

Appunti ed Esercizi di *Fisica Tecnica e Macchine Termiche*

Cap. 12. Combustibili e combustione

Nicola Forgione

Paolo Di Marco

Versione 02.02 – 20.02.02.

La presente dispensa è redatta ad esclusivo uso didattico per gli allievi dei corsi di studi universitari dell'Università di Pisa. Gli autori se ne riservano tutti i diritti. Essa può essere riprodotta solo totalmente ed al fine summenzionato, non può essere alterata in alcuna maniera o essere rivenduta ad un costo superiore a quello netto della riproduzione. Ogni altra forma di uso e riproduzione deve essere autorizzata per scritto dall'autore. Gli autori saranno grati a chiunque segnali loro errori, inesattezze o possibili miglioramenti.

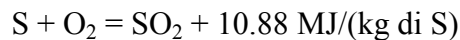
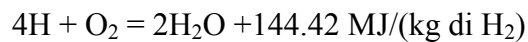
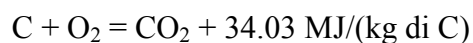
1. Definizione

La combustione è una reazione chimica di ossidazione, fra un combustibile ed un comburente (in genere l'ossigeno), con sviluppo di energia termica (ovvero è una reazione esotermica). Da questa reazione si generano nuovi componenti, i prodotti della combustione.

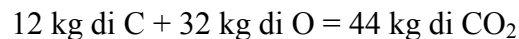
La conoscenza del fenomeno della combustione ha un enorme importanza sia in termini di risparmio energetico che ecologico, per l'inquinamento atmosferico prodotto dai fumi.

2. La reazione di combustione

Gli elementi chimici contenuti nei combustibili fossili che reagendo con l'ossigeno danno luogo a reazioni esotermiche sono, principalmente, il carbonio, l'idrogeno e lo zolfo:



Durante il processo di combustione la massa di ciascun elemento rimane invariata per cui può essere eseguito un bilancio di massa che nel caso della reazione di ossidazione del carbonio fornisce:



Quindi, 1 kg di carbonio puro per una combustione stechiometricamente completa richiede $32/12=2.667$ kg di ossigeno. Essendo poi l'aria costituita da circa il 23,2 % in massa da ossigeno per la combustione di 1 kg di carbonio è necessario, teoricamente, $2.667/0.232=11.56$ kg di aria. Procedendo in modo analogo si trova che per la combustione di 1 kg di idrogeno puro sono necessari 34.48 kg di aria, mentre per 1 kg di zolfo puro sono necessari 4.31 kg di aria.

Si definisce **aria teorica**, a_t , la minima quantità di aria necessaria per far avvenire la combustione completa di 1 kg di combustibile. Ovviamente questa grandezza dipende unicamente dalla composizione del combustibile e può essere determinata attraverso la seguente formula:

$$a_t \equiv \frac{m_{a,t}}{m_c} = 11.56x_C + 34.48x_H + 4.31x_S - 4.31x_O \quad (1)$$

dove le x rappresentano, rispettivamente, la frazione in massa di carbonio, idrogeno, zolfo ed ossigeno presenti nel combustibile.

A causa del non perfetto mescolamento dei reagenti, l'aria teorica non è sufficiente a portare a termine completamente la reazione di combustione: è pertanto necessario aggiungere un eccesso d'aria. Si ottiene così il valore della cosiddetta **aria pratica**:

$$a_p \equiv \frac{m_{a,p}}{m_c} = n a_t \quad (2)$$

In genere n , detto **indice d'aria**, varia tra 1 e 1.5 a seconda della conformazione del bruciatore (tanto più esso è sofisticato tanto più n è prossimo a 1), ma può arrivare fino a 3.5 qualora si voglia limitare la temperatura di combustione, ad es. per non danneggiare gli organi delle macchine o per ridurre la formazione di ossidi di azoto. Di solito il valore di n viene regolato dall'analisi (in continuo per i grandi impianti, o periodica) dei prodotti di combustione.

In alcuni casi è possibile incontrare in letteratura il cosiddetto **eccesso d'aria** definito come: $e = (a_p - a_t) / a_t$. L'eccesso d'aria e l'indice d'aria sono legati tra loro dalla relazione: $e = n - 1$ (un indice d'aria pari a 1.1 equivale ad un eccesso d'aria del 10 %).

In figura 1 viene riportato l'andamento qualitativo della frazione in volume di CO_2 (y_{CO_2}) e di O_2 (y_{O_2}) presenti nei fumi secchi in funzione dell'indice d'aria n . La misura di queste grandezze, effettuata dagli analizzatori dei prodotti di combustione, è importante perché correla l'eccesso d'aria ($n-1$) al rendimento della combustione. E' evidente che all'aumentare dell'eccesso d'aria, restando costante il volume di CO_2 , la percentuale di CO_2 nei fumi diminuisce, mentre quella di ossigeno aumenta. Il valore dell'indice d'aria si può ottenere dalla misura della concentrazione *residua* di ossigeno nei fumi, y_{O_2} , tramite la formula seguente

$$n \approx \frac{0.21}{0.21 - y_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

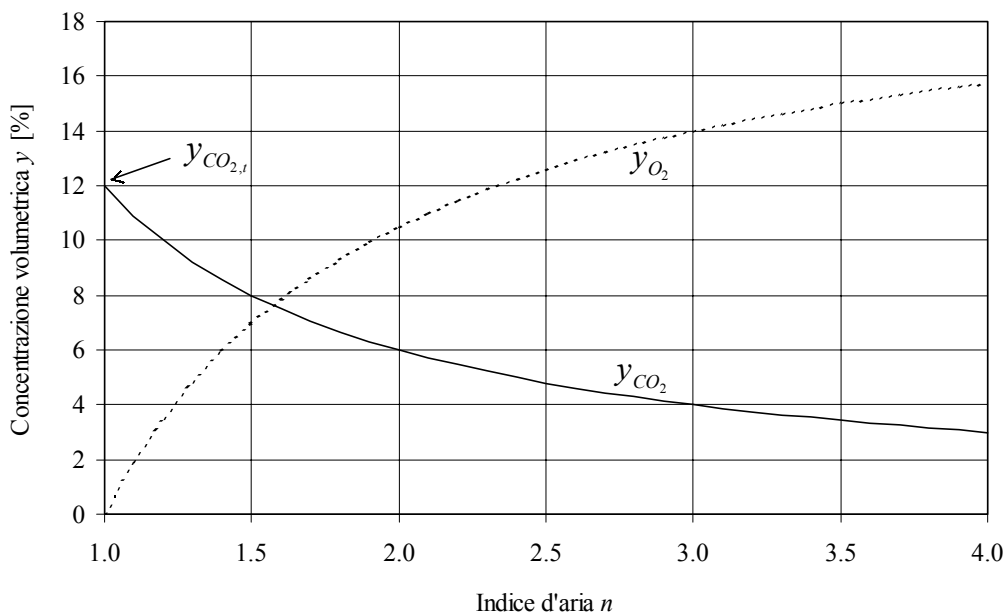


Figura 1: Frazione volumetrica di CO_2 e di O_2 nei fumi secchi nel caso di metano (CH_4).

Oltre all'aria teorica, esistono altre proprietà caratteristiche del combustibile le più importanti delle quali verranno brevemente riportate nel seguito.

Il **potere calorifico superiore**, H_s , è la quantità totale di calore sviluppata dalla reazione di combustione completa dell'unità di massa del combustibile e può essere approssimativamente valutato come:

$$H_s \cong 34.03x_C + 144.42x_H + 10.88x_S \quad [\text{MJ}/(\text{kg di combustibile})] \quad (4)$$

Nella combustione di combustibili contenenti idrogeno, nei fumi è presente acqua allo stato di vapore; il passaggio dell'acqua dallo stato liquido allo stato di vapore comporta la perdita del calore latente di vaporizzazione (circa 2500 kJ/kg) dal calore di combustione. Il calore effettivamente disponibile per lo scambio termico è quindi solo quello sensibile e viene chiamato **potere calorifico inferiore**, H_i (circa il 10 % inferiore ad H_s).

Più rigorosamente, il potere calorifico è definito come la differenza tra l'entalpia dei reagenti e quella dei prodotti in una reazione a temperatura e pressione costante. Quindi esso dipende anche, seppur lievemente, dalla temperatura del combustibile e dell'aria e dallo stato di aggregazione del combustibile.

Se la pressione parziale del vapor d'acqua nei fumi è, alla temperatura dei fumi, uguale a quella di saturazione si ha la condensa (nella pratica questo avviene anche quando i fumi sono a contatto con superfici a temperatura inferiore a quella di rugiada). La condensa può essere pericolosa per i combustibili che contengono zolfo in quanto si ha formazione di acido solforico, corrosivo nei confronti dell'acciaio. E' questo il motivo per il quale, generalmente, nelle caldaie industriali (tranne in quelle a condensazione) il vapore d'acqua contenuto nei fumi non viene condensato. Dove non espressamente specificato si farà, quindi, riferimento sempre al potere calorifico inferiore.

Tra il potere calorifico superiore e quello inferiore vi è la relazione:

$$H_i \cong H_s - 2.5 m_{H_2O} \quad [\text{MJ}/(\text{kg di combustibile})] \quad (5)$$

dove m_{H_2O} è la massa di acqua formatasi in seguito alla combustione di 1 kg di combustibile.

Dalla tabella 1 si nota come il rapporto H/a_t è pressoché indipendente dal tipo di combustibile usato e vale all'incirca 3 MJ/kg; cioè occorrono 1 kg di aria per ogni 3 MJ di energia generata dalla combustione.

La **temperatura di accensione** è la temperatura alla quale, alla pressione atmosferica, il processo di combustione nella miscela stechiometrica costituita da vapori del combustibile liquido (o dal gas) più l'aria avviene e perdura in modo stabile. Si comprende, quindi, come la combustione per innescarsi abbia bisogno della presenza contemporanea di tre fattori: il combustibile, il comburente ed il calore. Una volta innescata la reazione di combustione, la fiamma deve essere mantenuta ad una temperatura superiore a quella minima di accensione. Se nella regione della fiamma la miscela in fase di combustione viene raffreddata ad un valore di temperatura inferiore a quella di accensione, il processo di combustione si arresta e la fiamma si spegne.

La **temperatura teorica di combustione** è la temperatura raggiunta dai prodotti della combustione quando questa è completa ed avviene adiabaticamente. La temperatura di combustione dipende dal potere calorifico e dall'aria pratica e si determina con buona approssimazione come

$$T_f \cong T_a + \frac{H_i}{c_{p,f} n a_t} \quad (6)$$

dove $c_{p,f}$ è il calore specifico dei fumi (circa 1.1 kJ/kgK) e T_a la temperatura dell'aria in ingresso. T_f oscilla in pratica tra 1200 e 2000 °C, a seconda del combustibile e dell'indice d'aria. Da notare che localmente la temperatura di fiamma può anche eccedere il valore su indicato, favorendo così la produzione di ossidi di azoto. Al contrario, i fenomeni di *dissociazione* (ovvero la separazione di molecole complesse in molecole o radicali più semplici, dovuta all'alta temperatura), che assorbono energia, possono ridurre la temperatura effettiva di combustione.

In figura 2 è riportato l'andamento della temperatura teorica nel caso di combustione di metano, in funzione dell'indice d'aria n , per alcune temperature di preriscaldamento dell'aria.

Dato che il rapporto tra H_i/a_i è pressoché indipendente dal tipo di combustibile usato si ha che anche la temperatura teorica di combustione risulta pressoché indipendente dal tipo di combustibile usato.

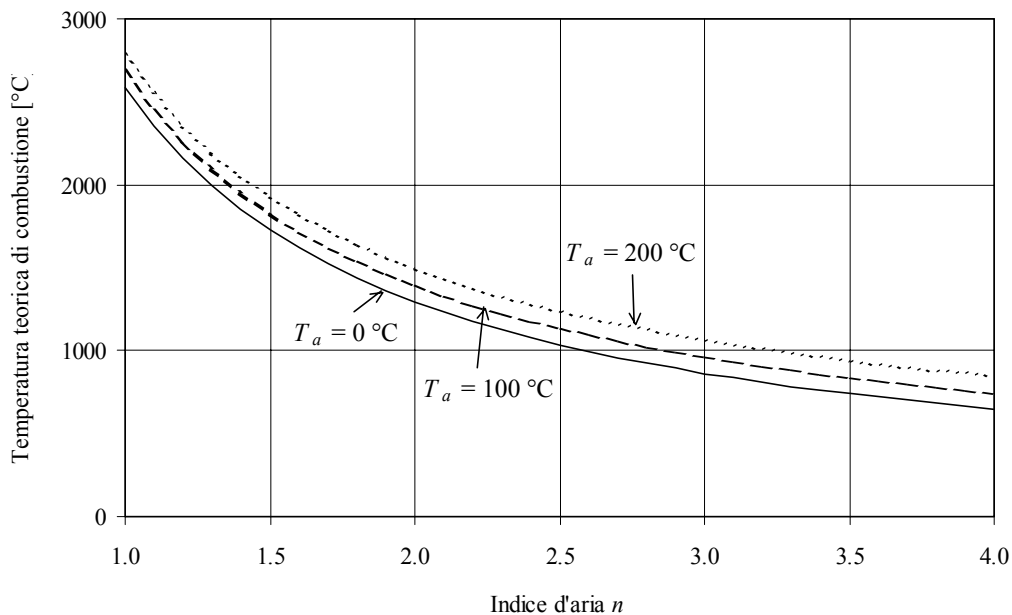


Figura 2: Temperatura teorica di combustione nel caso di metano (CH_4).

ESEMPIO 1 – Combustione dell'etano

In un impianto petrolchimico si ha a disposizione dell'etano (C_2H_6) che viene utilizzato per alimentare un motore alternativo ad accensione comandata. Determinare:

1. la percentuale di massa di carbonio (C) e di idrogeno (H) presenti nel combustibile;
2. l'aria teorica necessaria;
3. il valore approssimato del potere calorifico inferiore.

Sapendo che il motore funziona a regime con un rapporto aria/combustibile effettivo pari a 17.73 kg_a/kg_c , calcolare l'indice d'aria n e la massa effettiva dei fumi.

Ricaviamo la massa di 1 kmole di etano:

$$2 \text{ atomi di C} \cdot 12.011 \text{ kg/kmole} + 6 \text{ atomi di H} \cdot 1.008 \text{ kg/kmole} = \\ 24.022 \text{ kg di C} + 6.048 \text{ kg di H} = 30.07 \text{ kg di } \text{C}_2\text{H}_6$$

Le proporzioni in massa degli elementi valgono quindi:

$$x_C = \frac{24.022 \text{ kg di C}}{30.07 \text{ kg di C}_2\text{H}_6} = 79.89 \% \text{ di C}; \quad x_H = \frac{6.048 \text{ kg di H}}{30.07 \text{ kg di C}_2\text{H}_6} = 20.11 \% \text{ di H}$$

L'aria teorica può essere ricavata dalla formula vista precedentemente:

$$a_t \equiv \frac{m_{at}}{m_c} = 11.5 x_C + 34.5 x_H + 4.31 x_S - 4.31 x_O = 16.12 \text{ kg}_a/\text{kg}_c$$

Il potere calorifico inferiore può essere determinato in modo approssimato mediante la seguente formula:

$$\frac{H}{a_t} \approx 3 \text{ MJ/kg} \Rightarrow H \approx 3 \cdot 16.12 = 48.36 \text{ MJ/kg}$$

L'indice d'aria n vale:

$$n \equiv \frac{m_a}{m_{at}} = \frac{17.73}{16.12} = 1.10$$

La massa effettiva dei fumi è data da:

$$\frac{m_f}{m_c} = 1 + n a_t = 18.73 \text{ kg}_f/\text{kg}_c$$

□

3. I combustibili

I combustibili possono essere definiti come sostanze capaci di produrre energia termica a seguito di una reazione chimica di combustione. I combustibili attualmente più noti sono i **combustibili fossili** o naturali che vengono utilizzati dopo opportuni trattamenti.

Come si può osservare dalla figura 3, i combustibili fossili contribuiscono per circa l'85-86 % sui consumi energetici mondiali. Per quanto riguarda l'Italia la dipendenza energetica dai combustibili fossili risulta più marcata: nel 1998 si è avuto un consumo energetico pari a circa 200 Mtep di cui il 54 % da prodotti petroliferi, il 28 % da gas naturale, il 6 % da combustibili solidi (carbone) ed il restante 12 % da fonti rinnovabili (quasi tutto idroelettrico) e dall'importazione dell'elettricità. Di questi 200 Mtep, un terzo è stato consumato dai trasporti, un terzo dagli usi civili ed un terzo dall'industria.

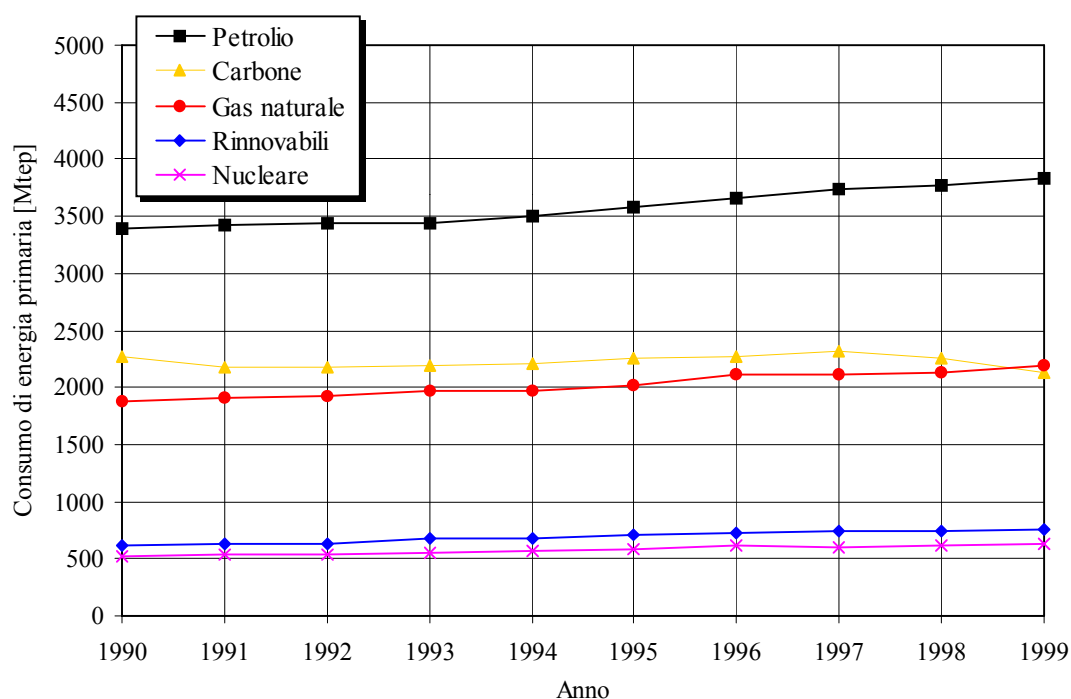


Figura 3: Consumo mondiale di energia primaria (Official Energy Statistics from the U.S. Government).

I combustibili commerciali si distinguono in genere in solidi, liquidi e gassosi. Tranne poche eccezioni, i combustibili hanno una composizione chimica prefissata: la loro composizione (e quindi anche il loro potere calorifico) varia a seconda del processo produttivo o della zona di estrazione.

Tra i *combustibili solidi* si annoverano la *legna*, i *carboni* (lignite, antracite, litantrace, coke), e quelli non convenzionali: *rifiuti solidi urbani (RSU)*, *sanse*, *vinacce*, destinati ad usi industriali.

I *combustibili liquidi* sono in genere miscele di idrocarburi: le *benzine*, il *gasolio*, il *kerosene*, gli *oli combustibili*, che contengono frazioni via via più pesanti dei prodotti liquidi ottenuti dalla distillazione o dalla lavorazione del petrolio. I combustibili liquidi si distinguono a

seconda del tenore di zolfo in ATZ (alto tenore di zolfo, < 3 %) BTZ (basso tenore di zolfo < 1 %), STZ (senza tenore di zolfo < 0.3 %, ammesso per usi civili).

Nessun combustibile liquido è costituito da un unico componente: tuttavia in prima approssimazione si può considerare la benzina come costituita unicamente da ottano (C_8H_{18}) e il gasolio come costituito da dodecano ($C_{12}H_{26}$). I combustibili liquidi sono caratterizzati dalla curva di distillazione, che indica per ogni temperatura la frazione che è convertita in vapore. Ad esempio la benzina inizia a vaporizzare a 40-50 °C ed è completamente convertita in vapore a 200 °C, mentre il gasolio distilla indicativamente tra i 200 ed i 350 °C.

I *combustibili gassosi* annoverano i *GPL* o *gas di petrolio liquefatti* (miscele di propano e butano ed altri prodotti leggeri di distillazione del petrolio, che sottoposti a moderate pressioni – circa 10 bar – passano allo stato liquido e sono contenuti in bombole), il *gas di città* (miscela di idrogeno, metano e monossido di carbonio prodotto dalla distillazione o dalla gassificazione del carbone) il *gas naturale* (quasi integralmente metano, che ha sostituito il gas di città). Altri gas come *l'acetilene* ed il *gas d'altoforno* (monossido di carbonio) hanno impieghi unicamente industriali.

La tabella 1 riporta le caratteristiche più salienti dei principali combustibili. Il costo per unità di energia prodotta è quasi invariante, tranne per i combustibili soggetti a prelievo fiscale. Dato che l'anidride carbonica è il maggiore responsabile dell'effetto serra, per alcuni combustibili viene anche riportato il valore della CO_2 generata per unità di energia prodotta.

Combustibile	densità [kg/m ³]	H_i [MJ/kg]	a_t [kg _a /kg _c]	H/a_t [MJ/kg]	Temp. di accensione [°C]	CO ₂ gen. [kg/MJ]
Legna secca	500-800	18-20	5.8-6.7	3.1		0.096
Lignite		20.5				
Litantrace		26				
Antracite		30.5				
Coke	1000	30.2	10.1	2.99		0.103
RSU(*)	100	8	2.7	2.96		0.103
Benzina	730-760	44	14.7	2.99	400	
Gasolio	815-855	43.3	14.7	2.95	250	0.073
Olio denso	950	41.1	13.8	2.98		0.077
Gas di città	0.56÷0.61	30	10	3.00		
GPL	2.25	46	15.5	2.97	400	0.065
Gas naturale	0.83	47.7	17.3	2.76	560	0.056
Butano	2.7	45.7	15.4	2.97	365	
Acetilene	1.17	48.1	13.3	3.61	305	

(*) *Rifiuti Solidi Urbani*

Tabella 1: Principali caratteristiche dei combustibili commerciali.

4. Generatore di calore

Si definisce generatore di calore o **caldaia** (vedi figura 4) il dispositivo dove avviene il trasferimento di calore, sviluppato dal combustibile bruciato all'interno della camera di combustione, ad un fluido termovettore (di solito acqua allo stato liquido o in cambiamento di fase). Nel caso che la caldaia venga usata per la generazione di vapore saturo o surriscaldato si parla di **generatore di vapore**.

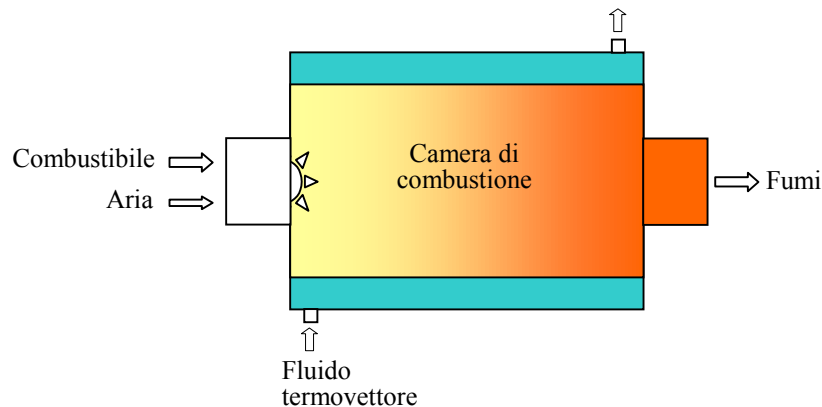


Figura 4: Schema funzionale di un generatore di calore.

In figura 5 è riportato un esempio di piccolo generatore di vapore saturo per uso industriale, disponibile in differenti versioni, con produzione di vapore fino a circa 1 kg/s e con pressione di esercizio fino a 34 bar. Si tratta di una caldaia monotubolare a circolazione forzata per produzione istantanea di vapore. La combustione, sotto pressione, tra il combustibile e l'aria preriscaldata avviene a fiamma rovesciata.

Nonostante le ridotte dimensioni di questa caldaia, i principali componenti di cui è costituita sono analoghi a quelli presenti nei **generatori di vapore a tubi d'acqua** di più grandi dimensioni, con potenze nominali che possono arrivare fino a 1500 MW. Essi consistono, principalmente in:

- *preriscaldatore d'aria*: l'aria prima di entrare in camera di combustione attraversa l'involucro esterno che racchiude i fasci di tubi;
- *bruciatore* ad aria soffiata: provvede a miscelare e a dirigere il flusso di combustibile ed aria in modo da consentire la combustione e da mantenere una fiamma stabile;
- *camera di combustione* (o *focolare*): lo spazio messo a disposizione per la combustione del combustibile.;
- *economizzatore*: l'acqua di alimentazione attraversando la schiera di tubi più esterna viene preriscaldata prima di passare attraverso i tubi a diretto contatto con la fiamma dove subisce cambiamento di fase;
- *evaporatore*: schiera di tubi più interna dove il liquido passa allo stato vapore;
- *ausiliari*: pompe, ventilatore, termostati, pressostati, rivelatori di fiamma, ecc..

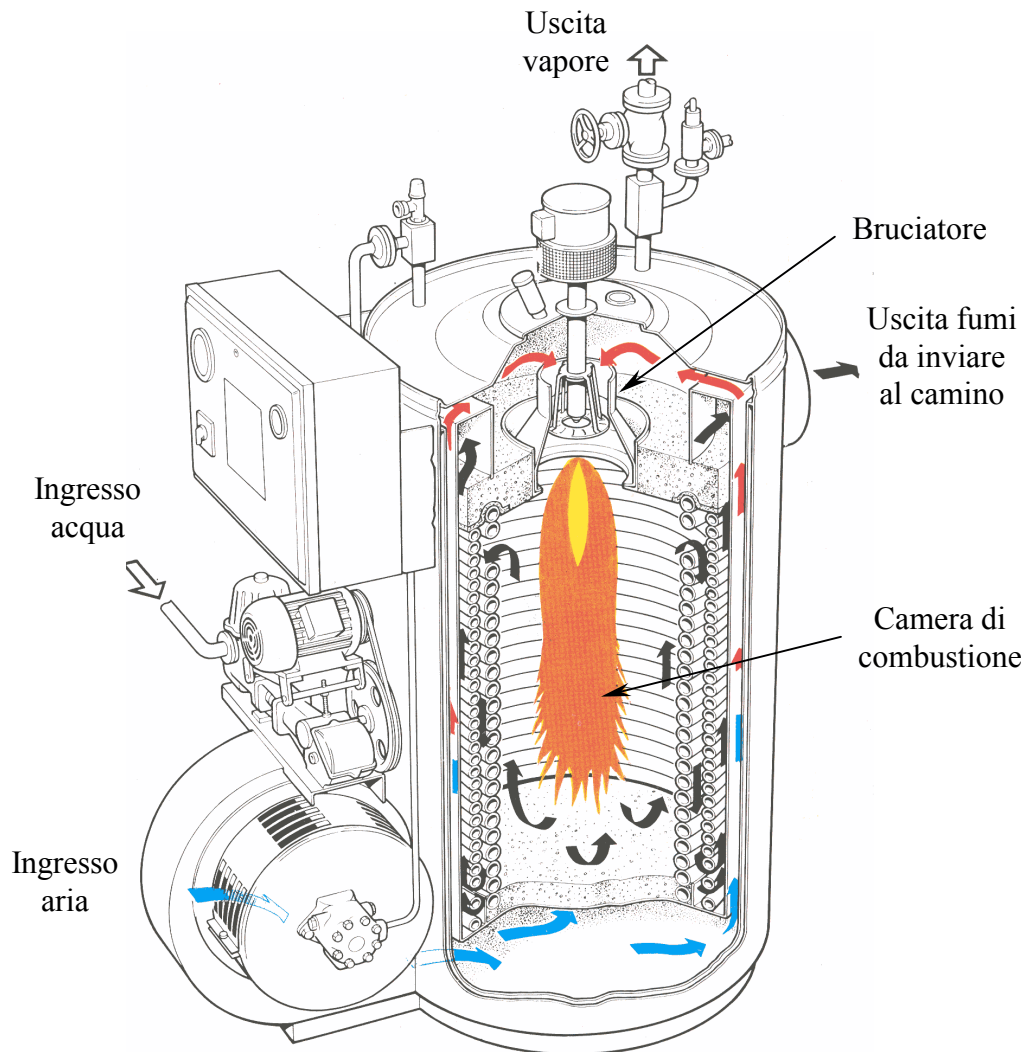


Figura 5: Caldaia per la produzione di vapore (serie VAP della Babcock Wanson).

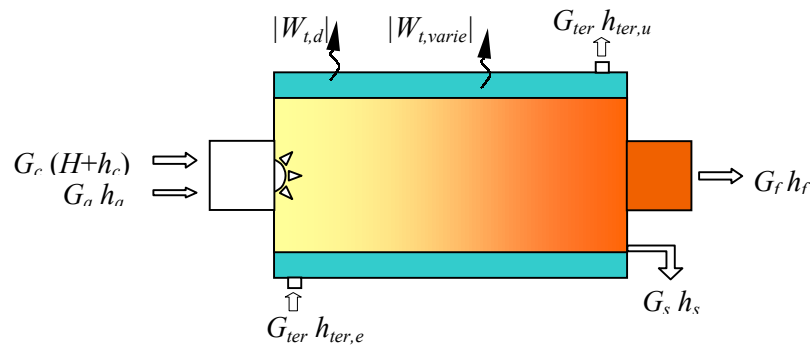
In aggiunta ai suddetti componenti, in un generatore di vapore di un impianto termico può essere presente anche un *surriscaldatore* (separato o meno dall'evaporatore) al quale viene inviato il vapore saturo al fine di conferirgli il voluto grado di surriscaldamento. I fumi che lasciano il preriscaldatore vengono poi mandati, per circolazione naturale o mediante un ventilatore aspirante, ad un *camino* che provvede a farli effluire ad un'altezza da cui possono diffondere nell'atmosfera diluendosi e ricadendo al suolo con concentrazioni di inquinanti accettabilmente basse.

Un altro tipo di generatore di vapore, molto utilizzato nel passato (ad es. per la trazione ferroviaria e per gli impianti navali), è quello a **tubi di fumo**. In questo caso i fumi sono convogliati all'interno di tubi circondati da acqua. Si tratta quindi di generatori a medio o grande volume di acqua con potenze nominali che al massimo arrivano a circa 10 MW. A causa del maggior volume di acqua, questi generatori hanno maggiore inerzia termica ed i relativi transitori (accensione, spegnimento e variazioni di carico) sono di maggior durata.

Il calore di combustione potenzialmente disponibile per il fluido termovettore non viene utilizzato totalmente, ma una parte dell'energia generata dalla combustione viene persa in:

- perdite per calore sensibile nei fumi (la quota maggiore delle perdite);
- perdite per incombusti (combustione incompleta);
- perdite per scambio termico convettivo e per irraggiamento attraverso l'involucro esterno del generatore e l'ambiente;
- perdite dovuta all'energia associata alle scorie (termine importante solo se il combustibile è costituito da rifiuti solidi urbani o legno).

Al fine di comprendere meglio le varie perdite andiamo a considerare i bilanci di massa e di energia:



- bilancio di massa:

$$G_c + G_a = G_f + G_s \Rightarrow 1 + n a_t = \frac{G_f}{G_c} + \frac{G_s}{G_c} \quad (7)$$

dove G_c è la portata di combustibile, G_a la portata di aria, G_f la portata dei fumi e G_s la portata delle scorie solide di combustione o ceneri.

- bilancio di energia:

$$G_c (H + h_c) + G_a h_a = G_f h_f + G_s h_s + |W_{t,ter}| + |W_{t,d}| + |W_{t,varie}| \quad (8)$$

dove H è il potere calorifico del combustibile (che per chiarezza indichiamo separatamente dalla cosiddetta *entalpia sensibile* h_c dovuta invece a pressione temperatura) e:

- ✧ $|W_{t,ter}| = G_{ter} (h_{ter,u} - h_{ter,e}) =$ **potenza del generatore**, potenza termica ricevuta dal fluido termovettore (potenza termica utile);
- ✧ $|W_{t,d}| = \alpha A (T_p - T_e) =$ potenza persa per dispersione termica dalle pareti del generatore;
- ✧ $|W_{t,varie}| =$ termine che tiene conto delle perdite per combustione incompleta, dell'energia necessaria per alimentare gli ausiliari, energia persa per spurghi, ecc. (è normalmente trascurabile rispetto agli altri termini);
- ✧ $G_s h_s =$ energia associata alle scorie.

Il bilancio energetico può quindi anche essere riformulato come

$$|W_{t,ter}| = G_c H - |W_{t,c}| - |W_{t,d}| - |W_{varie}| - G_s h_s \quad (9)$$

◇ $G_c H =$ **potenza al focolaio** (con H potere calorifico)

◇ $|W_{t,c}| = G_f h_f - G_c h_c - G_a h_a \approx G_f c_{p,f} (T_f - T_a) =$ potenza persa al camino in quanto nel generatore entrano aria e combustibile a temperatura ambiente ed escono fumi caldi (è il termine più importante).

La perdita dovuta alle dispersioni termiche diminuisce (in percentuale) al crescere della potenza in quanto aumentano le dimensioni dell'apparecchio e quindi diminuisce il rapporto tra la superficie disperdente e volume.

La perdita dovuta ai fumi che escono dal camino ancora caldi sarà tanto minore quanto minore sarà la temperatura dei fumi e quanto minore sarà l'eccesso d'aria.

Si definisce **rendimento** di un generatore di calore il rapporto tra la potenza termica effettivamente ricevuta dal fluido termovettore e la potenza al focolaio:

$$\eta \equiv \frac{|W_{t,ter}|}{G_c H} = \frac{G_{ter} (h_{ter,u} - h_{ter,e})}{G_c H} \quad (10)$$

Ad esempio, nel caso di impianti termici per la climatizzazione invernale di edifici ad uso civile, il DPR n. 412 del 26/08/93 (rettificato con DPR n. 551 del 21/12/99) stabilisce i valori minimi per i generatori di acqua calda con potenza utile nominale compresa fra i 4 ed i 400 kW e precisa le norme alle quali ci si deve attenere per la sua misura nelle due seguenti condizioni:

- al 100% della potenza nominale espressa in kW e temperatura media dell'acqua di 70 °C deve aversi:

$$\eta(\%) \geq 84 + 2 \log P_n$$

- al 30% della potenza nominale espressa in kW e temperatura media dell'acqua di 50 °C deve aversi:

$$\eta(\%) \geq 80 + 3 \log P_n$$

dove P_n è la potenza termica utile nominale.

Nel caso di generatori ad aria calda con potenza non superiore a 400 kW il rendimento termico alla potenza termica nominale (carico del 100 %) deve essere:

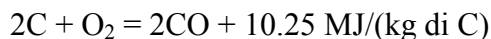
$$\eta(\%) \geq 83 + 2 \log P_n$$

I generatori di calore ad acqua e ad aria calda con potenza nominale superiore a 400 kW devono avere valori di rendimento termico utile pari o superiori a quelli sopra indicati calcolati a $P_n = 400$ kW .

5. Emissioni di sostanze inquinanti

I prodotti della combustione sono essenzialmente acqua (H₂O) ed anidride carbonica (CO₂). Sono presenti anche ossidi di zolfo in dipendenza dal tenore di questo elemento nel combustibile: dato che gli SO_x sono altamente inquinanti, si cerca di ridurre a monte il tenore di zolfo nei combustibili stessi. Gli ossidi di azoto (NO_x) compaiono a causa della ossidazione ad elevata temperatura dell'azoto contenuto nell'aria comburente.

Quando manca la giusta quantità di aria per far avvenire la combustione completa, nei fumi generati dal processo di combustione possono essere presenti degli elementi incombusti tra i quali il monossido di carbonio, altamente pericoloso per l'uomo:



La presenza degli incombusti (CO ed HC) tra i prodotti della combustione comporta inoltre una minore quantità di calore generato a parità di consumo di combustibile (un contenuto di CO dell'1% nei fumi comporta una perdita energetica di circa il 4%).

Altri prodotti (ceneri, polveri sospese, metalli, etc.) dipendono dal tipo e dalle impurezze del combustibile ed il loro studio esula dallo scopo di questa trattazione.

Le sostanze inquinanti emesse in atmosfera dagli impianti di combustione sono responsabili di diversi problemi ambientali, alcuni già evidenti altri ritenuti potenzialmente molto pericolosi (v. appendice 1 e 2): piogge acide, effetto serra, buco dell'ozono stratosferico, agli episodi di degrado della qualità dell'aria che hanno riflessi diretti sulla vita dell'uomo.

Le emissioni di inquinanti da impianti di combustione possono essere classificati come dipendenti da:

- *combustibile*: se questo contiene una sostanza inquinante che rimane inalterata o se contiene una sostanza che a seguito della combustione si trasforma producendo composti inquinanti (SO_x ed NO_x);
- *combustione anomala*: quando la combustione è incompleta si generano sostanze non completamente ossidate (ad es. CO, idrocarburi incombusti) e se la combustione non è ben controllata si può avere formazione di ossidi di azoto (NO_x) di origine termica, cioè legata alla modalità con cui avviene la combustione (alta temperatura delle fiamme);
- *combustione normale*: anche se la combustione risulta essere normale si ha emissione di anidride carbonica (CO₂) che provoca l'effetto serra.

Il D.M. 12/07/90 in materia di emissioni di inquinanti dagli impianti di combustione, pone dei limiti alle concentrazioni dei singoli inquinanti nel punto in cui sono emessi (v. tabella 2) che risultano un compromesso tra lo sviluppo tecnologico, le esigenze sanitarie e le effettive possibilità di misura.

Limiti più restrittivi alle emissioni dei grandi impianti di combustione (quelli con potenza termica uguale o superiore ai 50 MW) sono previsti da due nuove direttive europee 2001/80/CE e 2001/81/CE, che a partire dal 27 novembre 2002 (data entro la quale dovranno essere attuate) obbligheranno gli stati membri ad un graduale abbassamento delle emissioni inquinanti prodotte nei propri territori fino a raggiungere, nel giro di pochi anni, il rispetto dei precisi valori limite elencati negli allegati di tali direttive.

INQUINANTE	Potenza nominale minore di 50 MW		Potenza nominale maggiore di 50 MW e minore di 500 MW	Potenza nominale maggiore 500 MW
	OLIO	GAS		
CO	-	-	250	250
HC	150	150	300	300
NO _x	500	350	650	200
SO ₂	1700	35	1700	400
Polveri	100	5	50	50

Tabella 2: Limite di legge (D.M. 12/07/90) alle emissioni (mg/m³) per impianti convenzionali esistenti nel 1988.

La composizione di una miscela gas può essere espressa come concentrazione in volume: questa è il rapporto tra il volume che il gas occuperebbe *da solo* alla stessa pressione e temperatura cui si trova nella miscela ed il volume totale di quest'ultima. Se il gas segue un comportamento ideale, la concentrazione in volume corrisponde a quella in *moli* (moli di gas/moli totali). Inoltre, sfruttando l'equazione di stato dei gas ideali, si può dimostrare che la concentrazione in volume è pari alla *pressione parziale* del gas all'interno della miscela (ovvero la pressione che il gas avrebbe se occupasse *da solo* l'intero volume a disposizione).

Gli inquinanti gassosi sono spesso misurati mediante analizzatori che forniscono la concentrazione in volume, mentre la legge fornisce limiti alla concentrazione in massa. La concentrazione in massa di un inquinante (*i-esimo*) nei fumi si esprime generalmente come massa di inquinante (m_i) per unità di volume dei fumi (V_f) in **condizioni di riferimento**. Questo per evitare che si possano artificialmente "diluire" gli inquinanti aggiungendo aria di combustione in eccesso. Pertanto le "condizioni di riferimento" secondo il D.M. 12/07/90 fissano un limite al tenore residuo di ossigeno nei fumi (3 % per i combustibili liquidi e gassosi, 6 % per il carbone ed 11 % per gli altri combustibili solidi).

Per passare dalla concentrazione in volume (V_i/V_f) alla concentrazione in massa (m_i/V_f) si può scrivere:

$$\frac{m_i}{V_f} = \frac{m_i}{V_i} \frac{V_i}{V_f} = \rho_i \frac{V_i}{V_f} \quad (11)$$

dove ρ_i è la densità dell'inquinante i ed è calcolabile con buona approssimazione con la legge di Avogadro se l'inquinante è gassoso: si ricorda tale legge afferma che una kg-mole di sostanza (la cui massa in kg è numericamente pari al valore del peso molecolare) occupa in condizioni normali (1 atm e 25 °C) il volume di 22.4 m³.

La concentrazione da confrontare con i limiti di legge non è quella misurata, ma è quella riportata nelle condizioni di riferimento:

$$\frac{m_i}{V_f} = \frac{m_i}{V_{fr}} \frac{V_{fr}}{V_f} = \frac{m_i}{V_{fr}} \frac{v_{fr} (1 + n_r a_t)}{v_f (1 + n a_t)} \quad (12)$$

dove:

- V_{fr} = volume dei fumi con indice d'aria di riferimento;

- m_i / V_{fr} = concentrazione in condizione di riferimento;
- n indice effettivo di aria;
- n_r indice d'aria in condizioni di riferimento.

Assumendo $v_f \approx v_{fr}$ e trascurando la massa di combustibile rispetto a quella dei fumi per cui $1 + n a_t \approx n a_t$ si ottiene:

$$\frac{m_i}{V_f} \approx \frac{m_i}{V_{fr}} \frac{n_r}{n} \quad (13)$$

essendo valida la relazione approssimata tra n e la concentrazione residua di ossigeno nei fumi y_{O_2} , eq(3)

$$n \approx \frac{0.21}{0.21 - y_{O_2}} \quad (14)$$

si ha infine

$$\frac{m_i}{V_{fr}} = \frac{0.21 - y_{O_{2r}}}{0.21 - y_{O_2}} \frac{m_i}{V_f} \quad (15)$$

dove:

y_{O_2} = concentrazione effettiva di O_2 nei fumi (misurata al camino);

$y_{O_{2r}}$ = concentrazione di O_2 nelle condizioni di riferimento.

ESEMPIO 2 – Emissione di inquinanti

I fumi di un impianto di combustione alimentato a gas contengono una concentrazione in volume di CO pari allo 0.01 % ed una concentrazione di ossigeno del 12 %.

Determinare:

1. la concentrazione di CO in massa;
2. la concentrazione di CO riportata nelle condizioni di riferimento.

Sfruttando la legge di Avogadro (essendo il peso molecolare del CO pari a $12+16 = 28$) si ottiene:

$$\frac{m_{CO}}{V_f} = \rho_{CO} \frac{V_{CO}}{V_f} = \frac{28}{22.4} 0.01 \cdot 10^{-2} = 0.000125 \text{ kg/m}^3 = 125 \text{ mg/m}^3$$

La concentrazione di CO nelle condizioni di riferimento vale:

$$\frac{m_{CO}}{V_{fr}} = \frac{m_{CO}}{V_f} \frac{0.21 - y_{O_{2r}}}{0.21 - y_{O_2}} = 125 \frac{0.21 - 0.03}{0.21 - 0.12} = 250 \text{ mg/m}^3$$

che è il valore (notevolmente più elevato) che va confrontato con i limiti di legge alle emissioni.

BIBLIOGRAFIA

- P. Anglesio, “Elementi di Impianti Termotecnici”, *Pitagora Editrice*, Bologna, 1998.
- G. Cornetti, “Macchine a fluido”, *Edizioni il Capitello*, Torino, 1996.
- P. Andreini, F. Pierini, “La conduzione dei generatori di vapore”, *Hoepli*, Milano, 1995.
- R. della Volpe, “Macchine”, *Liguori Editore*, Napoli, 1994.
- D.M. 12 luglio 1990, “Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione”.
- Direttiva 2001/81/CE, “Limiti nazionali di emissione in atmosfera di biossido di zolfo, ossidi di azoto, componenti organici volatili, ammoniaca”.
- Direttiva 2001/80/CE, “Limitazioni alle emissioni in atmosfera degli inquinanti dei grandi impianti di combustione”.
- D.P.R. 203/1988, “Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell’aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell’articolo 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183”.
- D.M. 12 luglio 1990, “Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione”.
- Legge 9 gennaio 1991, n.10 (nota come legge 10/91), “Norme in materia di uso razionale dell’energia, di risparmio energetico e di sviluppo delle fonti rinnovabili di energia”.
- D.P.R. 26 agosto 1993, n. 412, “Regolamento recante norme per la progettazione, l’installazione, l’esercizio e la manutenzione degli impianti termici degli edifici ai fini del contenimento dei consumi di energia, in attuazione dell’art. 4, comma 4, della legge 10/91”.
- D.P.R. 21 dicembre 1999, n.551, “Regolamento recante modifiche al D.P.R. 26 agosto 1993, n. 412”.
- Sito della Regione Lombardia: www.ambiente.regione.lombardia.it/inemar/inv_emis.htm.
- Sito U.S dell’Energy Information Administration: www.eia.doe.gov.

APPENDICE 12.1: Cenni alle problematiche connesse ai consumi energetici, l'effetto serra e il controllo delle emissioni

Il consumo energetico mondiale nel 1999 ammontava a 9.5 Gtep (1 tep, tonnellata equivalente di petrolio, equivale a 10^7 kcal = 4.1868×10^7 J), di cui l'86 % derivante da combustibili fossili, e di questo il 50 % da idrocarburi. Le stime prevedono che nel 2020 il consumo ammonterà a 11.5-15.5 Gtep.

La combustione dei combustibili fossili, che contengono carbonio, produce anidride carbonica (CO₂), la cui concentrazione atmosferica media è già cresciuta dalle 280 ppm dell'epoca pre-industriale alle attuali 300 ppm. L'anidride carbonica assorbe in maniera notevole la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre (che viene riscaldata a sua volta dal sole) e provoca in definitiva un aumento della temperatura media dell'atmosfera (il cosiddetto "effetto serra"). Vi sono ormai evidenze sperimentali di questo riscaldamento e pare ormai accertata, nonostante alcuni pareri ancora discordanti, la correlazione tra riscaldamento atmosferico e l'aumento di concentrazione della CO₂.

Considerato questo, i rappresentanti dei paesi maggiormente industrializzati, riunitisi a Kyoto nel 1997, hanno concordato di ridurre in media le emissioni di CO₂ del 5.2% nel periodo 2008-2012. L'Italia si è impegnata a ridurre le sue emissioni del 6.5%.

Tale riduzione delle emissioni, senza una parallela massiccia contrazione dei consumi energetici (considerato che quest'ultima porterebbe verosimilmente alla depressione economica i paesi più industrializzati, i cui consumi energetici sono comunque destinati a crescere negli anni considerati) può essere perseguita nei modi seguenti, ordinati (indicativamente) in ordine di realizzabilità.

1. Aumentare del rendimento degli impianti in costruzione e degli impianti esistenti.
2. Incentivare il risparmio energetico e la razionalizzazione dei consumi, per esempio ricorrendo alla *cogenerazione* (vedi Cap.8).
3. Incrementare significativamente il ricorso alle fonti energetiche termiche che non fanno uso di combustibili fossili, come il nucleare, o che usano combustibili privi di carbonio, ovvero l'idrogeno.
4. Incrementare significativamente il ricorso alle fonti energetiche di natura non termica, come l'idroelettrica, la fotovoltaica, l'eolica.

Le metodologie suddette portano tutte, in maggiore o minore misura, ad una sostanziale modifica dell'attuale sistema nazionale di produzione energetica, e rappresentano probabilmente la maggiore sfida programmatica e tecnologica per gli anni a venire.

APPENDICE 12.2: Caratteristiche ed effetti biologici dei principali inquinanti atmosferici

CO - Monossido di Carbonio

Caratteristiche fisico chimiche: E' un gas incolore, inodore, insapore, infiammabile e molto tossico che si forma dalla combustione incompleta degli idrocarburi presenti in carburanti e combustibili. Esso è uno dei più comuni inquinanti dell'aria.

Origine: Inquinante tipico delle aree urbane, proviene principalmente dai gas di scarico degli autoveicoli (circa il 70 %). E' inoltre emesso dagli impianti di riscaldamento e da processi industriali come la raffinazione del petrolio, la produzione di acciaio e ghisa, l'industria del legno e della carta (per il 30 %).

In natura è prodotto dalle attività vulcaniche e dalle scariche elettriche nei temporali, dagli incendi, dai gas di palude, ecc..

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: L'elevata pericolosità e tossicità di questo gas è dovuta alla sua affinità con l'emoglobina, che risulta essere circa 200-300 volte maggiore di quella dell'ossigeno. Questa caratteristica gli consente di legarsi facilmente con l'emoglobina del sangue e di ostacolare così l'ossigenazione dei tessuti, dei muscoli e del cervello, con conseguenti effetti acuti (senso di affaticamento, sonnolenza, mal di testa) che possono portare alla morte o ad effetti cronici (diminuzione delle prestazioni fisiche ed intellettuali, aumento di cardiopatie e di disturbi circolatori).

SO₂ - Biossido di Zolfo

Caratteristiche fisico chimiche: Il biossido di zolfo o anidride solforosa (SO₂) è un gas incolore, non infiammabile dall'odore pungente, molto solubile in acqua. Deriva dall'ossidazione dello zolfo presente nei combustibili fossili, carbone e petrolio.

Origine: Piccole quantità derivano, in natura da emissioni vulcaniche e da processi biochimici microbici. Le fonti principali sono antropiche: centrali termoelettriche, impianti industriali (fonderie e raffinerie di petrolio), impianti di riscaldamento domestico non alimentati a gas naturale, traffico veicolare, in particolare diesel.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: A basse concentrazioni è un gas irritante per la pelle, gli occhi e le mucose dell'apparato respiratorio, mentre a concentrazioni più elevate può provocare patologie respiratorie come asma e bronchiti.

In atmosfera l'SO₂ si ossida ad anidride solforica e, in presenza di umidità, si trasforma in acido solforico, responsabile del fenomeno delle piogge acide, con conseguenti danni sugli ecosistemi acquatici e sulla vegetazione.

NO_x - Ossido di Azoto

Caratteristiche fisico chimiche: In atmosfera sono presenti diverse specie chimiche di ossidi di azoto (NO_x), ma solamente due sono di interesse dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico: l'ossido di azoto (NO) ed il biossido di azoto (NO₂).

L'NO è un gas incolore e inodore, mentre il biossido di azoto è un gas di colore rosso bruno, dall'odore pungente ed altamente tossico e corrosivo.

Origine: Le principali fonti di produzione degli di NO_x sono costituite dalle reazioni di combustione dei combustibili fossili (in cui vengono superati i 1100°C) sia in sorgenti stazionarie (quali le centrali termoelettriche e i riscaldamenti domestici) sia mobili (quali gli autoveicoli a combustione interna).

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: Poiché gli NO_x sono gas, la sola via significativa di esposizione è costituita dall'inalazione. L' NO_2 è circa 4 volte più tossico dell' NO . L'inalazione del biossido di azoto determina una forte irritazione delle vie aeree. L'esposizione continua a concentrazioni elevate può causare bronchiti, edema polmonare, enfisema. L' NO_2 contribuisce alla formazione dello smog fotochimico, in quanto precursore dell'ozono troposferico, e concorre al fenomeno delle piogge acide, reagendo con l'acqua e originando acido nitrico

PTS - Polveri Totali Sospese

PM10 - Polveri con diametro inferiore ai 10 micron

Caratteristiche fisico chimiche: Il particolato, o polveri sospese, è costituito da microscopiche particelle e goccioline di origine organica ed inorganica in sospensione nell'aria. Hanno una composizione molto varia: metalli (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu), fibre di amianto, sabbie, ceneri, solfati, nitrati, idrocarburi policiclici pesanti, polveri di carbone e di cemento.

Origine: In natura derivano dall'attività vulcanica, gli incendi dei boschi e dall'azione del vento su rocce e terreno. Le principali fonti antropiche sono gli impianti termici, i motori diesel, il risollevarlo causato dallo sfregamento dei pneumatici sull'asfalto. Soprattutto l'uso di carbone come combustibile per il riscaldamento e per le centrali termoelettriche contribuisce in maniera considerevole al particolato sospeso.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: La tossicità del PTS è legata alla sua composizione chimica, al suo potere adsorbente e alla sua dimensione. La frazione più fine (PM10 cioè particelle con diametro minore di 10 μm) risulta quella più pericolosa in quanto in grado di superare tutte le barriere naturali del nostro sistema respiratorio e di penetrare direttamente nei polmoni. L'inalazione di particelle metalliche può danneggiare il sistema nervoso e quello circolatorio. Sostanze organiche come gli IPA o di amianto possono avere azione carcinogenica, mentre quelle inorganiche possono fungere da vettori per virus e batteri. E' ormai accertato un effetto sinergico in seguito all'esposizione combinata alle particelle sospese e all' SO_2 . E' stato infatti osservato un incremento nella risposta irritativa, probabilmente attribuibile alla capacità delle particelle di trasportare l' SO_2 più profondamente nell'apparato respiratorio.

NMVOC - Composti Organici Volatili Non Metanici

Caratteristiche fisico chimiche: Sono una classe di composti organici molto vari: idrocarburi alifatici, aromatici (benzene, toluene, xileni), ossigenati (aldeidi, chetoni), ecc. Lo stato di aggregazione (solido, liquido e gassoso) in cui possono presentarsi e la loro reattività dipendono dalla diversa struttura molecolare. Come gli NO_x sono i precursori dell'ozono troposferico.

Origine: Si originano da evaporazione dei carburanti durante le operazioni di rifornimento nelle stazioni di servizio, dai serbatoi e dagli stoccaggi, e dalle emissioni di prodotti incombusti dagli autoveicoli e dal riscaldamento domestico. Fonti secondarie, ma non trascurabili, sono le emissioni di solventi da attività di grassaggio, lavaggio a secco e tinteggiatura.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: Gli effetti sull'uomo e sull'ambiente sono molto differenziati in funzione del composto. Tra gli idrocarburi aromatici volatili il benzene è il più pericoloso perché risulta essere cancerogeno per l'uomo.

O₃ - Ozono

Caratteristiche fisico chimiche: L'ozono è un gas incolore dall'odore acre, tipico inquinante secondario, non è emesso da nessuna sorgente diretta, ad eccezione delle stampanti laser, delle fotocopiatrici e delle scariche elettriche durante i temporali.

Origine: In natura si origina da più molecole d'ossigeno per azione della radiazione ultravioletta ed è concentrato nella stratosfera, una fascia compresa tra 20 e 40 Km dal suolo, fungendo da filtro dei raggi ultravioletti dannosi per la biosfera. La sua presenza nella troposfera (regione dell'atmosfera che si estende da 0 a 15 km di altitudine, dove costituisce uno dei componenti principali dello smog fotochimico), rappresenta invece un pericolo per gli organismi viventi a causa delle sue proprietà tossicologiche. Soprattutto nel periodo estivo, in presenza di alte temperature, forte irraggiamento solare ed elevata concentrazione dei cosiddetti "precursori" (idrocarburi e NO₂), che attivano ed alimentano le reazioni fotochimiche, si verifica un notevole incremento delle concentrazioni di ozono nella troposfera.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: A causa del suo elevato potere ossidante reagisce con ogni tipo di sostanza biologica ed esercita la sua azione per contatto diretto, in forma gassosa. L'ozono è irritante per le mucose e per gli occhi e a causa della sua elevata tossicità provoca difficoltà respiratorie, attacchi d'asma e mal di testa.

Può provocare anche grossi danni alla componente vegetale degli ecosistemi (invecchiamento foliare, ingiallimento e necrosi) ed al patrimonio storico-artistico.

HC - Idrocarburi

Caratteristiche fisico chimiche: Sono composti formati solo da atomi di idrogeno e carbonio. Il loro stato di aggregazione dipende dal numero di atomi di C presenti nella struttura molecolare. Sono i precursori di inquinanti secondari come l'ozono ed altri ossidanti.

Origine: In natura derivano da decomposizione di materia organica, in misura minore da attività geotermica e da combustioni spontanee.

Le fonti antropiche principali sono il traffico, diversi processi industriali e gli impianti di combustione.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: Gli idrocarburi in atmosfera interagiscono con gli NO e gli atomi di ossigeno formando composti ossidati e radicali liberi, che a loro volta, reagendo con gli NO, provocano la formazione di ozono troposferico.

H₂S - Acido Solfidrico

Caratteristiche fisico chimiche: E' un gas incolore, idrosolubile, dal caratteristico odore di uova marce. E' un acido debole e presenta una soglia olfattiva molto bassa.

Origine: In natura è prodotto dalla decomposizione anaerobica di composti organici e dalle emissioni derivanti da fenomeni vulcanici e geotermici.

Le fonti antropiche sono costituite da vari processi industriali: raffinazione del petrolio, concia delle pelli, produzione di carbone coke, di fertilizzanti, di coloranti e pigmenti, di processi di depurazione delle acque.

Effetti sull'uomo e sull'ambiente: E' un gas molto tossico, poiché è irritante per occhi e mucose e inibisce la respirazione cellulare. Nelle acque, per la sua azione riducente, sequestra l'ossigeno disciolto provocando fenomeni di anossia. Mostra una discreta aggressività nei confronti dei materiali, in particolare dei metalli.