

## COMBUSTIBILI

*Definizione:* sostanze capaci di combinarsi con un comburente sviluppando calore.

La combustione è una reazione di ossidazione  $\Rightarrow$  il combustibile è la sostanza che si ossida (riducente), il comburente (ossigeno) è l'ossidante.

### Caratteristiche dei combustibili:

- ✓ potere calorifico
- ✓ temperatura di combustione
- ✓ temperatura di accensione
- ✓ volume e composizione dei fumi
- ✓ quantità di aria necessaria per la combustione
- ✓

## COMBUSTIBILI SOLIDI

- ✓ **legno**
- ✓ **torba:**  
carbonizzazione di vegetali erbacei, mescolata con terriccio, nessun uso industriale
- ✓ **lignite:**  
carbonizzazione di piante ad alto fusto
- ✓ **litantrace:**  
è il carbon fossile, bassa umidità, basso tenore di ceneri, viene distillato per produrre coke e gas combustibili
- ✓ **antracite:**  
termine estremo del processo di carbonizzazione, basso tenore di sostanze volatili, difficoltà all'innesco  $\Rightarrow$  uso domestico
- ✓ **coke:**  
porzione di litantrace solida dopo riscaldamento a 900-1000 ° in assenza di aria, pregiato se poco poroso e resistente a compressione  $\Rightarrow$  utilizzato in altoforno

## PRESENZA DI ZOLFO NEI COMBUSTIBILI

### Presente come:

- ✓ S
- ✓ S organico
- ✓ solfuri e disolfuri  $\text{FeS}_2$
- ✓ solfati  $\text{CaSO}_4 \Rightarrow$  incombustibile

S combustibile  $\Rightarrow$  aumenta inquinamento, aumenta la capacità corrosiva dei fumi

S incombustibile  $\Rightarrow$  diminuisce il potere calorifico, peggiora le caratteristiche meccaniche del coke, peggiora la qualità della ghisa ottenuta in altoforno

## COMBUSTIBILI LIQUIDI

Derivati del petrolio:

- ✓ **Benzina:**  
prima frazione di distillazione  
( $T_{eb}=30-200^{\circ}\text{C}$ ),  
miscela di idrocarburi con 4-12 atomi di C,  
alta volatilità,  
elevato potere antidetonante
- ✓ **Cherosene:**  
seconda frazione di distillazione ( $T_{eb}=150-280^{\circ}\text{C}$ ),  
densità più elevata della benzina,  
bassa volatilità,  
usato per alimentazione di motori a turbina, riscaldamento
- ✓ **Gasolio:**  
terza frazione di distillazione  
( $T_{eb}=250-350^{\circ}\text{C}$ ),  
usato come olio per Diesel,  
elevata tendenza all'accensione spontanea
- ✓ **Oli combustibili:**  
residui della distillazione,  
viscosità variabile, ma piuttosto elevata

## COMBUSTIBILI GASSOSI

### Caratteristiche generali:

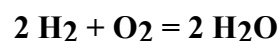
- ✓ bruciano con facilità
- ✓ bruciano completamente con il quantitativo di aria teorica
- ✓ non lasciano ceneri o incombusti

### Esempi:

- ❖ il metano,
- ❖ il gas naturale (miscela etano/metano)
- ❖ il gas di gasogeno (gassificazione di coke)
- ❖ l'ossido di carbonio
- ❖ l'idrogeno.

## REAZIONI DI COMBUSTIONE

### COMBUSTIONE DELL'IDROGENO



**Temperatura di ignizione:** circa  $570^{\circ}\text{C}$ .

**Variazione di energia libera a 298 K:**

$$\Delta G_i = - 57.950 + 10,68T \quad \text{cal/mole}$$

Il vapore formatosi tende a decomporsi in H<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub>: a 2500 K il 5% è decomposto.

I meccanismi di reazione sono di tipo radicalico.

La combustione avviene con produzione di fiamma.

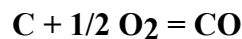
Temperature raggiunte dai prodotti di combustione dell'idrogeno con aria:

- valori reali: circa 2000 °C,
- le temperature teoriche di combustione risultano dell'ordine di 2250 °C.

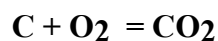
Questa differenza di temperatura è da attribuirsi soprattutto alle reazioni endotermiche di decomposizione dell'acqua.

## COMBUSTIONE DEL CARBONIO

Il **carbonio** allo stato solido può combinarsi con ossigeno o con aria dando ossido o anidride carbonica a seconda che la combustione avvenga in difetto o in eccesso di ossigeno.



$$\Delta G_i = -26.420 - 21,34 T$$



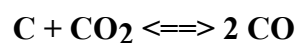
$$\Delta G_i = - 94.050 - 0,69 T$$

Temperatura di ignizione del carbonio: tendenzialmente bassa 150 °C.

Le temperature massime teoriche raggiungibili nelle due reazioni con aria sono differenti:

- nella combustione a CO<sub>2</sub> si possono ottenere temperature di 2200 °C,
- nella combustione a CO si ottengono temperature dell'ordine dei 1100 °C.

Le due reazioni sono legate dall'equilibrio di **Boudouard** secondo il quale



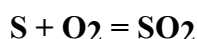
La reazione è spostata verso la formazione di CO<sub>2</sub> sino a temperature dell'ordine di 700°C, mentre a temperature superiori è spostata verso la formazione di CO.

**Meccanismi di reazione** tra l'ossigeno ed il carbonio:

si tratta di una reazione eterogenea che è legata all'area superficiale specifica del carbone, ai fenomeni di adsorbimento e desorbimento sul carbone dell'ossigeno e dei prodotti della combustione.

### COMBUSTIONE DELLO ZOLFO

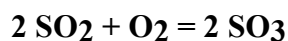
Le reazioni di ossidazione dello **zolfo** possono portare ad anidride solforosa e ad anidride solforica:



$$\Delta G_j = - 70.940 + 29,7 T$$



$$\Delta G_j = - 94.590 + 52,3 T$$



$$\Delta G_j = - 23.650 + 22,5 T \text{ cal/mole.}$$

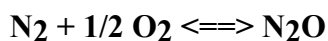
L'equilibrio è spostato a destra per temperature inferiori a 780 °C, il contrario per temperature superiori.

Nelle combustioni facilmente è superata la suddetta temperatura  $\Rightarrow$  lo zolfo è prevalentemente ossidato ad  $\text{SO}_2$ .

### COMBUSTIONE DELL'AZOTO

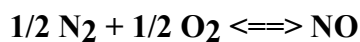
Le reazioni dell'ossigeno con l'azoto sono tutte endotermiche e portano alla formazione di diversi composti.

1)  $\text{N}_2\text{O}$  Ossido nitroso o protossido d'azoto



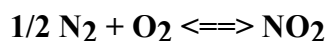
$$\Delta G_j = + 19.600 + 17,73 T \text{ cal/mole}$$

2)  $\text{NO}$  ossido nitrico o monossido d'azoto



$$\Delta G_j = + 21.580 + 2,96 T \text{ cal/mole}$$

3)  $\text{NO}_2$  biossido d'azoto



$$\Delta G_i = + 7.910 + 14,54 T \quad \text{cal/mole}$$

I combustibili possono contenere azoto e comunque l'azoto è sempre presente nei processi di combustione con l'aria.

#### **a) azoto dell'aria**

La reazione che porta alla formazione di NO ha una costante d'equilibrio con valori molto bassi alle temperature raggiunte durante la combustione.

L'NO, una volta immesso nell'atmosfera, per effetto dell'azione ossidante dell'atmosfera stessa, si trasforma in **NO<sub>2</sub>** molto più tossico dell'NO, in quanto esplica una duplice azione inquinante: *diretta*, perchè tossico come tale, ed *indiretta*, in quanto tende a favorire lo "smog fotochimico", per una serie complessa di reazioni chimiche con idrocarburi immessi nell'atmosfera e l'ozono, a sua volta generato dalla decomposizione chimica dell'NO<sub>2</sub>.

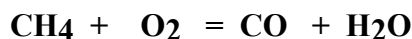
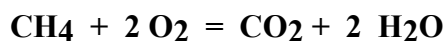
La reazione di ossidazione dell'NO ad NO<sub>2</sub> è completa a temperature inferiori ai 130 °C.

Pertanto a temperatura ambiente abbiamo solo NO<sub>2</sub>.

#### **b) azoto presente nei combustibili**

Nella combustione di sostanze con un contenuto non trascurabile di azoto (p.es. carboni fossili, contenuto medio 0,6 -1,7% di azoto) si forma anche **N<sub>2</sub>O (ossido nitroso o protossido d'azoto)**, che è considerato inquinante in quanto è un importante fattore nella distruzione dell'ozono stratosferico; contribuisce inoltre all'effetto serra in quanto assorbe fortemente le radiazioni infrarosse.

### **COMBUSTIONE DEL METANO**



Le reazioni metano-ossigeno cominciano ad aver luogo, molto lentamente, a temperature attorno a 400 °C, per assumere un decorso via via più rapido quando si superano i 600 °C.

Indipendentemente dalla temperatura, il meccanismo di reazione è sempre del tipo a catena. Intervengono in questi processi, in modo particolare, i radicali metilici, primo gradino di demolizione del metano, insieme ad altri radicali.