

Capitolo Quinto

GENERALITA' SUI COMBUSTIBILI E CALCOLI SULLA COMBUSTIONE

Si indicano con il nome di combustibili tutte le sostanze che in opportune condizioni sono capaci di combinarsi con un comburente sviluppando notevole quantità di calore. Le reazioni di combustione sono sempre reazioni di ossidazione, dove il combustibile rappresenta la sostanza ossidabile e il comburente (generalmente ossigeno) la sostanza ossidante.

Non tutte le sostanze classificabili come combustibili da un punto di vista chimico possono essere però ritenute tali da un punto di vista industriale, la loro utilizzazione risultando condizionata ad alcuni requisiti limitativi, quali il costo relativamente basso, la facilità di estrazione o preparazione, l'elevata velocità di combustione, il fatto di non dare origine a sostanze velenose.

Così ad esempio la grafite e il diamante, pur sviluppando praticamente la stessa quantità di calore prodotta da un uguale peso di carbone, non possono essere certo considerati combustibili industriali, dato l'alto costo e la notevole difficoltà di combustione. Analogamente lo zolfo, benché bruci con facilità sviluppando una notevole quantità di calore, non può essere considerato un combustibile industriale, poiché ossidandosi dà origine ad anidride solforosa ed anidride solforica, prodotti entrambi velenosi.

Fra i dati che maggiormente interessano per la valutazione e l'utilizzazione di un combustibile sono il potere calorifico, il quantitativo di aria necessario alla combustione, il volume e la composizione dei fumi, la temperatura teorica di combustione, i limiti di infiammabilità.

Potere calorifico.

Si definisce potere calorifico di un combustibile la quantità di calore sviluppata nel corso della combustione completa dell'unità di massa nel caso dei solidi e dei liquidi, dell'unità di volume in condizioni normali nel caso dei gas.

Per combustione completa si intende quella nel corso della quale tutto il carbonio, sotto qualunque forma si trovasse nel combustibile originale, viene trasformato in CO_2 , tutto l'idrogeno in H_2O , tutto lo zolfo combustibile in SO_2 e tutto l'azoto in azoto elementare N_2 .

Il potere calorifico viene espresso in kcal/kg nel caso dei combustibili solidi e liquidi, in kcal/Nm³ (*) nel caso dei combustibili gassosi.

Si devono distinguere due poteri calorifici: *superiore e inferiore*. Si ha il potere calorifico superiore quando l'acqua presente al termine della combustione (somma di quella già eventualmente presente nel combustibile più quella prodotta nella combustione stessa) si trova allo stato liquido; si ha il potere calorifico inferiore quando l'acqua si trova allo stato gassoso. Questo è il caso più comune, quindi ai fini pratici interessa maggiormente la conoscenza del potere calorifico inferiore.

La differenza fra i due poteri calorifici è evidentemente uguale al calore di vaporizzazione dell'acqua prodotta o comunque presente nei prodotti di combustione. Per passare dall'uno all'altro si può fare uso della relazione

$$Q_S = Q_i + n \cdot 600$$

dove Q_S e Q_i sono i poteri calorifici superiore ed inferiore, n la quantità, espressa in kilogrammi, di acqua presente tra i prodotti di combustione di una quantità di combustibile uguale a quella cui è riferito il potere calorifico e 600 il numero di kcal necessarie per vaporizzare 1 kg di acqua (**).

(*) Per indicare il normalmetro cubo, cioè la quantità di gas che in condizioni normali (0 °C e 1 atmosfera) occuperebbe il volume di 1 m³, si usa talvolta, in luogo del simbolo Nm³, più diffuso e che sarà anche da noi abitualmente impiegato, il simbolo m³_n, il quale ha il vantaggio di evitare la lettera enne maiuscola, che potrebbe essere confusa con il simbolo del newton.

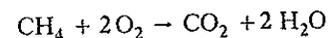
È da notare che il termine normalmetro cubo, e i relativi simboli, sono condannati dalla normativa riferentisi all'uso del sistema SI; il loro impiego è però praticamente indispensabile nell'uso pratico.

(**) Nelle reazioni di combustione che sono accompagnate da variazioni nel numero di molecole gassose la quantità di calore sviluppata quando la reazione avviene a pressione costante è differente da quella sviluppata a volume costante ($\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$). In questi casi si dovrebbe di conseguenza anche distinguere un potere calorifico a pressione costante e un potere calorifico a volume costante. La differenza è però in genere così piccola da poter essere in prima approssimazione trascurata. Quando non si specifichi meglio si deve comunque intendere che i valori forniti si riferiscono a una combustione a pressione costante, anche se, come si vedrà più avanti, per i combustibili solidi e liquidi la determinazione sperimentale del potere calorifico viene eseguita con apparecchi che operano a volume costante.

Poiché il ΔH delle reazioni chimiche varia leggermente al variare della temperatura si dovrebbe analogamente definire un diverso potere calorifico per ogni temperatura. Anche in questo caso la variazione è di solito così piccola da poter essere trascurata ai fini pratici. I valori comunemente indicati per i poteri calorifici si riferiscono in ogni modo a reazioni che avvengono a temperatura ambiente o, il che è lo stesso, partendo con combustibile e comburente a temperatura ambiente e riportando alla stessa temperatura i prodotti di combustione.

Vediamo di chiarire il concetto di potere calorifico superiore ed inferiore con alcuni esempi.

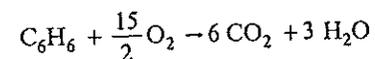
Si abbia del metano CH_4 puro e perfettamente secco. Il potere calorifico superiore del metano (sostanza gassosa) vale 9.500 kcal/Nm³. Consideriamo la reazione di combustione completa



Da essa vediamo che una mole di metano dà origine a due moli di acqua o, il che è lo stesso, che una kilomole di metano dà origine a due kilomoli di acqua (*). Il peso molecolare dell'acqua è 18, dunque 22,4 m³ di metano, misurati in condizioni normali, danno origine a 36 kg di acqua; 1 m³ a $36/22,4 = 1,61$ kg. Il potere calorifico inferiore del metano è così uguale a

$$Q_i = Q_S - n \cdot 600 = 9.500 - 1,61 \cdot 600 = 8.534 \text{ kcal/Nm}^3.$$

Consideriamo ora un combustibile liquido, per esempio il benzene C_6H_6 , il cui potere calorifico superiore vale 9980 kcal/kg. La reazione di combustione completa è la seguente



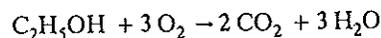
Da una kilomole di benzene (78 kg) si ottengono $3 \cdot 18 = 54$ kg di acqua; da 1 kg di benzene 0,69 kg di H_2O . Il potere calorifico inferiore del benzene risulta dunque

$$Q_i = 9980 - 0,69 \cdot 600 = 9.566 \text{ kcal/kg}$$

Negli esempi visti finora avevamo a che fare con combustibili anidri; nel caso di combustibili che non siano tali bisogna tenere conto anche dell'acqua già presente in partenza. Consideriamo ad esempio l'alcol etilico commerciale, cosiddetto al 95%, cioè costituito per il 95% in peso di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e per il rimanente 5% di acqua, e proponiamoci di calcolarne il potere calorifico superiore ed inferiore, sapendo che il Q_S dell'alcol anidro vale 7120 kcal/kg.

Il potere calorifico superiore dell'alcol al 95% è evidentemente uguale a $7120 \cdot 0,95 = 6764$ kcal/kg; il 5% di acqua infatti non brucia e non fornisce calore durante la combustione. Per calcolare il potere calorifico inferiore consideriamo, al solito, la reazione di combustione

(*) Per kilogrammole o kilomole di una sostanza si intende un numero di kilogrammi di quella sostanza pari al suo peso molecolare. Una kilomole di gas occupa in condizioni normali un volume molto vicino a 22,4 metri cubi.



Il peso molecolare del C_2H_5OH è 46, ma i kilogrammi di alcol effettivamente bruciati sono ora solo 0,95. Bisogna dunque impostare la proporzione

$$46 : 3 \cdot 18 = 0,95 : x$$

dove $x = 1,11$ sono i kg di acqua prodotti nella combustione di 1 kg di alcol etilico al 95%. Accanto a questi troveremo però i 0,05 kg di acqua già originariamente presenti. Il potere calorifico inferiore dell'alcol etilico al 95% vale di conseguenza

$$6764 - (0,05 + 1,11) \cdot 600 = 6068 \text{ kcal/kg}$$

Nel caso di combustibili per i quali siano note l'umidità e la cosiddetta analisi elementare, cioè le percentuali dei vari elementi costituenti indipendentemente dal modo nel quale essi sono legati fra loro nel combustibile, la relazione fra potere calorifico superiore ed inferiore può più convenientemente essere espressa dalla seguente formula

$$Q_s = Q_i + \frac{9H + U}{100} \cdot 600$$

dove U è la percentuale di acqua (umidità) e H la percentuale in peso di idrogeno (escluso quello contenuto nell'acqua) nel combustibile umido, valore questo che moltiplicato per nove (rapporto fra i pesi molecolari dell'acqua e dell'idrogeno) dà i kilogrammi di acqua che si formano dalla combustione di 100 kg di combustibile.

Si abbia ad esempio un carbon fossile al 4% di umidità e contenente sul totale il 3% di idrogeno; il potere calorifico superiore del secco sia 7.900 kcal/kg. Il potere calorifico superiore dell'umido vale $7.900 \cdot 0,96 = 7584$ kcal/kg; il potere calorifico inferiore vale $7584 - (0,03 \cdot 9 + 0,04) \cdot 600 = 7398$ kcal/kg.

Se per combustibili di cui non è nota la composizione chimica si conoscano invece i pesi percentuali dei costituenti.

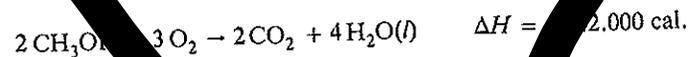
Si abbia ad esempio dell'etano C_2H_6 (gassoso) puro. Il ΔH (*) della reazione



(*) Salvo ove altrimenti indicato i valori di ΔH riportati nel presente volume si riferiscono alla temperatura di 25 °C.

736.000 calorie. Ciò significa che due kilogrammi di etano sviluppano 1.472.000 kcal. Il potere calorifico dell'etano è dunque dato da $736.000 : 44,8 = 16.428$ kcal/Nm³. Si tratta evidentemente del potere calorifico superiore poiché è considerato il ΔH della reazione che dà origine ad acqua liquida. Per i combustibili liquidi o solidi (ma di questi ultimi è assai raro che si conoscano esattamente i composti costituenti) il ragionamento da seguire è analogo, sostituendo il volume molare con la massa molare.

Consideriamo come esempio l'alcol metilico CH_3OH (liquido; P.M. = 32). La reazione di combustione è la seguente



64 kg di CH_3OH sviluppano 342.000 kcal; il potere calorifico superiore vale dunque $342.000 : 64 = 5.344$ kcal/kg.

Il calcolo può ovviamente essere esteso anche ai combustibili formati da più di un composto. Si abbia ad esempio un gas costituito da: 70% di CH_4 ; 20% di H_2 ; 10% di N_2 (percentuali in volume).

Le reazioni di combustione dell'etano e dell'idrogeno (l'azoto non brucia) sono rispettivamente



In 1 Nm³ di combustibile sono contenuti 0,7 Nm³ di etano; il contributo da questi fornito al potere calorifico superiore è dato da

$$0,7 \cdot 212.900 = 0,7 : x \quad x = 6653 \text{ kcal}$$

Quello fornito dai 0,2 Nm³ di idrogeno è dato da

$$0,2 \cdot 136.800 = 0,2 : y \quad y = 610 \text{ kcal}$$

Il potere calorifico superiore del gas in esame è dunque $6653 + 610 = 7263$ kcal/Nm³.

Determinazione sperimentale del potere calorifico.

Nel caso più generale la composizione chimica del combustibile non è nota e il potere calorifico deve essere determinato sperimentalmente. Si fa uso a questo scopo di due differenti dispositivi: la bomba di Mahler per i combustibili solidi e liquidi, il calorimetro di Junkers per i combustibili gassosi.

Il principio è identico in entrambi i casi: si fa bruciare una quantità definita di combustibile e il calore sviluppato viene determinato per via calorimetrica attraverso l'aumento di temperatura subito da una certa massa d'acqua cui tale calore viene ceduto. La determinazione avviene in condizioni che potremmo definire statiche nel caso della bomba di Mahler, dinamiche nel caso del calorimetro di Junkers.

La bomba di Mahler vera e propria (fig. 5.1) consiste di un robusto recipiente di forma cilindrica in acciaio inossidabile della capacità di circa 500 cm³.

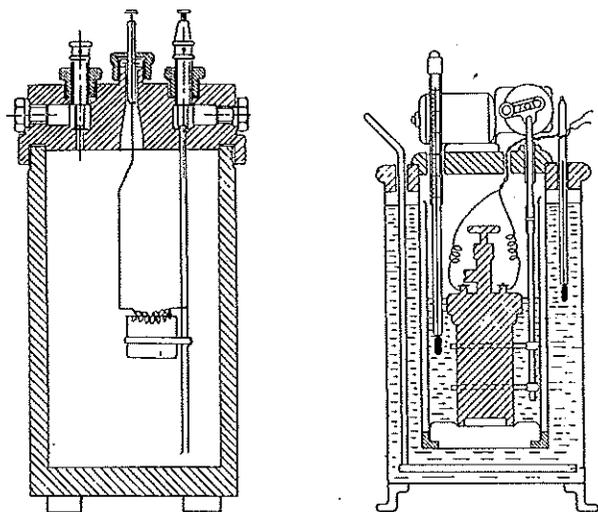


Fig. 5.1 - Bomba di Mahler e calorimetro.

Essa è chiusa superiormente da un coperchio a vite, munito di due valvole a spillo che servono per introdurre l'ossigeno comburente e per fare uscire i prodotti gassosi di combustione. Il coperchio è attraversato da due asticciolate metalliche, una delle quali, elettricamente isolata, serve da supporto a un crogiolino di platino o di vetro di silice nel quale viene introdotto un quantitativo (0,5 - 1 grammo) esattamente pesato del combustibile di cui si vuole determinare il potere calorifico. Le due asticciolate vengono collegate mediante una sottile spirulina di filo di ferro che attraversa il combustibile.

Per l'esecuzione della misura nella bomba viene introdotto ossigeno sino a raggiungere una pressione di circa 25 atmosfere. La bomba è poi immersa in un vaso calorimetrico contenente una quantità nota di acqua e munito di termometro e di agitatore. Si mette in moto l'agitatore e si comincia a leggere la tempera-

tura dell'acqua. Quando questa è costante, o per lo meno varia regolarmente nel tempo, fra le estremità superiori delle asticciolate che attraversano il coperchio si applica una certa differenza di potenziale; la spirulina di ferro si arroventa e reagisce con l'ossigeno ossidandosi e polverizzandosi così da aprire subito il circuito elettrico, nel frattempo però è stata innescata la reazione di combustione del combustibile che in ambiente di ossigeno sotto pressione brucia in modo completo. Il calore sviluppato viene trasmesso alla bomba e all'insieme del sistema calorimetrico, cosicché la temperatura segnata dal termometro comincia subito ad aumentare sino a raggiungere in pochi minuti un valore massimo per poi iniziare una lenta diminuzione.

Riportando su un grafico la variazione di temperatura in funzione del tempo è facile calcolare per interpolazione l'aumento di temperatura che si sarebbe avuto in assenza di scambi termici con l'esterno. A questo punto si hanno a disposizione tutti i dati necessari per il calcolo del potere calorifico, che è dato da

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

dove ΔT è l'aumento di temperatura in gradi Celsius (*), P la quantità di acqua presente nel vaso calorimetrico in kilogrammi, A l'equivalente in acqua del calorimetro (**), 1 il calore specifico dell'acqua in kcal kg⁻¹ K⁻¹ e p la quantità di combustibile bruciato in kg.

Si ottiene il valore del potere calorifico superiore poiché l'aumento di temperatura complessivo del sistema è di pochi gradi centigradi, cosicché l'eventuale acqua presente al termine della combustione si trova quasi tutta allo stato liquido.

Si tenga inoltre presente che oltre al combustibile si è bruciata anche la spirulina di ferro e che la combustione è avvenuta in condizioni particolari (con ossigeno sotto pressione), di modo che una parte dello zolfo eventualmente presente invece che a SO₂ può essersi ossidato a SO₃, che poi con l'acqua darà acido solforico, e una parte dell'azoto può essere passato a NO, NO₂ ed infine ad acido nitrico. Volendo avere il valore esatto del potere calorifico superiore bisogna di conseguenza ricorrere alla formula corretta

(*) L'intervallo di temperatura di 1 grado-Celsius (°C, detto anche comunemente grado centigrado) è, come ben noto, uguale all'intervallo di temperatura di 1 kelvin (K).

(**) Per equivalente in acqua del calorimetro si intende una quantità di acqua tale che la sua capacità termica sia uguale a quella della bomba, dell'agitatore, del termometro e della parte interna del vaso calorimetrico. L'equivalente in acqua è una costante dell'apparecchio che può essere misurata in base alla formula sopra riportata eseguendo l'esperienza con una sostanza a potere calorifico superiore noto. Si usa di solito a questo scopo l'acido benzoico C₆H₅COOH.

$$Q_s = \frac{\Delta T(P + A) \cdot 1 - (1700f + 300n + 630s)}{p}$$

dove f è la massa della spirulina di ferro, n ed s quelle dell'acido nitrico e dell'acido solforico formati (tutte in kg), 1700 il calore di combustione in kcal di 1 kg di ferro; 300 il calore di formazione di 1 kg di HNO_3 da acqua, azoto e ossigeno; 630 il calore di formazione di 1 kg di H_2SO_4 da acqua, anidride solforosa ed ossigeno. La correzione di solito è assai piccola e per misure correnti viene per lo più trascurata.

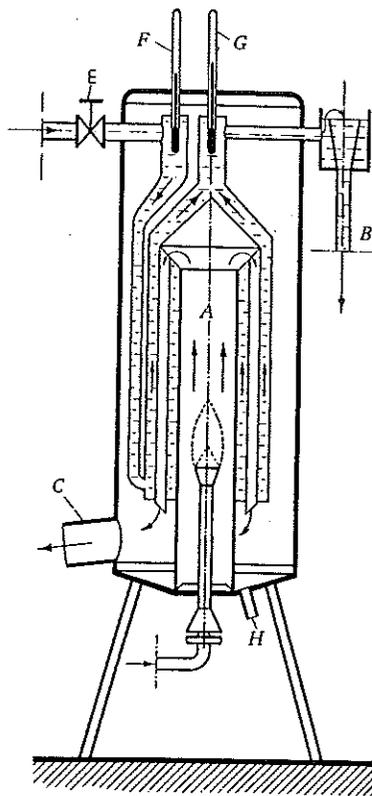


Fig. 5.2 - Calorimetro di Junkers.

combustione, lo si riporta a 1 kg di combustibile originale e si calcola il potere calorifico inferiore con la solita formula.

Un apparecchio chiuso del tipo della bomba di Mahler si presta poco per i

Più importante è invece poter passare dal potere calorifico superiore a quello inferiore, essendo questo di molto maggior interesse pratico in quanto nelle combustioni ordinarie i gas combusti abbandonano l'apparecchiatura ancora caldi e dunque con l'acqua allo stato di vapore.

Di solito si opera nel modo seguente. Una volta effettuata la determinazione di Q_s la bomba viene estratta dal vaso calorimetrico e una delle valvole viene collegata con un tubicino pesato pieno di una sostanza fortemente igroscopica, per esempio cloruro di calcio; si apre cautamente la valvola e si fanno uscire l'ossigeno in eccesso e i prodotti gassosi della combustione, dopo di che si scalda la bomba sin poco sopra i 100°C , facendo entrare dall'altra valvola aria o azoto perfettamente secchi. L'acqua eventualmente esistente sul fondo della bomba un po' alla volta evapora, viene trascinato via dal gas e assorbita nel tubicino pieno di cloruro di calcio. L'aumento di peso di quest'ultimo ci dà il quantitativo di acqua esistente nei prodotti di

gas, data la difficoltà di introdurre una quantità sufficiente ed esattamente pesata, oltre naturalmente all'ossigeno necessario per la combustione. Si ricorre in questo caso al calorimetro di Junkers, nel quale la misura avviene in circolazione continua del gas combustibile e dell'acqua di raffreddamento.

L'apparecchio è rappresentato schematicamente in fig. 5.2. Il gas in esame proveniente da un contatore viene bruciato nella camera di combustione A e i prodotti di combustione vengono fatti circolare in controcorrente all'acqua di raffreddamento in un fascio tubiero sistemato nell'intercapedine fra le pareti di A e l'involucro esterno del calorimetro; i gas di combustione escono infine da C alla temperatura ambiente dopo aver ceduto all'acqua tutto il calore acquistato durante la combustione. Il flusso dell'acqua è regolato mediante il rubinetto E ; con i due termometri F e G se ne misurano le temperature di entrata e di uscita. L'acqua formata nel corso della combustione si condensa durante il raffreddamento dei gas e gocciola dal tubicino H , dove può venire raccolta.

Per eseguire la determinazione del potere calorifico si accende il bruciatore e si attende sino a che la differenza di temperatura fra l'acqua di raffreddamento in entrata ed in uscita si mantenga costante. A questo punto si misura con il contatore un determinato volume di gas e si raccoglie nel contempo la quantità di acqua G che defluisce da B .

I poteri calorifici superiore ed inferiore in kcal/Nm³ sono dati da

$$Q_s = \frac{G \cdot (t_2 - t_1) \cdot 1}{V_n}$$

$$Q_i = \frac{G \cdot (t_2 - t_1) \cdot 1 - A \cdot 600}{V_n}$$

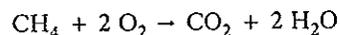
dove G è la massa in kg dell'acqua di raffreddamento effluita durante la misura; t_2 e t_1 le temperature in gradi Celsius dell'acqua all'uscita e all'entrata; 1 il calore specifico dell'acqua in kcal · kg⁻¹ · K⁻¹; A la massa dell'acqua di condensa in kg; 600 il calore di vaporizzazione dell'acqua in kcal/kg; V_n il volume in m³ del gas combustibile anidro ridotto alle condizioni normali (0 °C, 1 atmosfera). L'ultimo valore viene calcolato con la solita formula $PV/T = P_1V_1/T_1$ a partire dal volume letto sul contatore, tenendo conto della temperatura e della pressione parziale del gas combustibile all'interno del contatore stesso; nel caso più comune di un contatore ad acqua questa pressione parziale è uguale alla pressione esterna, aumentata della sovrappressione esistente nel contatore e diminuita della tensione di vapore dell'acqua alla temperatura a cui si opera.

Aria teorica di combustione - Volume e composizione dei fumi.

Bisogna distinguere il caso dei combustibili gassosi da quello dei solidi e dei liquidi, poiché diverso è il procedimento di calcolo e diversi sono anche i dati di cui solitamente si dispone in partenza; per i combustibili gassosi, costituiti in genere da un solo o da pochi composti chimici, è abbastanza facile si conosca la composizione riferita alle percentuali in volume dei vari composti; per i solidi e per i liquidi, miscele complesse di numerosissimi composti diversi, invece è più comune si abbia a disposizione l'analisi elementare, l'indicazione cioè delle percentuali in peso degli elementi costituenti il combustibile, indipendentemente dal modo con cui essi sono legati chimicamente fra loro.

Iniziamo con un esempio riferentesi a un combustibile gassoso formato da un unico composto: il metano CH_4 puro.

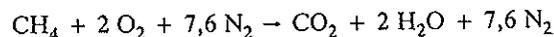
La reazione di combustione completa è la seguente



Poiché, come corollario del principio di Avogadro, nel caso dei gas esiste, almeno in prima approssimazione, una proporzionalità diretta fra numero di molecole e volume, la reazione sopra scritta ci dice che per bruciare in modo completo 1 m^3 di metano sono teoricamente necessari 2 m^3 di ossigeno. Come rapporto fra volumi di gas questo rapporto è praticamente indipendente dalle condizioni di temperatura e di pressione, purché naturalmente queste siano le stesse sia per il metano che per l'ossigeno.

Volendo passare dal volume di ossigeno a quello di aria, che è il comburente più comunemente adoperato, teniamo presente la composizione volumetrica dell'aria secca: azoto 78%; ossigeno 21%; gas rari 1% (valori leggermente arrotondati). Inglobando nell'azoto tutti i gas che non partecipano alla combustione, possiamo dire che l'aria è costituita da 79 parti in volume di N_2 e 21 parti in volume di O_2 . Il rapporto 79/21 vale 3,8 (*), il che significa, per la solita proporzionalità fra volumi e numero di molecole, che nell'aria una molecola di ossigeno è accompagnata da 3,8 molecole di azoto.

La reazione di combustione del metano in aria può essere di conseguenza così scritta

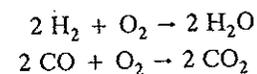


Per bruciare 1 m^3 di metano occorrono dunque 2 m^3 di ossigeno e $7,6 \text{ m}^3$ di azoto, complessivamente $9,6 \text{ m}^3$ di aria.

(*) Poiché, secondo le misure oggi ritenute più valide, la percentuale di ossigeno nell'aria secca è pari al 20,95% il valore esatto del rapporto risulta essere $79,05/20,95 = 3,773$.

Dalla stessa reazione possiamo anche dedurre la natura e i volumi rispettivi dei prodotti gassosi di combustione (che nella terminologia della combustione vengono definiti con il nome di *fumi*); bruciando 1 m^3 di metano con il quantitativo teorico (o, se si preferisce, stechiometrico) di aria i fumi sono costituiti da 1 m^3 di anidride carbonica; $7,6 \text{ m}^3$ di azoto e 2 m^3 di acqua (intesa quest'ultima ovviamente allo stato di vapore).

Passiamo ora a un combustibile gassoso formato da più composti diversi, ad esempio un gas d'acqua della seguente composizione (sempre in volume): $\text{H}_2 = 50\%$; $\text{CO} = 40\%$; $\text{CO}_2 = 6\%$; $\text{N}_2 = 4\%$. Le reazioni di combustione dei soli due gas combustibili sono:

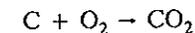


Da esse vediamo che per bruciare un dato volume di idrogeno occorre un volume metà di ossigeno e che lo stesso accade per l'ossido di carbonio. Poiché in 1 m^3 del gas in esame sono contenuti $0,5 \text{ m}^3$ di H_2 e $0,4 \text{ m}^3$ di CO , per la sua combustione completa sono necessari $0,5/2 + 0,4/2 = 0,45 \text{ m}^3$ di ossigeno. Nel caso si adoperi come comburente l'aria questi sono accompagnati da $0,45 \cdot 3,8 = 1,71 \text{ m}^3$ di azoto; in tutto $2,16 \text{ m}^3$ di aria.

Per quanto riguarda i fumi avremo $0,5 \text{ m}^3$ di vapor d'acqua derivanti dalla combustione dell'idrogeno; $0,4 \text{ m}^3$ di CO_2 derivanti dalla combustione del CO e $0,06 \text{ m}^3$ di CO_2 già presenti in partenza nel combustibile; $1,71 \text{ m}^3$ di N_2 provenienti dall'aria di combustione e $0,04 \text{ m}^3$ di N_2 già contenuti nel combustibile. Complessivamente: $0,5 \text{ m}^3$ di H_2O ; $0,46 \text{ m}^3$ di CO_2 ; $1,75 \text{ m}^3$ di N_2 .

Consideriamo ora un combustibile solido, supponendo di conoscerne la analisi elementare. Sia dato un litrantrace della seguente composizione (le percentuali dell'analisi elementare sono sempre in peso): $\text{C} = 80\%$, $\text{H} = 4,5\%$, $\text{O} = 8,5\%$, $\text{N} = 1,5\%$; S combustibile = $1,5\%$; ceneri = 4% . Per ceneri si intende quella parte del combustibile che non prende parte alla combustione.

In qualunque forma il carbonio fosse originariamente combinato, al termine della combustione completa esso si deve essere trasformato tutto in anidride carbonica. Possiamo dunque far riferimento alla reazione

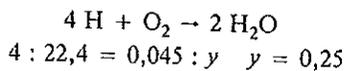


Essa ci dice che per bruciare 1 kilogrammoatomo di carbonio ($P.A. = 12$) occorrono $22,4 \text{ m}^3$ di ossigeno misurati in condizioni normali. In 1 kg del combustibile in esame sono contenuti $0,8 \text{ kg}$ di carbonio, possiamo dunque impostare la proporzione

$$12 : 22,4 = 0,8 : x \quad x = 1,49$$

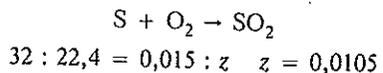
dove x rappresenta i Nm^3 di ossigeno necessari per bruciare tutto il carbonio contenuto in 1 kg di litantrace.

Per l'idrogeno (peso atomico = 1) la reazione di combustione è



dove y rappresenta i Nm^3 di O_2 necessari per bruciare l'idrogeno contenuto in 1 kg di combustibile.

Per lo zolfo combustibile (peso atomico = 32)



dove z rappresenta i Nm^3 di O_2 necessari per bruciare lo zolfo combustibile contenuto in 1 kg di litantrace.

Poiché azoto e ceneri non sono combustibili il volume di O_2 necessario per bruciare 1 kg di litantrace risulta uguale a $1,49 + 0,25 + 0,01 = 1,75 \text{ Nm}^3$. Non tutto questo ossigeno (P.M. = 32) però deve essere di provenienza esterna, poiché bisogna tenere conto dei 0,085 kg già presenti, i quali corrispondono a $0,06 \text{ Nm}^3$

$$32 : 22,4 = 0,085 : u \quad u = 0,06$$

Per la combustione completa di 1 kg del litantrace in esame è così necessario l'apporto di $1,75 - 0,06 = 1,69 \text{ Nm}^3$ di ossigeno, che saranno accompagnati da $1,69 \cdot 3,8 = 6,42 \text{ Nm}^3$ di azoto. In tutto $8,11 \text{ Nm}^3$ di aria (*).

Calcoliamo ora composizione e volume dei fumi. Dalle reazioni sopra scritte risulta che il volume di CO_2 prodotto è uguale a quello dell'ossigeno necessario per bruciare il carbonio, quello di acqua vapore è doppio dell'ossigeno necessario per bruciare l'idrogeno e quello di SO_2 uguale al volume di ossigeno necessario per bruciare lo zolfo; dunque bruciando 1 kg di litantrace si formano $1,49 \text{ Nm}^3$ di CO_2 ; $0,50 \text{ Nm}^3$ di H_2O e $0,01 \text{ Nm}^3$ di SO_2 . A questi va aggiunto l'azoto: $6,42 \text{ Nm}^3$ che facevano parte dell'aria di combustione più $0,01 \text{ Nm}^3$ originatisi nella trasformazione in N_2 elementare dell'azoto presente nel combustibile. L'ultimo valore è stato ottenuto impostando la solita proporzione (P.M. di $\text{N}_2 = 28$)

(*) Si tratta del volume in condizioni normali di aria perfettamente secca. Per passare al volume effettivo in condizioni diverse bisogna tenere conto della differenza di temperatura e di pressione, quest'ultima essendo uguale alla pressione ambiente meno la pressione parziale del vapor d'acqua presente nell'aria.

$$28 : 22,4 = 0,015 : t \quad t = 0,01$$

I ragionamenti e i calcoli che precedono possono essere tradotti nelle seguenti formule riassuntive

$$A_t = 0,0890 \cdot C + 0,265 \cdot H + 0,0333 \cdot S - 0,0334 \cdot O$$

$$V_t = A_t + 0,0555 \cdot H + 0,007 \cdot O + 0,008 \cdot N$$

dove A_t è il volume in Nm^3 dell'aria teoricamente necessaria per la combustione completa di 1 kg di combustibile e V_t il volume in Nm^3 dei fumi teorici, mentre C, H, S, O rappresentano i valori percentuali del carbonio, idrogeno, zolfo combustibile e ossigeno presenti nel combustibile in esame, quali risultano dall'analisi elementare. I coefficienti delle formule tengono conto dei valori più aggiornati dei pesi atomici e del rapporto azoto/ossigeno nell'aria.

Nel caso dei combustibili solidi, specie quando vengano bruciati su griglia, per avere una combustione completa è necessario in pratica fare uso di un notevole eccesso di aria rispetto al teorico; l'aria in eccesso non brucia e passa di conseguenza inalterata fra i prodotti di combustione.

Supponiamo che il litantrace di cui si è fino ad ora parlato sia stato fatto bruciare con un eccesso di aria del 40%. Il volume totale di aria impiegato per ogni kg di litantrace sarà ora uguale a $8,11 + 0,4 \cdot 8,11 = 11,35 \text{ Nm}^3$, e i fumi saranno costituiti da: $1,49 \text{ Nm}^3$ di CO_2 ; $0,50 \text{ Nm}^3$ di H_2O ; $0,01 \text{ Nm}^3$ di SO_2 ; $6,43 \text{ Nm}^3$ di N_2 ; $3,24 \text{ Nm}^3$ di aria o, scindendo quest'ultima nei suoi costituenti ossigeno ed azoto: $1,49 \text{ Nm}^3$ di CO_2 ; $0,50 \text{ Nm}^3$ di H_2O ; $0,01 \text{ Nm}^3$ di SO_2 ; $8,99 \text{ Nm}^3$ di N_2 ; $0,68 \text{ Nm}^3$ di O_2 .

Il volume di anidride carbonica prodotto da una determinata quantità di combustibile, a temperatura e pressione ben definite e una volta ammessa una combustione completa, è evidentemente lo stesso in assenza o in presenza di un eccesso di aria comburente. Diversa è invece nei due casi la percentuale in volume di CO_2 nei fumi. Più esattamente si ha

$$\% \text{CO}_2 \text{ teor} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{fumi teorici}}} ; \quad \% \text{CO}_2 \text{ eff} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{fumi effettivi}}}$$

Dividendo membro a membro

$$\frac{\% \text{CO}_2 \text{ teor}}{\% \text{CO}_2 \text{ eff}} = \frac{V_{\text{fumi eff}}}{V_{\text{fumi teor}}}$$

D'altra parte, nel caso almeno di combustibili contenenti piccole quantità d'idrogeno, o quando l'ossigeno quasi equivalga stechiometricamente all'idrogeno, il volume dei fumi essiccati è assai vicino a quello dell'aria necessaria alla combustione (*). Si veda ad esempio il calcolo precedente dove i volumi teorici sono rispettivamente 7,93 (1,49 + 0,01 + 6,43) e 8,11 Nm³ e i volumi nel caso dell'eccesso di aria 11,17 e 11,35 Nm³. Possiamo quindi anche scrivere

$$\frac{\%CO_2 \text{ teor}}{\%CO_2 \text{ eff}} \cong \frac{V_{\text{aria eff}}}{V_{\text{aria teor}}}$$

Il rapporto teorico fatto sopra abbiamo che lo stesso rapporto vale per l'eccesso di aria del 40% vale 1,49 : 11,17 = 13,3%. Il loro rapporto è uguale a 1,41, il che corrisponde ad un eccesso di aria effettivo del 41%, valore vicinissimo a quello vero. La determinazione sperimentale della percentuale di anidride carbonica nei fumi è abbastanza facilmente eseguibile con i metodi che si passano in seguito, ed il suo confronto con la percentuale teorica ottenibile dal calcolo una volta conosciuta l'analisi elementare del combustibile, permettono così di determinare con continuità l'eccesso di aria effettivamente impiegato, dato di fondamentale importanza per il controllo della combustione.

Ci si può svincolare dall'ipotesi che il volume dell'aria sia praticamente uguale a quello dei fumi, considerando che la quantità di CO₂ effettiva nei fumi essiccati - il volume dei fumi - è ovviamente uguale alla somma del volume dei fumi teorici e di quello dell'aria in eccesso - data dal seguente rapporto

$$\%CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V_{\text{fumi teor}} + V_{\text{aria ecc}}}$$

Misurando la percentuale di CO₂ effettivamente presente nei fumi essiccati, quando V_{CO₂} e V_{fumi teorici} si può calcolare il volume di aria in eccesso impiegato nella combustione di una determinata quantità di combustibile, o viceversa per il volume dell'aria teorica, ci dà l'eccesso percentuale di aria in eccesso. Come si è visto dall'esempio precedente abbiamo

$$\frac{13,3}{100} = \frac{1,49}{11,17}$$

(*) Ciò è vero se il tenore di azoto nel combustibile è nullo o trascurabile, come è il caso per la maggior parte dei combustibili, esclusi alcuni combustibili gassosi artificiali.

Un altro metodo per calcolare l'eccesso di aria è basato sulla determinazione della percentuale di ossigeno libero presente nei fumi, ossigeno che proviene interamente dall'aria in eccesso. Il procedimento può essere meglio chiarito con un esempio.

Si abbia un combustibile della seguente composizione: C = 86,5% ; H = 12% ; S = 1,5% ; la combustione viene fatta avvenire con eccesso di aria e i fumi essiccati contengono una percentuale di ossigeno libero del 2,5%.

Calcoliamo innanzitutto nel modo precedentemente indicato i volumi teorici di aria e la composizione dei fumi

12 : 22,4 = 0,865 : x x = 1,61 Nm³ di O₂ per bruciare il carbonio
 4 : 22,4 = 0,12 : y y = 0,12 Nm³ di O₂ per bruciare l'idrogeno
 32 : 22,4 = 0,015 : z z = 0,015 Nm³ di O₂ per bruciare lo zolfo

Aria teorica per bruciare 1 kg di combustibile = 2,29 + 2,29 · 3,8 = 10,99 Nm³
 Volume fumi teorici essiccati = 1,61 + 0,01 + 8,70 = 10,32 Nm³.

Il 2,5% di ossigeno libero corrisponde a 0,25 · 4,8 = 12% di aria. In altre parole ogni 100 parti in volume di fumi effettivamente costituiti da 12 parti di aria in eccesso e 88 parti di veri e propri prodotti della combustione (gas combustibili), corrispondono a 100 parti di fumi teorici. Poiché dal calcolo sopra eseguito risulta che 10,32 m³ di fumi sono stati originati da 10,99 m³ di aria, possiamo impostare la seguente proporzione

10,99 : 10,32 = x : 88

dove x = 93,7 rappresenta le parti di aria che hanno dato origine a 88 parti di gas combustibili. Poiché questi erano accompagnati da 12 parti di aria in eccesso, il rapporto 93,7 = 12,8% ci dà la percentuale di aria in eccesso sul teorico impiegato nella combustione.

una determinata quantità di combustibile, o viceversa per il volume dell'aria teorica, ci dà l'eccesso percentuale di aria in eccesso. Come si è visto dall'esempio precedente abbiamo

13,3 / 100 = 1,49 / 11,17

precedente abbiamo

$$\frac{2,5}{100} = \frac{x}{10,32 + 4,8x}$$

di cui x (volume di ossigeno libero nei fumi effettivi provenienti dalla combustione di 1 kg di olio) = $0,293 \text{ Nm}^3$. Ne segue $V_{\text{aria ecc}} = 4,8 \cdot 0,293 = 1,406 \text{ Nm}^3$. Ne consegue infine $1,406/10,99 = 0,128 = 12,8\%$, eccesso di aria secca nella combustione.

I dati sopra riportati presuppongono una combustione completa, cosa che non sempre avviene anche in presenza di un eccesso di aria. Nel caso in cui una parte del carbonio si trasformi in CO invece che in CO_2 , il calcolo dell'eccesso di aria può essere eseguito ugualmente utilizzando i cosiddetti diagrammi di Ostwald, purché si conoscano nei fumi sia la percentuale di CO_2 sia quella di CO. L'argomento esula però da quanto ci proponiamo di trattare nel presente caso.

Quando si abbia combustione completa, si conoscano contemporaneamente la percentuale di ossigeno e la percentuale di anidride carbonica nei fumi, l'eccesso di aria utilizzato nella combustione può essere ricavato con la seguente formula, che non presuppone la conoscenza della composizione del combustibile

$$\frac{100 \cdot \% \text{O}_2}{100 - \% \text{CO}_2 - 4,8 \cdot \% \text{O}_2}$$

Si tratta in realtà del rapporto esistente fra l'azoto proveniente dall'aria in eccesso e quello proveniente dall'aria teorica, uguale evidentemente al rapporto fra l'aria in eccesso e l'aria teorica. Il numeratore rappresenta infatti la frazione (per cento) di fumi costituiti da azoto proveniente dall'aria in eccesso; il denominatore rappresenta la frazione di fumi costituita da azoto proveniente dall'aria teorica, quest'ultima perché i fumi teorici sono appunto formati da tale azoto e da anidride carbonica e da aria in eccesso ($4,8 \cdot \% \text{O}_2$).

La formula è valida solo nei casi in cui sia valida quest'ultima assunzione, cioè in cui il tenore di azoto contenuto nel combustibile sia nullo o trascurabile. Come abbiamo detto questo però è quasi sempre accade per la maggior parte dei combustibili, esclusi alcuni combustibili gassosi speciali (gas di gergo).

Facendo riferimento al litantrace di cui si è parlato nelle pagine precedenti, quando la combustione abbia luogo con un eccesso di aria, il volume complessivo dei fumi essiccati sarà pari per ogni kilogrammo di combustibile

La formula sopra riportata abbiamo allora

$$\frac{3,8 \cdot 6,09}{100 - 13,34 - 4,8 \cdot 6,09} = 0,40$$

Temperatura teorica di combustione.

Per temperatura teorica di combustione o temperatura di fiamma s'intende la massima temperatura che potrebbe essere raggiunta nel corso di una combustione se tutto il calore sviluppato fosse speso unicamente per riscaldare i prodotti della combustione stessa.

A causa delle inevitabili perdite di calore questa temperatura non si raggiunge in pratica mai, salvo forse per brevi istanti nella parte più interna della fiamma. La sua conoscenza è però fondamentale perché ci permette a priori di giudicare se un combustibile sia o no adatto ad un determinato impiego. Il rapporto tra la temperatura effettivamente raggiunta e la temperatura teorica ci dà quello che potremmo definire il rendimento termico della combustione.

Quando si usa il termine temperatura teorica di combustione senza specificare ulteriormente s'intende che la combustione venga eseguita con il quantitativo di aria teorico, si può però anche parlare di temperatura teorica di combustione in condizioni diverse, ad esempio in presenza di un eccesso di aria o utilizzando come comburente ossigeno puro.

Dalla definizione stessa di temperatura teorica di combustione si vede come essa potrebbe essere ricavata dalla relazione

$$Q_i = \Sigma C_p V (T - T_0)$$

dove il primo termine rappresenta il calore disponibile che si identifica con il potere calorifico inferiore qualora si faccia riferimento all'unità di massa o di volume del combustibile; il secondo termine rappresenta la sommatoria del prodotto del calore specifico (a pressione costante e riferito all'unità di volume) (*) dei vari costituenti dei fumi moltiplicato per il loro volume e per la differenza fra la temperatura teorica di combustione T e la temperatura ambiente T_0 .

L'uso diretto di questa formula urta contro il grave ostacolo che il calore specifico dei fumi non è costante, ma aumenta all'aumentare della temperatura. Sarebbe sufficiente sostituire al valore di C_p valido ad una temperatura determinata il valore medio fra T e T_0 , ma ciò comporta evidentemente la conoscenza preventiva di T , che è appunto ciò che si sta cercando di determinare.

Bisogna allora fare ricorso a qualche espressione che tenga conto della va-

(*) Si tratta quindi, più esattamente, di una *capacità termica volumica*.

riazione del calore specifico con la temperatura. Utile a questo scopo può essere la formula di Le Chatelier:

$$Q_R = a \frac{T_2 - T_1}{10^3} + b \frac{T_2^2 - T_1^2}{10^6}$$

dove Q_R è il cosiddetto calore di riscaldamento, cioè la quantità di calore in kilocalorie necessaria per riscaldare una mole di gas dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2 ; a è un coefficiente, che per riscaldamenti a pressione costante vale 6,5 per qualunque gas che non sia monoatomico; b varia con la natura del gas e vale 0,6 per tutti i gas biatomici (O_2 , N_2 , H_2 , CO), 2,9 per il vapor d'acqua e 3,7 per l'anidride carbonica.

L'utilizzazione pratica della formula di Le Chatelier risulta alquanto macchinosa. Dobbiamo infatti porre

$$Q_i = N_i \left(6,5 \frac{T_2 - T_1}{10^3} + \begin{cases} 0,6 \\ 2,9 \\ 3,7 \end{cases} \frac{T_2^2 - T_1^2}{10^6} \right)$$

dove N_i rappresenta il numero di moli di ciascun gas che si formano bruciando la quantità di combustibile cui è riferito il potere calorifico.

Consideriamo un caso molto semplice: quello di un gas avente la composizione sotto indicata che venga bruciato con il quantitativo teorico di aria.

$$CO = 30\% ; CO_2 = 5\% ; N_2 = 65\% . \quad Q_G = Q_i = 910 \text{ kcal/Nm}^3 .$$

I prodotti di combustione riferiti a 1 m³ di combustibile sono:

$$CO_2 = 0,35 \text{ m}^3 ; N_2 = 1,22 \text{ m}^3 .$$

L'applicazione della formula di Le Chatelier, ammettendo come si fa abitualmente di partire da 0 °C, dà

$$910 = \frac{0,35}{0,0224} \left(6,5 \frac{T - 273}{10^3} + 3,7 \frac{T^2 - 273^2}{10^6} \right) + \frac{1,22}{0,0224} \left(6,5 \frac{T - 273}{10^3} + 0,6 \frac{T^2 - 273^2}{10^6} \right)$$

equazione di secondo grado in T , di laboriosa risoluzione.

Per il calcolo della temperatura teorica di combustione si preferisce di solito ricorrere ad un metodo grafico, tracciando la curva che dà la quantità di calore necessaria a portare i fumi alle varie temperature e identificando la temperatura che corrisponde al calore a disposizione. Poiché il calore specifico dei prodotti della combustione cresce al crescere della temperatura la curva ha l'andamento illustrato in fig. 5.3.

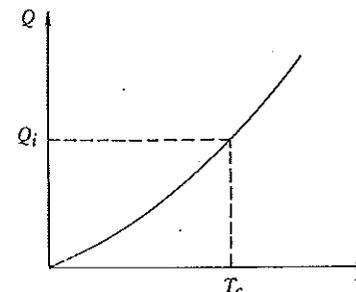


Fig. 5.3

Una volta tracciata la curva, ogni punto della quale, ripetiamo, rappresenta la quantità di calore necessaria a riscaldare sino alla temperatura indicata in ascisse i fumi ottenuti dalla combustione di 1 kg di combustibile solido o liquido o di 1 Nm³ di combustibile gassoso, si porta in ordinate il valore corrispondente al potere calorifico inferiore del combustibile in esame e si legge sull'asse delle ascisse il valore della temperatura teorica T_c .

Per costruire la curva ci si serve dei cosiddetti calori sensibili dei gas costituenti i fumi. Per *calore sensibile* di un gas ad una data temperatura si intende la quantità di calore in kilocalorie necessaria per portare 1 Nm³ di quel gas da 0 °C alla temperatura indicata. Avremo ovviamente due serie di valori di calore sensibile, a volume costante e a pressione costante. Poiché si suppone che le combustioni industriali avvengano a pressione costante è di quest'ultimo valore che si fa normalmente uso.

Prendiamo ora in esame un esempio numerico, considerando il gas di cui alla pagina precedente. Naturalmente non è necessario avere la curva calore di riscaldamento-temperatura a partire dallo zero, ma è sufficiente tracciarne un tratto entro il quale sia compreso il valore del calore disponibile.

Servendoci dei dati riportati in tabella 5.1 cominciamo a calcolare la quantità di calore necessaria per portare i fumi ottenuti dalla combustione di 1 Nm³ di gas sino a 1400 °C.

Per riscaldare 0,35 Nm³ di CO_2 saranno necessarie $0,35 \cdot 784 = 274$ kcal;

per riscaldare $1,22 \text{ Nm}^3$ di N_2 occorreranno $1,22 \cdot 483 = 589 \text{ kcal}$. In tutto 863 kcal .

Tabella 5.1 - Calori sensibili a pressione costante dei principali gas (kcal/Nm³).

t °C	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	Aria	CO	H ₂	CH ₄
100	32	31	42	41	31	31	31	39
200	64	63	87	79	63	63	62	84
300	97	94	136	118	94	94	93	136
400	132	126	188	157	127	127	124	194
500	167	159	242	197	161	160	154	257
600	203	193	298	238	194	194	188	325
700	239	227	356	281	229	229	220	400
800	277	262	414	326	265	265	252	476
900	315	298	473	371	301	301	284	557
1000	353	334	534	417	337	337	317	642
1100	392	371	596	465	374	374	351	
1200	431	408	658	514	411	412	385	
1300	471	445	720	563	447	450	420	
1400	511	483	784	615	486	487	455	
1500	549	520	847	666	524	525	489	
1600	587	558	910	720	562	563	525	
1700	627	597	974	772	600	602	561	
1800	668	635	1039	826	639	641	598	
1900	709	673	1104	882	677	680	635	
2000	750	712	1168	936	716	718	672	
2200	829	790	1298	1049	794	796	748	
2400	914	866	1428	1164	871	874	823	
2600	1001	946	1560	1279	952	954	902	
2800	1084	1025	1691	1394	1030	1033	980	
3000	1170	1107	1821	1512	1112	1113	1059	

Per portare i fumi a 1500 °C : $0,35 \cdot 847 + 1,22 \cdot 520 = 931 \text{ kcal}$

Per portare i fumi a 1600 °C : $0,35 \cdot 910 + 1,22 \cdot 558 = 999 \text{ kcal}$

Possiamo ora costruire il tratto della curva (per intervalli ristretti di temperatura l'andamento è pressoché rettilineo) compreso fra 1400 e 1600 °C (figura 5.4) ed identificare la temperatura (1468 °C) che corrisponde al calore fornito dalla combustione di 1 Nm^3 di gas, cioè al potere calorifico (910 kcal). 1468 °C

è la temperatura teorica di combustione cercata.

Nel caso in esame il potere calorifico superiore e quello inferiore coincidono. Qualora ciò non fosse si deve tenere conto del potere calorifico inferiore, in

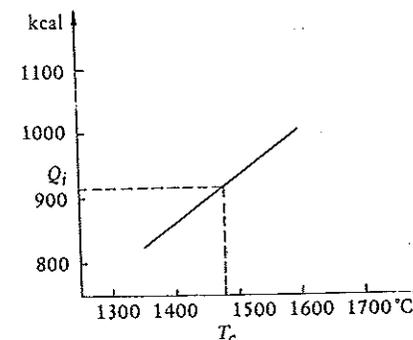


Fig. 5.4

quanto la temperatura teorica di combustione è sempre di gran lunga superiore a 100 °C dunque l'acqua presente fra i prodotti di combustione si trova allo stato di vapore.

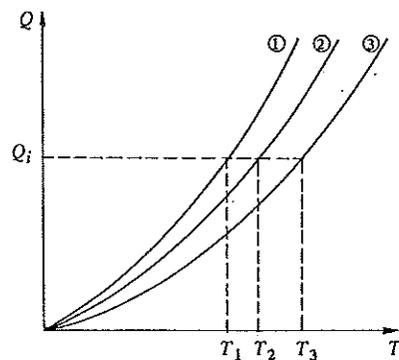
Il calcolo sopra riportato si riferisce ad una combustione effettuata con aria teorica. Nel caso di un eccesso di aria la temperatura teorica di combustione risulta inferiore, in quanto il calore disponibile è sempre lo stesso, ma la quantità di gas da riscaldare è più alta comprendendo anche l'eccesso di aria. Il caso opposto si verifica se la combustione è effettuata con ossigeno puro, poiché allora non è più necessario riscaldare l'azoto proveniente dall'aria. Queste considerazioni sono rese evidenti dai grafici di fig. 5.5.

Un caso particolare si ha quando l'aria, o il combustibile, o entrambi, vengono sottoposti ad un preriscaldamento, vengono cioè fatti reagire dopo aver subito un notevole innalzamento di temperatura in un ambiente esterno a quello in cui ha luogo la combustione. Il preriscaldamento non può essere effettuato nel caso dei combustibili solidi o liquidi, per i gas è possibile solo se essi non contengono composti che si decompongono a temperatura elevata; per l'aria in teoria il preriscaldamento è sempre possibile, in pratica lo si effettua solo se si preriscalda anche il combustibile.

Qualora si effettui il preriscaldamento il calore disponibile è maggiore, comprendendo anche quello apportato dai gas preriscaldati. Quest'ultima quantità di calore è data dal prodotto del calore sensibile alla temperatura di preriscaldamento per il volume dei gas. Sommato al potere calorifico inferiore del combustibile esso ci dà un potere calorifico fittizio Q_f con cui si opera nel solito modo.

Facciamo sempre riferimento al gas dell'esempio precedente e supponiamo che sia esso che l'aria di combustione siano stati preriscaldati a 800 °C.

Il volume di aria necessaria per bruciare 1 m³ di gas è pari a 0,72 m³.



- Curva 1 - Calore necessario per riscaldare i fumi di una combustione con aria in eccesso.
 Curva 2 - Calore necessario per riscaldare i fumi di una combustione con aria teorica.
 Curva 3 - Calore necessario per riscaldare i fumi di una combustione con ossigeno puro.
 T_1 ; T_2 ; T_3 - Temperature teoriche di combustione corrispondenti.

Fig. 5.5

D'altra parte 1 m³ di combustibile è costituito da 0,30 m³ di CO, 0,05 m³ di CO₂ e 0,65 m³ di N₂. Considerando i calori sensibili a 800 °C abbiamo che l'apporto di calore dato dal preriscaldamento risulta uguale a:

$$0,72 \cdot 265 + 0,30 \cdot 265 + 0,05 \cdot 414 + 0,65 \cdot 262 = \\ = 191 + 79 + 21 + 170 = 461 \text{ kcal}$$

$$Q_f = 910 + 461 = 1371 \text{ kcal.}$$

La curva che dà il calore speso per riscaldare i fumi è sempre quella precedente, però ora (fig. 5.6) ci interessa considerarne un tratto corrispondente a temperature più elevate.

$$\text{Per portare i fumi a } 1800 \text{ °C: } 0,35 \cdot 1039 + 1,22 \cdot 635 = 1139 \text{ kcal}$$

$$\text{Per portare i fumi a } 2000 \text{ °C: } 0,35 \cdot 1168 + 1,22 \cdot 712 = 1278 \text{ kcal}$$

$$\text{Per portare i fumi a } 2200 \text{ °C: } 0,35 \cdot 1298 + 1,22 \cdot 790 = 1417 \text{ kcal}$$

La temperatura corrispondente al calore disponibile è 2133 °C.

Questa dovrebbe essere la nuova temperatura teorica di combustione. In realtà essa è alquanto inferiore poiché quando si raggiungono valori così elevati

(in pratica quando si superano i 1700-1800 °C) bisogna tenere conto di un

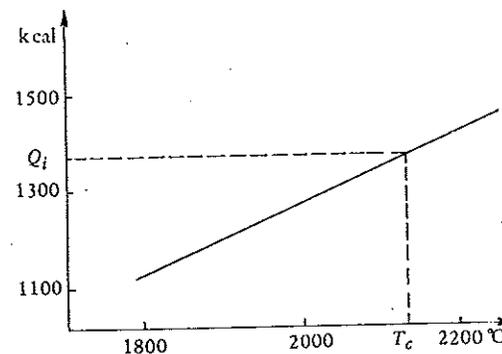


Fig. 5.6

nuovo fenomeno e cioè della decomposizione termica di alcuni dei possibili prodotti di combustione: l'anidride carbonica e il vapor d'acqua.

Le reazioni di decomposizione sono (*):



Le reazioni sono endotermiche e avvengono entrambe con aumento di volume. La dissociazione sarà perciò tanto più spinta quanto più alta è la temperatura e più bassa la pressione. Quello che interessa in pratica è il cosiddetto grado di dissociazione α , definito (vedi corso di Chimica) come il rapporto fra il numero di molecole che hanno subito la dissociazione termica e quello delle molecole presenti prima che la dissociazione avesse inizio.

temperatura costante α (a temperatura costante α varia con la temperatura e la pressione) ed una costante K che per la legge di equilibrio chimica assume la forma

$$K = \frac{P}{(1-\alpha)^2(1+0,5\alpha)}$$

(*) Le reazioni indicate sono quelle predominanti a temperature prossime a 2000 °C.

(**) Ricordiamo che i valori di ΔH sopra riportati si riferiscono alla temperatura ambiente.

Il valore di K_p cambia al variare della temperatura secondo la

$$\frac{d \log_e K_p}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

che integrata come la ben nota forma

$$\log_e K_p'' - \log_e K_p' = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

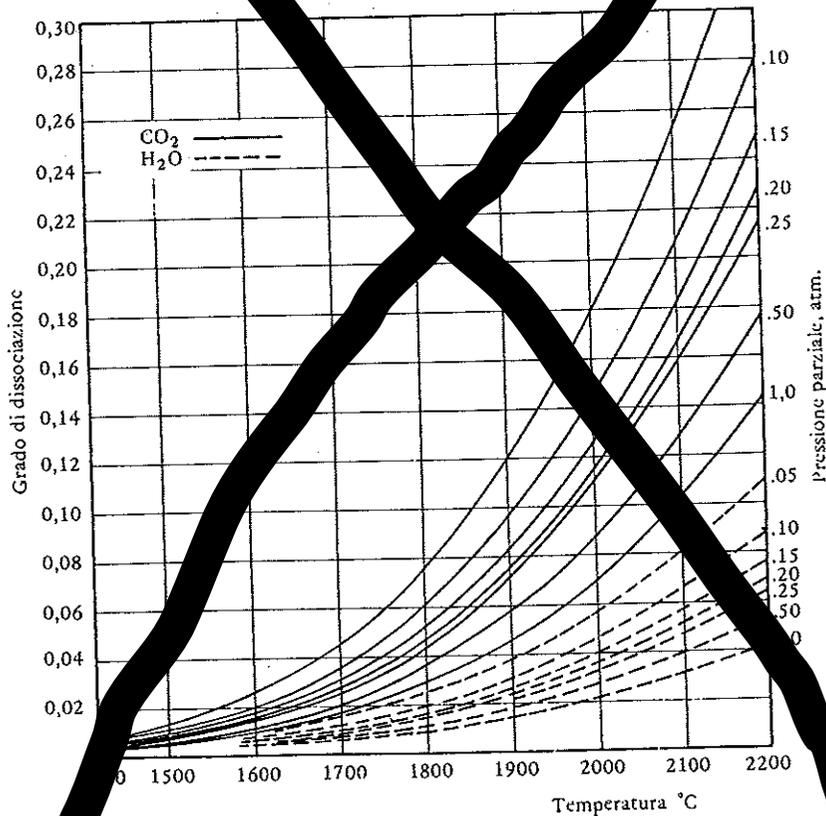


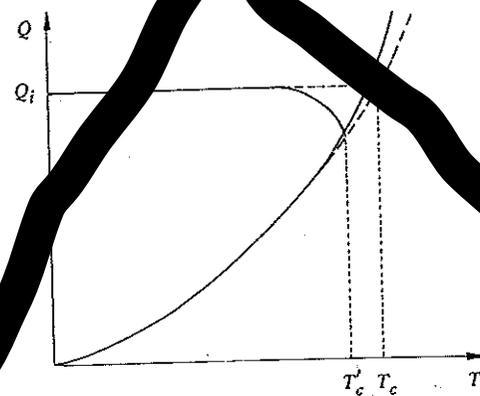
Fig. 5.7 - Grado di dissociazione dell'anidride carbonica e del vapor d'acqua in funzione della temperatura e della pressione.

Le K_p'' e K_p' sono le costanti di equilibrio alle temperature T_2 e T_1 e ΔH l'entalpia di reazione diretta supposta costante al variare della temperatura. Conoscendo così il valore di ΔH e quello di K_p ad una qualsiasi temperatura è possibile calcolare con buona approssimazione il valore di K_p a qualunque temperatura e pressione.

Nella pratica si fa uso di tabelle o diagrammi (fig. 5.7) dove i valori di α sono riportati in funzione di T e di P .

I fenomeni dissociativi influiscono sulla temperatura teorica di combustione in due modi diversi. A cominciare da una certa temperatura una frazione via via crescente di molecole di CO_2 e di H_2O è sostituita dai loro prodotti di decomposizione. Questo fenomeno non ha molto peso sul valore della temperatura teorica di combustione, perché, come controllato anche dai dati di tabella 5.1, il calore sensibile dell'anidride carbonica è quasi uguale alla somma di quello dell'ossido di carbonio più la metà di quello dell'ossigeno e lo stesso si può dire per l'acqua nei riguardi di idrogeno e ossigeno.

Più importante è il fatto che le reazioni di dissociazione sono reazioni endotermiche e dunque una parte del calore disponibile viene da esse assorbito. In pratica è come se a partire da un certo punto il potere calorifico diminuisse all'aumentare della temperatura. Per conseguenza la temperatura teorica di combustione risulta più bassa di quella calcolabile senza tenere conto dei fenomeni dissociativi.



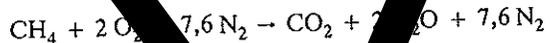
T_c Temperatura teorica di combustione calcolabile senza tenere conto della dissociazione;
 T_c' Temperatura teorica di combustione corretta.

Fig. 5.8

La cosa è resa più chiara dal diagramma di fig. 5.8 dove le linee tratteggiate rappresentano la situazione che si avrebbe in assenza di dissociazione, le linee piene la situazione reale. Anche se nel diagramma la cosa è stata un po' smentita dalla realtà, come già sopraddetto, la curva che dà il calore necessario per riscaldare i fumi è pochissimo influenzata dai fenomeni dissociativi. Si può di conseguenza lasciarla inalterata. Quello che importa invece è calcolare di quanto diminuisce all'aumentare della temperatura il calore disponibile. Ciò può essere fatto almeno approssimativamente conoscendo i valori delle varie temperature e pressioni.

Illustriamo il procedimento con un esempio. Il combustibile in esame sia metano puro bruciato con il quantitativo di aria teorica. Vuole calcolare qual è il calore perduto in ogni normalmetro cubo di metano originale a causa dei fenomeni dissociativi a 2000 °C.

Dalla reazione di combustione



si ricava che alla pressione totale di 1 atmosfera in assenza di dissociazione le pressioni parziali dell'anidride carbonica e dell'acqua valgono

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{10,6} = 0,094 \text{ atmosfere}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{10,6} = 0,188 \text{ atmosfere}$$

Il valore di α dipende dalla pressione parziale complessiva dei gas che prendono parte alla reazione di dissociazione, nel caso ad esempio dell'anidride carbonica da $p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2}$. Per dissociazioni non molto spinte si può assumere in prima approssimazione p uguale alla somma delle pressioni parziali dell'anidride carbonica e dell'eventuale ossigeno presenti in assenza di dissociazione, e analogamente per l'acqua.

Facendo riferimento alle curve di fig. 5.7 si vede che nel caso della combustione del metano a 2000 °C α della CO_2 vale 0,15 e α dell'acqua vale 0,04. Poiché da una mole di metano si sono formate una mole di CO_2 e due moli di H_2O , per ogni metro cubo di metano originale si decompongono $0,15 \text{ m}^3$ di CO_2 e $0,08 \text{ m}^3$ di H_2O . Se si considerano le due reazioni di decomposizione si nota come esse corrispondano all'opposto delle reazioni di combustione dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno. I poteri calorifici inferiori di questi due gas valgono rispettivamente 3.030 e 2.570 kcal/Nm³. Il calore perduto in seguito ai fenomeni dissociativi sarà dunque

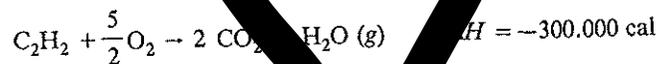
$$3.030 \cdot 0,15 + 2.570 \cdot 0,08 = 660 \text{ kcal}$$

Essendo il potere calorifico inferiore del metano uguale a 8.530 kcal/Nm³ il calore disponibile a 2000 °C risulta in definitiva $8.530 - 660 = 7.870$ kcal. I calcoli analoghi possono essere condotti per le altre temperature. Si hanno così i elementi per tracciare la curva dei calori effettivamente disponibili, la cui intersezione con quella del calore necessario per riscaldare i fumi dà la temperatura teorica di combustione corretta.

A temperature assai elevate (> 3000 °C) e per pressioni usate nei fenomeni dissociativi diventano notevolissimi: CO_2 e H_2O scompaiono del tutto e a un certo punto si comincia ad avere la parziale scissione degli stessi gas elementari con formazione di atomi singoli di ossigeno, di idrogeno e di azoto ed anche di radicali liberi, quali l'ossidrilico OH.

Per queste ragioni se in un processo di combustione si desidera raggiungere la temperatura più alta possibile, conviene talvolta regolare il rapporto combustibile/combustore in modo da evitare una combustione completa, con formazione però di sostanze meno soggette alla dissociazione termica.

Un esempio tipico è dato dalla combustione dell'acetilene con ossigeno. La reazione di ossidazione completa

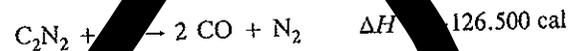


pur sviluppando un quantitativo di calore assai più alto della



permette di raggiungere in pratica una temperatura decisamente inferiore, in quanto le sostanze che si sviluppano nella seconda reazione non si dissociano in modo sensibile se non al di sopra dei 3000 °C.

Fra le normali reazioni di combustione quella che consente di raggiungere la temperatura più alta (~ 4.500 °C) sembra essere la reazione del cianogeno con ossigeno



Anche in questo caso la elevata temperatura realizzabile non è legata ad una tonalità termica particolarmente alta, ma alla bassa tendenza alla dissociazione dei prodotti di reazione.

La natura e l'estensione dei fenomeni dissociativi a temperature molto elevate sono prevedibili dai grafici delle figure 5.9 e 5.10, dove viene riportata la composizione della miscela gassosa di equilibrio ottenibile riscaldando acqua ed anidride carbonica in un ambiente ove la pressione totale sia mantenuta pari a 1 atmosfera. I valori delle frazioni molari dei vari gas sono stati calcolati partendo dai valori delle costanti di equilibrio delle possibili reazioni di dissociazione.

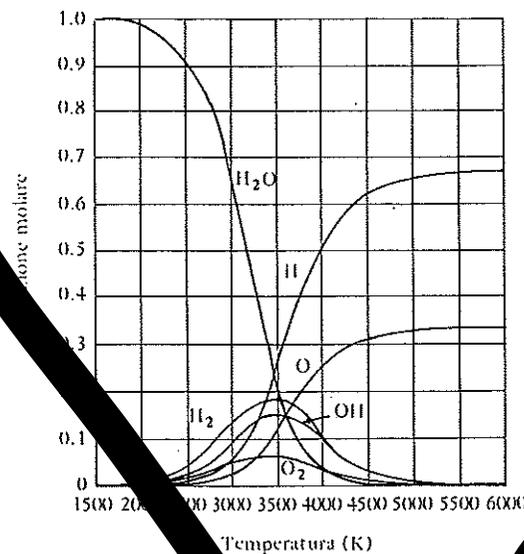


Fig. 5.9 - Prodotti di dissociazione termica dell'acqua alla pressione di 1 atmosfera.

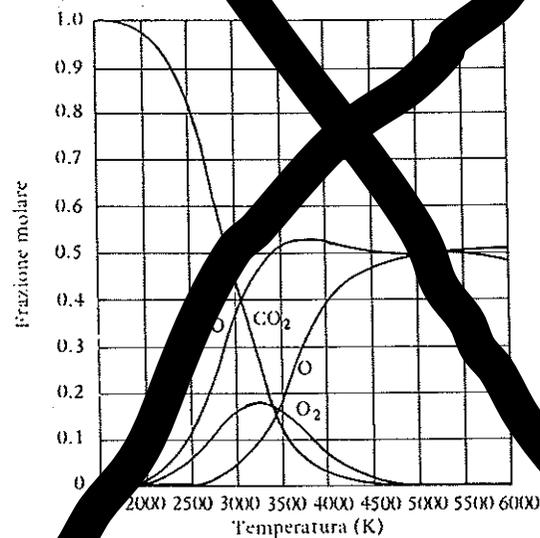


Fig. 5.10 - Prodotti di dissociazione termica dell'anidride carbonica alla pressione di 1 atmosfera.

Perdita al camino.

In un qualsiasi processo di combustione i prodotti gassosi della combustione stessa vengono inviati al camino e dispersi nell'atmosfera ad una temperatura che è sempre nettamente superiore a quella ambiente. Alla frazione di calore così perduto si dà il nome di perdita al camino. Questa può essere più esattamente definita come il rapporto fra la sommatoria dei calori sensibili al camino dei fumi prodotti dalla combustione di 1 kilogrammo o di 1 normalmetro cubo di combustibile ed il suo potere calorifico inferiore. A parità di temperatura dei fumi la perdita al camino è evidentemente tanto maggiore quanto maggiore è stato l'eccesso d'aria utilizzato nella combustione.

Come esempio di calcolo consideriamo il litantrace di cui alla pag. 69, supponiamo che la combustione sia avvenuta con un eccesso di aria del 40%, che la temperatura ambiente fosse di 0 °C e che i fumi siano stati inviati al camino a 300 °C. Il potere calorifico inferiore del litantrace è 7.600 kcal/kg.

Il volume complessivo dei fumi in presenza di un eccesso di aria del 40% è già stato calcolato (pag. 71): $\text{CO}_2 = 1,49 \text{ Nm}^3$; $\text{H}_2\text{O} = 0,50 \text{ Nm}^3$; $\text{SO}_2 = 0,01 \text{ Nm}^3$, $\text{N}_2 = 6,43 \text{ Nm}^3$; aria = $3,24 \text{ Nm}^3$. Il piccolo volume di anidride solforosa può essere inglobato in quello dell'anidride carbonica. Considerando i calori sensibili a 300 °C, ricavabili dalla tabella 5.1, abbiamo

$$\lambda = \frac{1,5 \cdot 136 + 0,5 \cdot 118 + 6,43 \cdot 94 + 3,24 \cdot 94}{7.600} = 15,4\%$$

Per alcune formule empiriche, fra le quali ricordiamo quella di Assenstein

$$\lambda = a \frac{t - \theta}{\% \text{CO}_{2\text{eff}}}$$

dove t è la temperatura dei fumi, θ la temperatura ambiente e a un coefficiente numerico che varia da combustibile a combustibile. Alcuni valori di a sono raccolti in tabella 5.2.

La comparsa a dei fumi della percentuale di anidride carbonica effettiva nei fumi secchi è giustificata dal fatto che la perdita al camino aumenta con l'aumentare del volume dei fumi, cui la percentuale di CO_2 è inversamente proporzionale.

Nel caso considerato esse sono la percentuale di CO_2 nei fumi pari al 13,3% la formula di Assenstein avrebbe dato ad un valore di $\lambda = 14,9\%$ abbastanza vicino a quello vero. Raramente però i risultati sono così soddisfacenti e preferibile eseguire il calcolo completo. Comunque si bruci sempre lo stesso

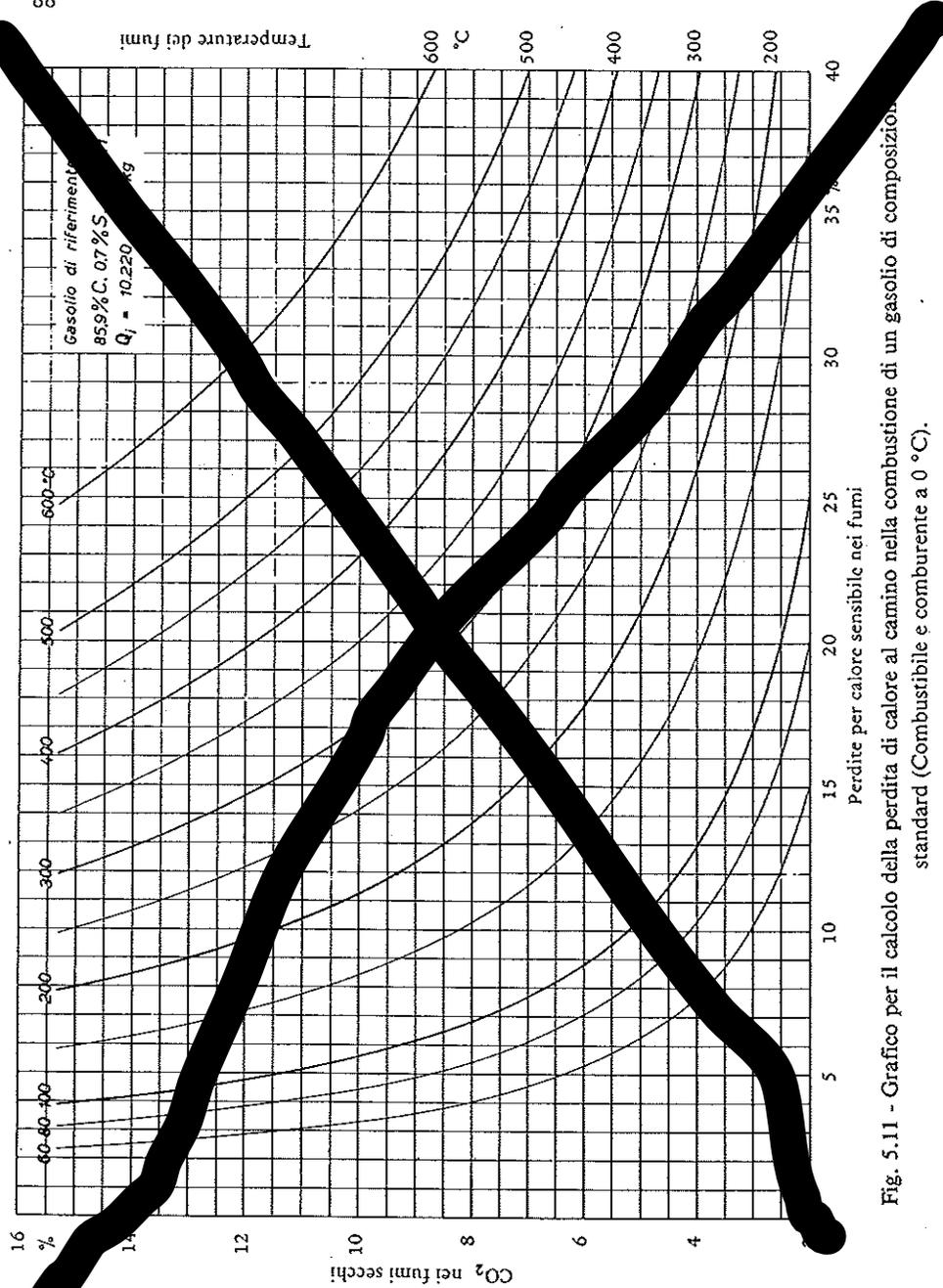


Fig. 5.11 - Grafico per il calcolo della perdita di calore al camino nella combustione di un gasolio di composizione standard (Combustibile e comburente a 0 °C).

ella 5.2. - Valori del coefficiente a per il calcolo della perdita di calore al camino con la formula...

Combustibile	
Legno	0,86
Resine xiloide	0,82
Litanite	0,66
Coke	0,74
Olio combustibile	0,53
Gas metano	1,10
Acqua	0,75

combustibile si può costruire dei grafici dove la perdita di calore al camino è diagrammaticamente funzione della percentuale di CO₂ e della temperatura dei fumi. In Fig. 5.11 è riportato uno di tali diagrammi riferito ad un combustibile...

Temperatura di ignizione. Limiti di infiammabilità.

Per temperatura di ignizione od accensione si intende la temperatura minima cui deve essere portata la miscela combustibile-comburente affinché si abbia l'inizio della reazione di combustione.

Tabella 5.3 - Temperatura di ignizione in aria di alcuni gas e vapori.

Sostanza	Temperatura in °C
Idrogeno	572
Ossido di carbonio	610
Metano	632
Etano	472
Propano	493
Butano	408
Etilene	490
Acetilene	305
Benzene	580
Cetano	235
Benzina	280-420

La temperatura di ignizione dipende da parecchi fattori, innanzi tutto dalla natura del combustibile, ma anche dal tipo di comburente, dalla pressione, dalle modalità di riscaldamento e, per i combustibili solidi e liquidi, dall'ampiezza della superficie di contatto con il comburente, cioè dalla finezza di macinazione o di polverizzazione.

Nel caso delle miscele gassose combustibile-comburente affinché la combustione innescata in un punto si propaghi a tutta la massa è necessario che i rapporti volumetrici di composizione siano compresi entro due limiti definiti, chiamati appunto limiti di infiammabilità superiore ed inferiore. I limiti di infiammabilità in aria di un certo numero di gas combustibili sono riportati in tabella 5.4. I valori sono da intendersi validi per la pressione di 1 atmosfera e per temperatura ambiente.

Un aumento di temperatura provoca sempre un allargamento del campo di infiammabilità. In prima approssimazione si può ammettere che, per temperature sino a 400 °C, un innalzamento di 100 °C della temperatura comporti una diminuzione del valore del limite inferiore pari a circa il 10% e un aumento del limite superiore pari a circa il 5% del valore iniziale di tale limite.

L'influenza della pressione è variabile da caso a caso. Spesso, ma non sempre, un aumento di pressione provoca un aumento del campo di infiammabilità.

Per i limiti di infiammabilità di miscele di combustibili vale la legge empirica di Le Chatelier esprimibile nella forma

$$L_m = \frac{100}{\frac{p_1}{L_1} + \frac{p_2}{L_2} + \dots + \frac{p_n}{L_n}}$$

dove p_1, p_2, p_n sono le percentuali in volume delle sostanze componenti la miscela combustibile, L_1, L_2, L_n i rispettivi limiti di infiammabilità (inferiori o superiori) e L_m il limite di infiammabilità della miscela (inferiore o superiore).

Ad esempio per una miscela combustibile costituita dalle tre sostanze A, B e C nelle percentuali rispettive del 50, 30 e 20% e nell'ipotesi che i valori dei limiti superiori di infiammabilità siano 40% per A , 60% per B e 80% per C , il limite di infiammabilità superiore è dato da

$$L_m = \frac{100}{\frac{50}{0,40} + \frac{30}{0,60} + \frac{20}{0,80}} = 0,50 = 50\%$$

La legge di Le Chatelier non è di applicazione generale e soffre di numerose limitazioni, essa è di regola tanto meglio osservata in pratica quanto più è si-

mile la natura chimica dei costituenti la miscela combustibile.

La legge di Le Chatelier può essere utilizzata anche nella forma

$$\frac{C_1}{L_1} + \frac{C_2}{L_2} = 1$$

dove C rappresenta la percentuale in volume che ogni combustibile deve avere nella miscela comburente - combustibile per raggiungere il limite inferiore di infiammabilità e L rappresenta il limite inferiore di infiammabilità di ciascun singolo combustibile.

Si abbia ad esempio una miscela formata da aria e dai due combustibili A e B , i cui limiti inferiori di infiammabilità valgano rispettivamente 10% e 20%; la miscela contenga il 6% di A e si voglia sapere qual è la percentuale di B sufficiente a raggiungere il limite inferiore di infiammabilità. Applicando la formula sopra riportata si ha

$$\frac{6}{10} + \frac{x}{20} = 1 \quad \text{da cui } x = 8.$$

Tabella 5.4 - Limiti di infiammabilità in aria di alcuni gas combustibili.

Sostanza	% minimo di gas in volume	% massimo di gas in volume
Idrogeno	4	75
Ossido di carbonio	13	74
Metano	5	15
Etano	3	12
Propano	2	9,5
n-Butano	2	8
Etilene	3	29
Acetilene	2,5	80
Benzene	1,5	7
Gas d'acqua	6	73
Gas naturale	5	15
Gas d'alto forno	35	75

Potenziale termico.

Il potenziale termico interessa in particolare i combustibili usati come carburanti (vedi oltre, pag. 132). Esso viene definito, come la quantità di calore che si sviluppa nella combustione completa con formazione di acqua di vapore di 1 Nm³ di miscela in proporzioni stechiometriche di combustibile gassoso o vaporizzato e di aria di combustione.

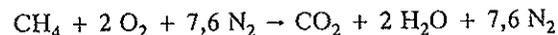
Come risulta dalla definizione il potenziale termico P_t è legato al potere calorifico inferiore dalla relazione

$$P_t = \frac{Q_i (+ Q_v)}{V_c + V_a}$$

dove V_c e V_a rappresentano i volumi di combustibile e di aria teorica espressi in normalmetri cubi e riferiti alla stessa quantità di combustibile cui è riferito il potere calorifico; Q_v è il calore di vaporizzazione del combustibile, esso entra in gioco solo nel caso dei combustibili liquidi; il potenziale termico viene espresso in kcal/Nm³.

Diamo qui di seguito alcuni esempi di calcolo del potenziale termico a partire dal potere calorifico.

Consideriamo dapprima un combustibile gassoso: il metano puro. Il suo potere calorifico inferiore è uguale a 8.530 kcal/Nm³. Dalla reazione di combustione

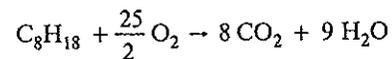


si vede che per bruciare 1 m³ di metano occorrono 9,6 m³ di aria. Avremo quindi

$$P_t = \frac{8.530}{1 + 9,6} = 805 \text{ kcal/Nm}^3$$

valore che, anche se inferiore a quello medio delle benzine, è ancora abbastanza alto e giustifica l'impiego del metano come carburante.

Come combustibile liquido consideriamo una miscela di vari isomeri dell'ottano C₈H₁₈, di cui si conosca il potere calorifico superiore pari a 11.600 kcal/kg. La reazione di combustione è



Una mole (114 grammi) di ottano dà origine a 9 moli (9 · 18 = 162 grammi)

di acqua; 1 kg a 162 : 114 = 1,42 kg. Il potere calorifico inferiore è dato da

$$Q_i = Q_s - n \cdot 600 = 11.600 - 1,42 \cdot 600 = 10.750 \text{ kcal/kg}$$

Notiamo però che questo valore corrisponde al calore ottenibile dall'ottano liquido, mentre la combustione cui fa riferimento il potenziale termico ha luogo a partire da combustibile già vaporizzato. Per ottenere il passaggio di 1 kg di C₈H₁₈ da liquido a vapore sono necessarie 100 kcal (calore di vaporizzazione) (*) che saranno state fornite prima e fuori dall'ambiente di combustione e che verranno restituite nella combustione stessa. A numeratore dell'espressione che dà il potenziale termico nel caso dei combustibili liquidi bisogna quindi aggiungere anche il calore di vaporizzazione.

Per quanto riguarda il denominatore, il termine V_c rappresenta il volume occupato da 1 kg (quantità cui è riferito il potere calorifico) di C₈H₁₈ allo stato di vapore; assumendo in primissima approssimazione un volume molare di 22,4 Nm³/kilomole, possiamo impostare la proporzione

$$114 : 22,4 = 1 : V_c$$

da cui $V_c = 0,196 \text{ Nm}^3$. Dalla reazione di combustione abbiamo che per bruciare una mole di ottano occorrono 12,5 moli di ossigeno e dunque 12,5 · 4,8 = 60 moli di aria, per cui $V_a = 0,196 \cdot 60 = 11,8$. Il potenziale termico del C₈H₁₈ è dato in definitiva da

$$P_t = \frac{10.750 + 100}{0,196 + 11,8} = 904 \text{ kcal/Nm}^3.$$

Si noti che, pure essendo 0,196 Nm³ un valore largamente approssimato, il valore 11,8 per V_a è quasi esatto, in quanto anche se per comodità è stato calcolato facendo riferimento a V_c esso rappresenta in realtà il volume occupato da 60 : 114 chilomoli dei gas costituenti l'aria, i quali si comportano praticamente come gas perfetti e in condizioni normali assumono un valore vicinissimo a 22,4 m³ per kilomole.

dei fumi.

Da quanto illustrato in precedenza appare evidente che la conoscenza della composizione chimica dei fumi ed in particolare delle percentuali di anidride

(*) Il calore di vaporizzazione è praticamente lo stesso per tutti gli isomeri dell'ottano.

carbonica e di ossigeno è di fondamentale importanza per il controllo del processo di combustione.

L'analisi dei fumi può essere eseguita con i metodi tradizionali dell'analisi chimica facendo uso del classico apparecchio di Orsat, che consiste in un tubo di vetro graduato nel quale vengono raccolti per aspirazione 100 cm³ di gas da analizzare. Una serie di "laboratori", costituiti ciascuno da due tubi di vetro piuttosto larghi collegati fra loro inferiormente da un tubicino ad U.

Nel primo laboratorio è contenuta una soluzione acquosa di perossido di potassio che assorbe l'anidride carbonica, nel secondo una soluzione alcalina di pirogallato potassico che assorbe l'ossigeno, nel terzo una soluzione ammoniacale di cloruro rameico che assorbe l'ossido di carbonio. Attraverso un sistema di tubi capillari e di rubinetti il gas in esame viene inviato successivamente nei tre laboratori e riportato ogni volta nel tubo di misura; le diminuzioni di volume via via registrate corrispondono alle percentuali di H₂, O₂ e CO, il resto si assume sia azoto.

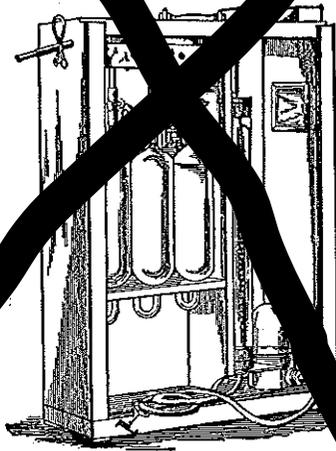
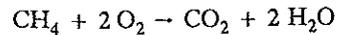
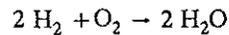


Fig. 5.12 - Apparecchio di Orsat.

Se nel gas sono contenuti anche idrogeno e metano si aggiunge invece a questo punto un volume noto di aria o di ossigeno e si porta il tutto a contatto con una spirale di platino riscaldata in modo che abbiano luogo le reazioni



Si misura la diminuzione di volume conseguente le due reazioni e il volume di CO₂ formatasi. Questo corrisponde al volume di metano. Dalla diminuzione del volume totale si sottrae il doppio del volume del metano (nella combustione di una molecola di CH₄ scompaiono due molecole di gas); rimane così la contrazione dovuta alla combustione dell'idrogeno, valore che moltiplicato per 2/3 dà il volume dell'H₂ originariamente presente.

Per il controllo della combustione l'analisi chimica per assorbimento sopra descritta è spesso sostituita da metodi fisici che consentono determinazioni immediate ed automatiche con possibilità di registrazione continua.

Per l'analisi di carbonica si può ricorrere alla misura della conducibilità termica, intesa nel senso della capacità del gas di asportare calore da un corpo caldo. Le molecole di CO₂ triatomiche, di peso molecolare più elevato e meno veloci, possiedono infatti una conducibilità inferiore a quella degli altri costituenti i fumi essiccati (N₂ e CO) tutti biatomici e a peso molecolare molto vicino fra loro (vedi tabella).

Tabella 5.5 - Conducibilità termica (capacità di asportare calore da un corpo caldo) relativa di alcuni gas a 0 °C.

Sostanza	Conducibilità relativa
Aria	1,00
Ossigeno	1,01
Azoto	1,00
Idrogeno	7,15
Cloro	0,33
Ossido di carbonio	0,96
Anidride carbonica	0,60
Anidride solforosa	0,34
Metano	1,25
Acetilene	0,78

Gli apparecchi nei quali si fa uso consistono fondamentalmente in un ponte di Wheatstone i cui due rami del ponte sono fili metallici di uguale resistenza riscaldati dal passaggio della corrente. Uno dei fili è contenuto in un tubicino nel quale si fa fluire i fumi da analizzare, l'altro in un tubicino nel quale si fa fluire aria secca che serve come gas di riferimento. Se i due gas avessero la stessa conducibilità termica i due fili si troverebbero alla stessa temperatura, avrebbero la stessa resistenza elettrica e il ponte sarebbe bilanciato; in caso contrario

La differenza di potenziale fra *A* e *B* sarà tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di conduttività e dunque la percentuale di CO_2 nei fumi. L'apparecchio viene tarato empiricamente con miscele aria-anidride carbonica di diversa composizione (fig. 5.13).

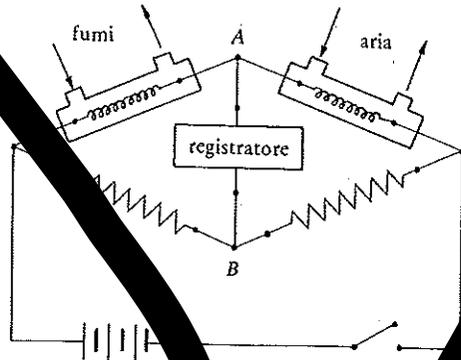


Fig. 5.13 - Schema di apparecchiatura per la determinazione della percentuale di anidride carbonica nei fumi.

Come si vede dalla tabella l'anidride solforosa presenta una conduttività termica inferiore a quella dell'anidride carbonica. Nel caso di combustibili contenenti quantità di zolfo non trascurabili essa deve dunque essere eliminata dai fumi prima della misura, il che può essere ottenuto facendo gorgogliare il gas in una soluzione di dicromato potassico acida per acido solforico.

Per il dosamento dell'ossigeno si può sfruttare il fatto che questo gas è paramagnetico mentre tutti gli altri costituenti dei fumi sono diamagnetici.

L'apparecchio utilizzato è costituito da un tubo di vetro della forma indicata in fig. 5.14. Nel tratto centrale è inserito un filamento metallico che costituisce due bracci di un ponte di Wheatstone.

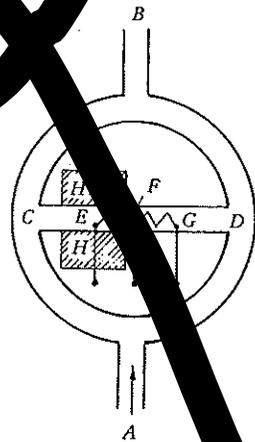


Fig. 5.14 - Schema di apparecchiatura per la determinazione termomagnetica della percentuale di ossigeno nei fumi.

Il filamento, riscaldato dal passaggio della corrente, si trova parzialmente immerso in un forte campo magnetico creato dal magnete permanente *H*. Se nel gas che fluisce nel tubo con direzione *A* - *B* è contenuto ossigeno, questo, per la sua suscettività magnetica diminuisce all'aumentare della temperatura, subendo una maggiore attrazione all'estremità *C* che non alla *D* del tubo diamagnetico. Questo perché il campo magnetico è più vicino a *C* e perché da questa parte le molecole di ossigeno arrivano a contatto del campo ancora freddo e genera quindi una corrente di gas in direzione *C* - *D*, la quale asporta calore dal filamento. Il tratto *FE* è investito per primo dal gas ancora freddo e si raffredda di più del tratto *FG*, che viene a contatto con un gas già parzialmente riscaldato; la resistenza dei due tratti di filamento non è più la stessa e il ponte si sbilancia. L'intensità della corrente gassosa e dunque lo sbilanciamento del ponte sono proporzionali alla percentuale di ossigeno, che può essere così determinata.

Per la misura della percentuale di ossigeno nei fumi si sta oggi diffondendo l'uso delle cosiddette sonde a ossido di zirconio.

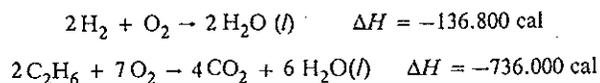
Si tratta di vere e proprie pile elettrolitiche dove l'elettrolita è appunto rappresentato da ZrO_2 addizionato di piccole quantità di altri ossidi, specie di elementi bivalenti; si viene così ad avere una fase che presenta una conduttività di tipo ionico legata alla migrazione all'interno del reticolo cristallino di ioni O^{2-} . Se le due facce di una piastrina di questa sostanza sono esposte ad atmosfere a differente pressione parziale di ossigeno, si forma una pila di concentrazione la cui forza elettromotrice è retta dall'equazione di Nernst

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} + \text{cost}$$

dove p_{O_2} è la pressione di ossigeno da determinare, p'_{O_2} quella di un gas di riferimento, usualmente l'aria. Essendo tutte le altre grandezze note la misura di *E* fornisce il valore di p_{O_2} e quindi della percentuale di ossigeno nel gas in esame.

ESERCIZI

- 1) Calcolare il potenziale termico di un gas che presenta la seguente composizione (percentuali in volume): $H_2 = 80\%$; $C_2H_6 = 20\%$. Reazioni di combustione:



Per il calcolo del potenziale termico possiamo fare uso della relazione

$$P_t = \frac{Q_i}{V_c + V_a}$$

dove Q_i è il potere calorifico inferiore, V_c e V_a sono i volumi di combustibile ed aria riferiti alla stessa quantità di combustibile cui è riferito il potere calorifico, nel nostro caso 1 Nm^3 .

Poiché nella formula compare il potere calorifico inferiore conviene stabilire innanzitutto quanto vale il ΔH delle due reazioni nel caso in cui si formi acqua vapore. Il calore di vaporizzazione dell'acqua è $600 \text{ calorie/grammo}$, il calore di vaporizzazione di 1 mole è $18 \cdot 600 = 10.800 \text{ calorie}$.

Il ΔH della prima reazione sarà dunque:

$$-136.800 + 2 \cdot 10.800 = -115.200$$

Il ΔH della seconda reazione

$$-736.000 + 6 \cdot 10.800 = -671.200$$

Nella prima reazione compaiono due molecole di H_2 , il potere calorifico inferiore dell'idrogeno puro è perciò dato da $115.200 : 44,8 = 2570 \text{ kcal/Nm}^3$. Quello dell'etano da $671.200 : 44,8 = 14.980 \text{ kcal/Nm}^3$. Il potere calorifico inferiore del gas in esame è di conseguenza

$$0,8 \cdot 2570 + 0,2 \cdot 14.980 = 5.050 \text{ kcal/Nm}^3$$

Il volume V_c in un caso come questo (combustibile gassoso) è evidentemente uguale a 1. Per bruciare i $0,8 \text{ metri cubi}$ di H_2 contenuti in 1 metro cubo di combustibile occorre un volume metà di ossigeno, per bruciare i $0,2 \text{ m}^3$ di etano occorre un volume $3,5 (7 : 2)$ volte maggiore di ossigeno. Il volume complessivo di ossigeno necessario per bruciare 1 metro cubo di gas è così

$$V_{O_2} = 0,8 \cdot 0,5 + 0,2 \cdot 3,5 = 1,1 \text{ m}^3$$

Il volume di aria si ottiene moltiplicando il valore precedente per 4,8

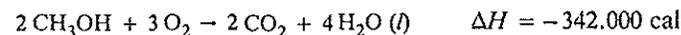
$$V_a = 1,1 \cdot 4,8 = 5,28 \text{ m}^3$$

Il potenziale termico è in definitiva dato da

$$P_t = \frac{5.050}{1 + 5,28} = 804 \text{ kcal/Nm}^3.$$

- 2) Calcolare la temperatura teorica di combustione dell'alcol metilico (sostanza liquida) nell'ipotesi che la combustione sia stata effettuata con un eccesso di aria del 30%.

Reazione di combustione



Calcoliamo innanzitutto il potere calorifico inferiore dell'alcol metilico. Nella reazione sopra riportata si formano quattro molecole di acqua, dunque il ΔH con formazione di acqua vapore è dato da

$$-342.000 + 4 \cdot 10.800 = -298.800$$

Il peso molecolare dell'alcol metilico è 32, nell'equazione ne compaiono due molecole, il potere calorifico inferiore vale perciò $298.800 : 64 = 4670 \text{ kcal/kg}$.

Per bruciare due molecole di CH_3OH occorrono tre molecole di O_2 , per bruciarne 1 kg ne occorrono

$$64 : 67,2 = 1 : x \quad x = 1,05 \text{ Nm}^3$$

A questi si accompagnano $3,8 \cdot 1,05 = 3,99 \text{ Nm}^3$ di azoto; complessivamente $1,05 + 3,99 = 5,04 \text{ Nm}^3$ di aria teorica. Nel caso in esame ne sono stati utilizzati altri $0,30 \cdot 5,04 = 1,51 \text{ Nm}^3$ in eccesso.

Per il calcolo del volume dei fumi possiamo utilizzare il valore già disponibile dell'ossigeno teorico, considerando che ogni tre molecole di O_2 si formano due molecole di anidride carbonica e quattro molecole di vapor d'acqua.

$$V_{CO_2} = 1,05 \cdot \frac{2}{3} = 0,7 \text{ Nm}^3 ; \quad V_{H_2O} = 1,05 \cdot \frac{4}{3} = 1,4 \text{ Nm}^3$$

Tenendo presente che nei fumi compaiono anche l'azoto e l'aria in eccesso abbiamo che bruciando nelle condizioni indicate 1 kg di alcol metilico si ottengono

CO ₂	0,70 Nm ³
H ₂ O	1,40 Nm ³
N ₂	3,99 Nm ³
Aria	1,51 Nm ³

Cominciamo tentativamente a calcolare il calore necessario per portare i fumi a 1400 °C

$$Q_{1400} = 0,7 \cdot 784 + 1,4 \cdot 615 + 3,99 \cdot 483 + 1,51 \cdot 486 = 4071 \text{ kcal}$$

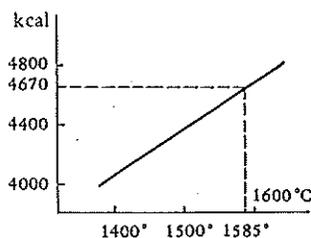
Per portare i fumi a 1500 °C

$$Q_{1500} = 0,7 \cdot 847 + 1,4 \cdot 666 + 3,99 \cdot 520 + 1,51 \cdot 524 = 4.391 \text{ kcal}$$

Per portare i fumi a 1600 °C

$$Q_{1600} = 0,7 \cdot 910 + 1,4 \cdot 720 + 3,99 \cdot 558 + 1,51 \cdot 562 = 4.720 \text{ kcal}$$

Tracciamo ora un tratto del grafico che dà il calore necessario per portare i fumi alle varie temperature.

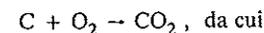


Interpolando in corrispondenza al calore disponibile ($Q_i = 4.670$), otteniamo

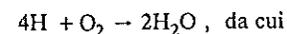
$$T_c = 1585 \text{ °C.}$$

- 3) Un litantrace presenta la seguente analisi elementare: C = 82%; H = 4%; O = 8%; ceneri = 6%. Nei fumi essiccati è stata misurata una percentuale di ossigeno del 6,5% in volume. Calcolare la temperatura teorica di combustione in queste condizioni, sapendo che il potere calorifico inferiore del litantrace vale 7.500 kcal/kg.

Calcoliamo innanzitutto il volume di aria in condizioni normali teoricamente necessaria alla combustione di 1 kg di litantrace.



$$12 : 22,4 = 0,82 : x \quad x = 1,53 \text{ Nm}^3 \text{ di } O_2 \quad \text{necessari per la combustione del carbonio}$$



$$4 : 22,4 = 0,04 : y \quad y = 0,224 \text{ Nm}^3 \text{ di } O_2 \quad \text{necessari per la combustione dell'idrogeno}$$

$$32 : 22,4 = 0,08 : z \quad z = 0,056 \text{ Nm}^3 \text{ di } O_2 \quad \text{corrispondenti all'ossigeno già contenuto in 1 kg di litantrace}$$

$x + y - z = 1,53 + 0,224 - 0,056 = 1,70 \text{ Nm}^3$ di O₂ che bisogna fornire dall'esterno.
 $3,8 \cdot 1,70 = 6,46 \text{ Nm}^3$ di N₂ che accompagnano l'ossigeno.
 $1,70 + 6,46 = 8,16 \text{ Nm}^3$ di aria teorica per la combustione di 1 kg di litantrace.

Calcoliamo ora i volumi dei fumi che si otterrebbero se la combustione avvenisse con un quantitativo di aria teorico.

Il volume della CO₂ è uguale a quello dell'ossigeno utilizzato per bruciare il carbonio: 1,53 Nm³.

Il volume del vapor d'acqua è doppio di quello dell'ossigeno utilizzato per bruciare l'idrogeno: $0,224 \cdot 2 = 0,45 \text{ Nm}^3$.

In più abbiamo i 6,46 Nm³ di N₂ introdotti con l'aria.

Complessivamente $1,53 + 0,45 + 6,46 = 8,44 \text{ Nm}^3$. Se ci limitiamo ai fumi essiccati non dobbiamo considerare il vapor d'acqua e abbiamo $1,53 + 6,46 = 7,99 \text{ Nm}^3$.

In definitiva 8,16 m³ di aria corrispondono a 7,99 m³ di fumi essiccati (gas combustibili).

Nei fumi effettivi è stato misurato il 6,5% di O₂, che corrisponde al $6,5 \cdot 4,8 = 31,2\%$ di aria. 100 parti in volume di fumi sono composte dunque da 31,2 parti di aria e 68,8 parti di gas combustibili. Con la proporzione

$$8,16 : 7,99 = t : 68,8 \quad t = 70,3.$$

troviamo l'aria che ha dato origine a 68,8 parti di gas combustibili. L'eccesso di aria utilizzato nella combustione è dunque stato di

$$\frac{31,2}{70,3} = 44,4\%$$

Poiché il volume teorico di aria per 1 kg di litantrace era di 8,16 Nm³ l'aria usata in eccesso è data da 8,16 · 0,444 = 3,62 Nm³, che sono ovviamente passati nei fumi. Bruciando 1 kg di litantrace otteniamo di conseguenza

CO ₂	1,53 Nm ³
H ₂ O	0,45 Nm ³
N ₂	6,46 Nm ³
Aria	3,62 Nm ³

Possiamo passare ora al calcolo della temperatura teorica di combustione. Cominciamo a calcolare il calore necessario per portare i fumi a 1500 °C:

$$Q_{1500} = 1,53 \cdot 847 + 0,45 \cdot 666 + 6,46 \cdot 520 + 3,62 \cdot 524 = 6.854$$

Per portare i fumi a 1600 °C:

$$Q_{1600} = 1,53 \cdot 910 + 0,45 \cdot 720 + 6,46 \cdot 558 + 3,62 \cdot 562 = 7.355$$

Per portare i fumi a 1700 °C:

$$Q_{1700} = 1,53 \cdot 974 + 0,45 \cdot 772 + 6,46 \cdot 597 + 3,62 \cdot 600 = 7.866$$

Tracciando un tratto del grafico che dà il calore necessario per riscaldare i fumi in funzione della temperatura da raggiungere e interpolando in corrispondenza al calore disponibile ($Q_i = 7.500$), otteniamo

$$T_c = 1628 \text{ °C}$$

temperatura alla quale i fenomeni di dissociazione possono ancora essere considerati in pratica trascurabili.

Capitolo Sesto

COMBUSTIBILI SOLIDI

La classificazione razionale e logica dei combustibili è quella basata sul loro stato di aggregazione. In base a tale criterio abbiamo tre grandi gruppi: combustibili solidi - combustibili liquidi - combustibili gassosi. In seno ad ognuno di questi gruppi un'altra definizione può essere fatta: combustibili naturali, che si trovano già preformati in natura, e combustibili artificiali, che derivano dai precedenti attraverso una serie di trasformazioni di natura fisica o chimica.

I combustibili solidi naturali sono rappresentati dal legno e dai suoi derivati: *torba*, *lignite*, *litantrace*, *antracite*. L'unico combustibile solido artificiale di interesse tecnico è oggi il coke.

L'importanza dei combustibili solidi è attualmente alquanto diminuita a causa degli svantaggi di natura tecnica ed economica che essi presentano nei riguardi dei liquidi e dei gassosi. In molti paesi tuttavia una notevole frazione dell'energia utilizzata per uso industriale o domestico è ottenuta a partire da combustibili solidi, frazione destinata ad aumentare a causa delle sempre maggiori difficoltà di reperimento dei combustibili liquidi e gassosi.

Il legno è ormai scarsamente usato come combustibile, sebbene conservi ancora notevole importanza come materiale da costruzione e come materia prima per l'industria chimica. Un cenno alle caratteristiche fondamentali non è però fuori luogo, poiché da esso hanno avuto origine tutti gli altri combustibili solidi.

Dal punto di vista chimico il legno è costituito essenzialmente da *cellulosa* e da *lignina*. La cellulosa è un polisaccaride di composizione corrispondente alla formula $(C_{10}H_{16}O_5)_n$, che deriva dalla condensazione di un numero assai elevato di molecole di glucosio. La lignina è una sostanza a struttura aromatica di composizione non esattamente definita, che probabilmente deriva da parziale disidratazione e ossidazione della cellulosa; ha un tenore di carbonio decisamente più elevato di quello della cellulosa. Accanto ai due componenti fondamentali vi sono varie altre sostanze, quali gomme, resine, cere e composti inorganici vari.