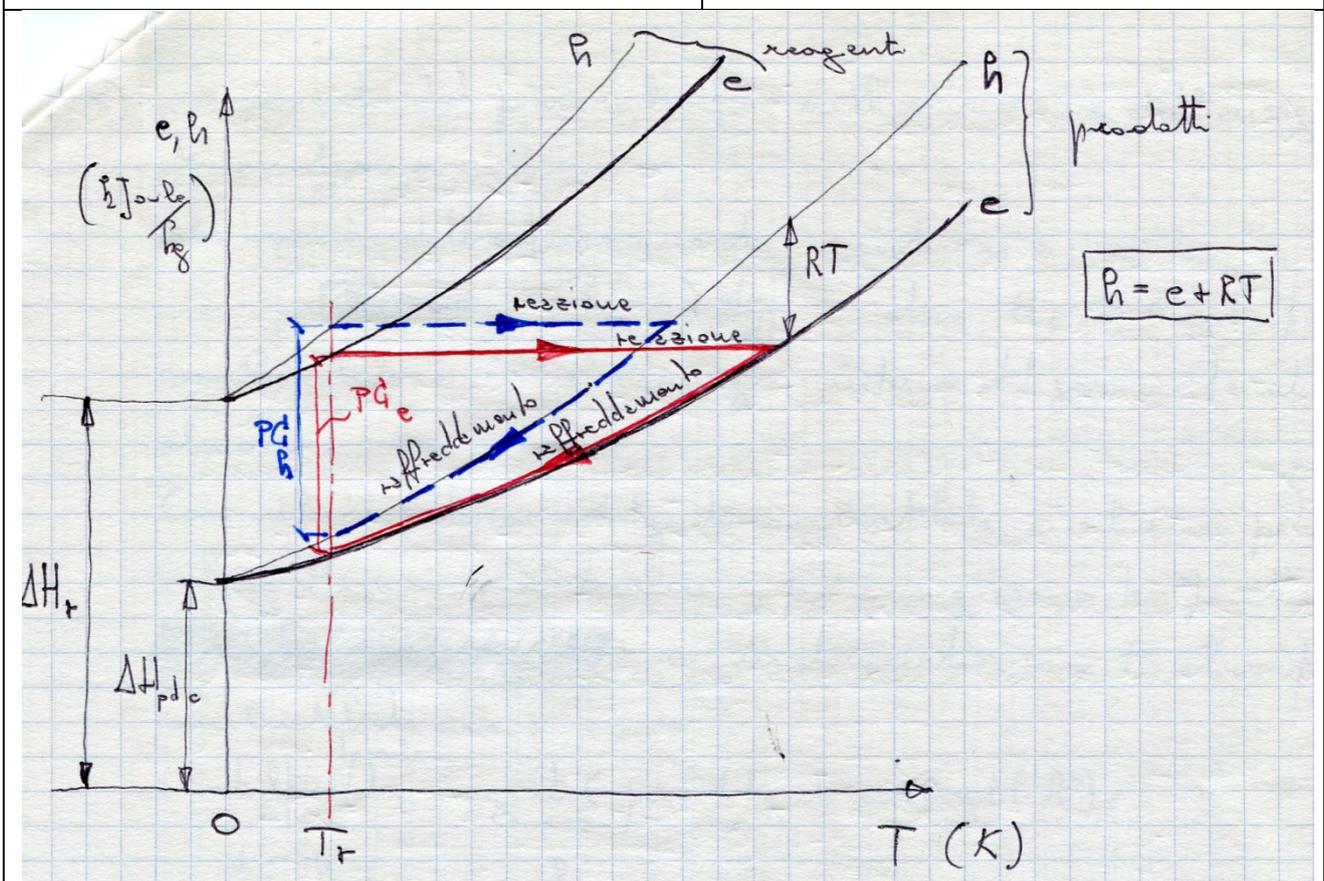


Fig. 3 - confronto della combustione a energia interna costante e a entalpia costante

Le emissioni inquinanti in atmosfera da combustione di idrocarburi

Le emissioni inquinanti in atmosfera dovute all'utilizzo di combustibili composti principalmente da idrocarburi, e soggette a limiti di legge, sono:

- monossido di carbonio: CO
- idrocarburi incombusti: HC
- ossidi di azoto: NO_x (NO + NO₂)
- ossidi di zolfo: SO_x (SO₂ + SO₃)
- particolato solido (in particolare la frazione PM10)

L'anidride carbonica CO₂, derivante dalla ossidazione completa del carbonio, non è tossica né inquinante in senso stretto, ma è la causa principale dell'effetto serra.

Si riportano sinteticamente di seguito le cause di formazione, i livelli di concentrazione nei fumi e gli effetti sulla salute e sull'ambiente delle sostanze inquinanti elencate.

Monossido di carbonio CO

- Formazione: per combustione incompleta, dovuta a carenza, anche locale, di ossigeno (è questa la causa predominante), o anche per mancato raggiungimento delle condizioni di equilibrio in processi regolati dalla cinetica chimica (quindi relativamente lenti, come nel caso di combustioni con forti eccessi d'aria), o per dissociazione ad alta temperatura della CO₂.
- Concentrazione nei prodotti della combustione (*): da 0 a qualche punto % in volume. Le massime concentrazioni si rilevano nei motori alternativi a ciclo Otto nel funzionamento al minimo, naturalmente a monte degli eventuali dispositivi di abbattimento (marmitta catalitica).
- Effetti: il monossido di carbonio ha un'elevata affinità per l'emoglobina del sangue, maggiore di quella dell'ossigeno. L'inspirazione di CO porta pertanto alla formazione di carbossiemoglobina (COH_b) che, immessa nel sistema circolatorio, provoca la mancata ossigenazione delle cellule da parte del sangue (asfissia cellulare), che può portare rapidamente alla morte. La pericolosità del monossido di carbonio è acuita dal fatto che si tratta di un gas inodore e incolore.

Idrocarburi incombusti HC

- Formazione: per combustione incompleta, dovuta a carenza, anche locale, di ossigeno.
- Concentrazione nei prodotti della combustione (*): da 0 a migliaia di ppm_v. Le massime concentrazioni si rilevano nei motori alternativi, in particolare a ciclo Otto, naturalmente a monte degli eventuali dispositivi di abbattimento (marmitta catalitica).
- Effetti: sono, in diversa misura, dannosi per la salute, alcuni sono fortemente cancerogeni, come gli idrocarburi policiclici aromatici.

Ossidi di azoto NO_x

- Formazione: l'ossidazione dell'azoto è determinata dalla cinetica chimica e diventa rilevante alle alte temperature (indicativamente sopra i 1800 K), tipiche delle buone combustioni (si deve considerare non la temperatura istantanea media del reattore ma i valori locali di picco: questa è la causa predominante); sono detti NO_x "termici"). Altre cause di formazione sono dovute all'interazione tra ossigeno, azoto e radicali carboniosi sul fronte di fiamma ("prompt" NO_x) e all'azoto eventualmente presente nel combustibile ("fuel" NO_x).
- Concentrazione nei prodotti della combustione (*): da anche meno di 10 ppm_v, nel caso delle turbine a gas più moderne, a centinaia di ppm_v nelle camere di combustione generiche con combustione stazionaria a anche qualche migliaio di ppm_v nei motori alternativi a combustione

interna, a monte degli eventuali dispositivi di abbattimento (marmitta catalitica nei motori a ciclo Otto e SCR nei motori a ciclo Diesel).

- Effetti: irritazione delle vie respiratorie, formazione di acido nitrico HNO_3 in presenza di acqua, piogge acide, corresponsabili formazione smog.

Ossidi di zolfo SO_x

- Formazione: presenza di zolfo nel combustibile, che si ossida a SO_2 . Una parte si ossida a SO_3 .
- Concentrazione nei prodotti della combustione (*): dipende dalla concentrazione nel combustibile.
- Effetti: irritazione delle vie respiratorie, formazione di acido solforico H_2SO_4 da SO_3 in presenza di acqua, piogge acide, corresponsabili formazione smog.

Particolato solido

- Formazione: si produce soprattutto con la combustione di liquidi e solidi, nelle zone a più alta concentrazione di combustibile. Può avere composizione chimica molto variabile, ma sempre ad alto contenuto di carbonio.
- Concentrazione nei prodotti della combustione: da 0 ad alcuni mg/km per i motori degli autoveicoli.
- Effetti: le particelle in sospensione nei gas di scarico hanno un diverso livello di pericolosità per la salute umana in relazione al loro diametro medio, d:
 - $d > 10 \text{ nm}$: particelle filtrate dall'apparato respiratorio;
 - $0.5 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$: particelle con velocità di sedimentazione tale da favorire la loro deposizione sulle pareti degli alveoli polmonari;
 - $d < 0.5 \text{ nm}$: particelle che possono diffondere attraverso le pareti alveolari ed essere rimosse dai polmoni.

Con riferimento ai danni diretti sull'apparato respiratorio (infiammazione degli alveoli, distruzione della componente elastica del tessuto alveolare, enfisema polmonare, insufficienza respiratoria), le particelle più pericolose per la salute umana sono quelle con diametri compresi fra 0.5 e 10 nm (frazione respirabile, PM10). Tuttavia, si imputano al particolato anche gravi danni sistemici, associati alla mutagenicità dei composti organici adsorbiti sulla superficie delle particelle, soprattutto i policiclici aromatici (il benzopirene e i suoi derivati vengono indicati fra i principali agenti cancerogeni).

(*). Nelle misure di concentrazione di una sostanza nei prodotti della combustione bisogna fare attenzione ai seguenti aspetti:

- bisogna indicare se la misura è fatta su campione secco (con eliminazione di tutto il vapore d'acqua derivante dall'ossidazione dell'idrogeno) oppure umido (in presenza del 100% del vapore d'acqua derivante dalla ossidazione dell'idrogeno), associando al dato anche la composizione elementare del combustibile;
- ai fini di confrontare le emissioni prodotte in diverse condizioni di funzionamento, oppure da macchine di diverso tipo (ad esempio confrontare le emissioni di un motore a ciclo Otto, a combustione stechiometrica, con quelle di una turbina a gas con eccessi d'aria anche del 400%), le concentrazioni vanno riferite a valori prefissati dell'eccesso d'aria. Le norme fanno riferimento solitamente a un contenuto di ossigeno nei prodotti della combustione del 15%, e forniscono le formule di correzione del dato sperimentale ottenuto con contenuti di ossigeno diversi, basati sulle usuali procedure di calcolo stechiometrico.

