

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

SOMMARIO

LEZIONE 1. INTRODUZIONE ED ASPETTI TECNOLOGICI.....	3
<i>DEFINIZIONE DI "COMBUSTIONE"</i>	<i>3</i>
<i>ASPETTI ENERGETICI.....</i>	<i>4</i>
<i>ASPETTI AMBIENTALI.....</i>	<i>6</i>
<i>Inquinamento</i>	<i>6</i>
<i>Sicurezza</i>	<i>8</i>
<i>Distruzioni di materiali.....</i>	<i>8</i>
<i>ASPETTI CONNESSI ALLA PRODUZIONE DI MATERIALI</i>	<i>9</i>
<i>COMPLESSITÀ DEI PROCESSI DI COMBUSTIONE</i>	<i>10</i>

Lezione 1. Introduzione ed aspetti tecnologici

Definizione di "combustione"

"La combustione è un processo caratterizzato da reazioni di ossidazione, esotermiche, con alta energia di attivazione"

Questa possibile definizione della combustione è, come tutte le definizioni al di fuori del campo degli assiomi, abbastanza vaga e semplificativa.

Tuttavia essa può essere utile per fissare un punto di incontro tra l'esperienza comune, associata ad esempio ad un incendio o all'accensione di una sigaretta, e lo studio analitico di un insieme di processi di combustione che possono essere caratterizzati con maggiore specificità e rigore. Infatti è nella esperienza comune il fatto che la combustione sia caratterizzata da reazioni di ossidazione, in quanto essa è associata alla presenza dell'ossigeno dell'aria; è nell'esperienza comune il fatto che la combustione sia un processo esotermico in quanto la si associa facilmente al rilascio di calore di un camino o di un fornello a gas; è nella esperienza comune che la combustione sia caratterizzata da reazioni con alta energia di attivazione, in quanto l'esperienza di accendere una sigaretta è associata alle alte temperature di una fiamma di un fiammifero, di un accendino a gas, o ancora ad un filamento incandescente di un accendino elettrico.

La definizione è, comunque, vaga perché non stabilisce il livello di ossidazione, il grado di esotermicità e quanto debba essere alta l'energia di attivazione.

Essa è inoltre semplificativa perché generalmente la combustione coinvolge molti processi contemporaneamente. Anzi, a volte alcuni di questi controllano l'evoluzione dell'intero processo.

Piuttosto che parlare di reazione di ossidazione, si dovrebbe più propriamente parlare di reazioni di ossido-riduzione in cui le specie ossidanti e riducenti vengono chiamate rispettivamente comburente e combustibile.

Il comburente più comune è l'ossigeno (generalmente quello contenuto nell'aria), ma anche altre specie possono fungere da ossidanti (ad esempio gli alogeni come fluoro e cloro). Alcuni composti non sono comburenti in generale ma solo in particolari combinazioni con forti riducenti ed in particolari condizioni di innesco. Ad esempio l'ossido ferrico (Fe_2O_3) in combinazione con l'azoto o il boro può formare alcuni tipi di nitruri e boruri; mentre il tetrossido di azoto (N_2O_4) in combinazione con l'idrazina (N_2H_4) può formare acqua e altri tipi di ossidi di azoto.

Il combustibile più comune è quello di natura organica (C_nH_m). Altri combustibili sono il fosforo, lo zolfo, il magnesio, il boro, l'alluminio, l'ammoniaca, l'idrazina ecc. L'alluminio è un riducente così forte che, mescolandolo con polvere di ossido di ferro (termite) ed innescando opportunamente la reazione, produce una forte reazione esotermica generando Fe e Al_2O_3 . Anche un filo di ferro brucia in atmosfera di ossigeno dando luogo a tetrossido di ferro.

La forte esotermicità delle reazioni coinvolte nella combustione ha generalmente fatto associare questo processo alla produzione di calore.

L'elevata energia di attivazione del processo significa che la combustione procede significativamente solo alle alte temperature e pertanto vengono attivati un'altra serie di fenomeni legati alle alte temperature e tra questi quello maggiormente caratterizzante la combustione è l'irraggiamento da parte di specie eccitate per via "chimica" o termica. Infine la forte esotermicità, accoppiata all'alta energia di attivazione, implica che c'è un meccanismo di autosostentamento delle reazioni e che queste possono procedere sempre più velocemente.

Aspetti energetici.

I consumi energetici di un paese industrializzato si possono schematizzare come suddivisi in quattro settori di dimensioni paragonabili: industriale, domestico, del trasporto ed elettrico. I primi tre debbono essere considerati relativi a quote al netto dei consumi di energia elettrica.

Accade che, in gran parte dei paesi industrializzati, questi settori siano coperti quasi esclusivamente da energia proveniente dalla combustione dei combustibili fossili. Ad esempio nel comparto industriale, oltre ad energia elettrica, si consumano:

- a) combustibile solido nell'industria metallurgica
- b) combustibile gassoso nell'industria del vetro
- c) combustibile liquido in gran parte dei forni.

E' difficile pensare che energia eolica, solare, idrica o geotermica possano sostituire nel prossimo futuro, una quota rilevante di energia in questo comparto.

Nel settore domestico gran parte del consumo, sempre al netto delle utenze elettriche, è da addebitare al riscaldamento degli ambienti, dell'acqua sanitaria o dei cibi. Anche in questo caso è praticamente impossibile l'uso dell'energia eolica o idrica ed è solo parzialmente impiegabile l'energia solare e geotermica.

Infine, nel settore del trasporto, le utenze non elettriche sono esclusivamente alimentate da combustibili fossili e nella maggior parte dei casi da combustibili liquidi, per le sue

caratteristiche di facile stivabilità. A parte l'attività velistica e qualche applicazione spaziale è difficile fare degli esempi in cui altri tipi di energia vengano impiegati in questo settore.

Ovviamente esistono delle applicazioni particolari in cui l'uso dei quattro tipi di energia rinnovabile sopra citati siano insostituibili per una frazione non trascurabile ma sempre minoritaria di un settore complessivo.

Al contrario, l'energia elettrica può sottrarre grandi fette di consumo a questi settori. E' possibile in linea di principio riscaldare le case per via elettrica, costruire ed usare auto elettriche e così via.

A sua volta l'energia elettrica può essere prodotta a partire da combustibili fossili e quindi attraverso processi di combustione. Ma ovviamente in questo caso appare anche plausibile l'impiego di altri tipi di energia primaria come il nucleare, la geotermica o l'idrica. Ancora una volta, invece, l'energia eolica o solare possono sì rendersi insostituibili in alcuni casi particolari ma non possono contribuire in modo massiccio alla produzione di energia elettrica.

In conclusione l'unico settore in cui è significativo fare delle scelte energetiche "strategiche" è quello elettrico. Una volta determinata la quota di energia elettrica prodotta, il saldo energetico complessivo sarà quasi esclusivamente basato sulla combustione di combustibili organici. Così pure, una volta fissata la quota di energia elettrica prodotta per via nucleare, il saldo nel settore elettrico sarà in grande parte dovuto, ancora, ad energia derivante da combustibili organici. E' opportuno evidenziare che per combustibile organico deve intendersi sia quello di origine fossile che quello di più recente origine vegetale (biocombustibili, carta, legna etc.).

Bisogna sottolineare come anche nel caso, estremamente ipotetico e remoto, in cui l'energia primaria diventi completamente di tipo nucleare esistono alcuni impieghi di energia per cui è opportuno sintetizzare dei combustibili simili a quelli di uso corrente. Ad esempio nel caso della propulsione aerea è difficile pensare che questa avvenga attraverso propellenti e processi diversi da quelli attuali, in virtù dell'alta densità energetica di una turbina a gas e della sua relativa leggerezza. Ad esempio potrebbe essere economicamente ed ecologicamente conveniente convertire l'energia nucleare in quella necessaria per generare idrogeno ed utilizzare tale combustibile laddove tale strategia risulti più efficiente di quella ottenuta passando attraverso l'energia elettrica.

E' infine ovvio che sia di primaria importanza il risparmio energetico inteso sia come riduzione del consumo dell'energia sotto la sua forma finale sia come incremento dell'efficienza di conversione da energia primaria a quella finale. In quest'ambito va ben

sottolineato che l'efficienza di un processo di combustione è soddisfacente solo per valori superiori a 0.999.

Aspetti ambientali

Inquinamento

Il fatto che un sistema di combustione debba raggiungere degli alti rendimenti di conversione del combustibile verso i prodotti di alto livello di ossidazione non è dettato solamente dal vincolo imposto da considerazioni di "risparmio" energetico. Infatti, ad alti livelli di efficienza di combustione corrispondono emissioni di prodotti relativamente poco nocivi. Ad esempio nel caso dei combustibili fossili l'idrogeno deve convertirsi in acqua e il carbonio deve convertirsi in anidride carbonica. Nel primo caso un grado di ossidazione intermedia porterebbe alla formazione di radicali ossidrilici, che sono molto dannosi perché sono a loro volta intermedi nella formazione di molte altre specie nocive. Ovviamente questo radicale è instabile in condizioni tipiche della gran parte degli scarichi per cui è difficile ritrovarlo in concentrazioni apprezzabili. Il carbonio può essere ossidato ad un livello intermedio di ossidazione, dando luogo al monossido di carbonio. In questo caso si è in presenza di un composto altamente tossico, per cui, oltre alla perdita energetica a cui si accennava prima, si va incontro ad un rischio oggettivo per la popolazione esposta a scarichi ricchi di tale monossido. Infine anche tutti gli idrocarburi che non si siano affatto ossidati, ma solo parzialmente pirolizzati, comportano, non solo una perdita energetica, ma anche un forte fattore di rischio. Infatti gran parte di questi composti sono sicuramente tossici come ad esempio i composti aromatici o i più pesanti prodotti di pirolisi che si conoscano, ovverosia le particelle di fuliggine. Inoltre il combustibile può contenere specie che, nel processo di combustione ad alta temperatura, possono dare luogo alla formazione di altri tipi di inquinanti. E' questo il caso dello zolfo, dell'azoto e di altri elementi presenti ancora in minore concentrazione, come il vanadio, il sodio, il cloro e così via. Infine anche il comburente può contribuire alla formazione di inquinanti. E' il caso degli ossidi di azoto formati dall'ossidazione dell'azoto dell'aria.

La formazione di questi inquinanti, non solo può essere favorita da alcune condizioni in cui avviene il processo di combustione, ma a volte può essere addirittura in competizione con lo stesso processo di ossidazione del combustibile.

Pertanto è ovvio che lo studio della formazione degli inquinanti proceda parallelamente a quello dei processi di combustione e che si analizzino contestualmente quali siano le condizioni per cui la produzione di inquinanti sia ridotta al minimo.

La maggior parte degli esempi qui riportati fanno riferimento ai combustibili fossili perché di fatto è questo il combustibile più impiegato sulla terra. E' ovvio quindi che particolare attenzione debba essere rivolta al prodotto della combustione più importante per questo tipo di combustibile: l'anidride carbonica. Non è possibile ridurre in nessun modo la sua formazione se è vero, come è vero, che il carbonio è presente in tutti i combustibili di origine fossile.

L'effetto dell'immissione massiccia di anidride carbonica nell'atmosfera terrestre sugli equilibri climatici planetari è oggetto di continui studi. L'effetto serra attribuito alla presenza di tale anidride è al centro dell'attenzione scientifica, anche se mancano ancora studi conclusivi sulle conseguenze finali di tale effetto.

In altre parole la formazione di anidride carbonica è quasi il fine pratico della combustione nel suo complesso. Pertanto sembra un non senso cercare di ridurre la formazione se non diminuendo il consumo di combustibile migliorando così ancora una volta tutti i rendimenti e tra questi anche quelli di combustione. Ancora in altre parole, la scelta di impiego o meno dell'energia primaria di tipo fossile non dipende dall'avanzamento delle conoscenze nel campo della combustione sulla formazione di anidride carbonica, ma da considerazioni chimico-fisiche che riguardano l'evoluzione dell'atmosfera terrestre. In questa analisi bisogna considerare, come detto nel paragrafo precedente, che le alternative al combustibile fossile sembrano per ora essere molto poche e praticamente sono riducibili a quella associata all'energia nucleare. Pertanto le valutazioni in questo campo sono molto difficili ed è pensabile che l'impiego dei combustibili fossili proseguirà fintanto che non si siano manifestati segni di chiaro peggioramento ambientale su larga scala.

Al contrario lo studio e la ricerca nel campo della combustione possono essere di grandissimo aiuto nell'abbattimento degli altri inquinanti, citati prima, anche durante il processo di combustione stesso. A volte il processo può essere ottimizzato nel senso di ridurre la formazione di un inquinante, per rientrare entro determinati limiti di sicurezza. Altre volte si possono scegliere delle condizioni di combustione che permettano di formare un altro inquinante in sostituzione del primo. E' questo, ad esempio, il caso dell'ottimizzazione del processo, affinché si formi più (o meno) anidride solforosa al posto di anidride solforica a seconda che si desideri (o non si desideri) estrarre la condensa acida, favorita dalla presenza di anidride solforica.

In conclusione moltissimo può essere fatto per ottenere una certa prefissata composizione degli inquinanti allo scarico di un processo di combustione a condizione che in questa non compaia l'anidride carbonica!

Sicurezza

La combustione è il più antico processo chimico conosciuto dall'uomo, almeno nelle sue manifestazioni esterne. Ciò è dovuto essenzialmente alla sua comparsa negli incendi accidentali. La conoscenza dei processi che regolano gli incendi implica di conseguenza la possibilità di prevenire, di estinguere o limitare i danni di tali incendi. I possibili campi di rischio in questo caso non sono solo i tradizionali ambienti naturali o gli insediamenti urbani, ma anche tutti i mezzi di trasporto e soprattutto gli ambienti industriali.

Altri possibili accadimenti catastrofici connessi alla combustione sono le esplosioni e le detonazioni che hanno generalmente luogo a partire da ambienti saturi di miscele combustibile-comburente. Anche in questo caso si possono ridurre i fattori di rischio conoscendo preventivamente quali siano le condizioni in cui tali processi hanno luogo più facilmente o con maggiore intensità.

Distruzioni di materiali

Una grande parte di rifiuti ha un alto contenuto di materiale ossidabile ad alta temperatura. Ciò comporta che questi rifiuti possano essere trattati attraverso processi di combustione al fine di essere completamente ossidati o trasformati in materiali meno nocivi da conservare. A volte per indicare tale processo si parla di termodistruzione, ma il termine risulta improprio perché non è il solo effetto termico che altera la composizione del rifiuto ma anche e soprattutto l'ossidazione esotermica della sua parte organica. Pertanto, il materiale-rifiuto ha un certo contenuto energetico ed è da considerarsi, a sua volta, un combustibile come altri.

E' ovvio che il contenuto in materiale non facilmente ossidabile è particolarmente alto. Bisogna, allora, tener conto della formazione massiccia di residui, in gran parte solidi. Questi vengono denominati "ceneri di fondo" quando rimangono nella zona di combustione o "ceneri volanti" quando sono trasportate verso lo scarico. Nelle ceneri vanno annoverate anche quelle specie solide non organiche che si formano direttamente nel processo di combustione, subendo esse stesse una parziale o totale alterazione di composizione chimica. Infine a queste categorie di prodotti, strettamente connessi al processo di distruzione del rifiuto, vanno ovviamente aggiunti gli inquinanti tipici dei processi di combustione di fossili, già descritti prima, e quelli che nascono dalla interazione dell'ossidazione della parte organica con quella inorganica, come le diossine. Alle ceneri bisogna ancora aggiungere tutte le specie gassose ottenute dalla trasformazione chimico fisica delle specie inorganiche presenti nel rifiuto.

In estrema sintesi, è chiaro che il numero e la quantità dei prodotti della combustione dei rifiuti è molto alto e che questi possono a loro volta essere nocivi. Ciò comporta che la progettazione, realizzazione e conduzione degli impianti di smaltimento basati sulla combustione deve essere particolarmente focalizzata sulla destinazione finale di tali prodotti.

Aspetti connessi alla produzione di materiali

A volte le stesse sostanze che sono considerate come inquinanti in gran parte dei sistemi di combustione, sono il prodotto desiderato di alcuni processi industriali. E' il caso, ad esempio, della fuliggine che deve essere ridotta al minimo in tutti gli scarichi per soddisfare i limiti imposti dai regolamenti anti-inquinamento. Praticamente la stessa sostanza, sotto il nome di nero fumo é un componente importante nelle mescole per pneumatici. Il processo di produzione del nero fumo è ovviamente ottimizzato in tale direzione, favorendo il processo di pirolisi rispetto all'ossidazione. Analogamente la gasificazione di un carbone può essere più o meno influenzata dalla via pirolitica o da quella ossidativa a seconda del grado di avanzamento dell'ossidazione stessa. Anche nei processi di gasificazione una parziale ossidazione si rende, a volte, necessaria sia per ottenere particolari prodotti, sia per sostenere l'immissione di calore nel processo. In definitiva la trasformazione di composti organici può essere ottenuta tramite una evoluzione in parallelo di pirolisi e ossidazione, tra cui è difficile delineare un limite preciso.

La possibilità di ricavare materiali da processi di combustione deve essere, ovviamente, valutata comparativamente rispetto ad altri processi sotto il profilo economico. Vi sono, comunque, dei casi in cui il processo di combustione diventa insostituibile per le particolari caratteristiche intrinseche dei materiali ottenuti o per la loro particolare conformazione, raggiungibile solo nelle condizioni realizzate dalla combustione. In genere, in questo caso, si tratta di materiali in cui il combustibile non é di natura fossile ed il comburente non è l'aria. Inoltre il prodotto principale di combustione è generalmente solido per cui l'emissione di prodotti gassosi può essere trascurabile. Per questa ragione tale processo viene denominato "combustione senza gas". Altre volte più correttamente si usa parlare di " sintesi autopropagante ad alta temperatura"; con quest'ultima definizione si vuole mettere in evidenza quale sia l'analogia con le combustioni propriamente dette, ovverosia che si tratta di reazioni esotermiche, ad alta energia di attivazione.

Esempi di materiali ottenuti con tali processi di combustione sono una vasta gamma di nitruri, carburi, boruri, siliciuri, carbocuprati ed in generale di composti intermetallici e ceramiche superconduttrici. Esempi di applicazioni semiindustriali sono registrate nel

campo non solo della sintesi dei materiali, ma anche della loro sinterizzazione, saldatura, ricoprimento in lamina sottile e compattazione.

Infine bisogna tener conto che alcuni materiali, pur non essendo dei prodotti di combustione, beneficiano di trattamenti (generalmente di natura termica), che si accoppiano così strettamente con i processi di combustione che ne condizionano le caratteristiche. Ad esempio un bagno di vetro può essere tenuto ad alta temperatura da una fiamma che ne lambisce il pelo libero a condizione che in essa non vi siano particolati che possano generare inclusioni indesiderate.

Si tratta in generale di impartire alla fiamma determinate caratteristiche fluidodinamiche, di forma o di composizione per migliorare lo scambio radiativo o convettivo oppure per impedire il contatto del materiale con alcuni prodotti di combustione.

Complessità dei processi di combustione

E' difficile trovare processi in cui siano contemporaneamente coinvolti un numero così alto di singoli sottoprocessi, controllati, a loro volta, da tanti fattori chimico fisici come nel caso della combustione.

In molti sistemi di combustione di rilevante interesse tecnologico si tratta di processi associati all'evoluzione di un mezzo plurifase in condizioni turbolente e reattive. Ad esempio una semplice fiamma alimentata ad olio combustibile prevede l'atomizzazione, la dispersione e la vaporizzazione di una fase liquida, seguita da uno stadio di mescolamento e miscelamento turbolento di una singola fase gassosa multicomponente a cui si accompagnano una rete di migliaia di reazioni elementari in serie, in parallelo e a catena ramificata. Molti di questi sottoprocessi sono a loro volta di difficile caratterizzazione qualitativa o quantitativa perché sono a loro volta complessi. E' il caso dei flussi turbolenti o dell'evoluzione cinetica chimica delle specie reattive.

In virtù della appena citata complessità è opportuno procedere nello studio della combustione per gradi considerando prima i sistemi semplici che meglio si sono prestati a caratterizzazioni quantitative. E' quindi logico considerare dapprima i sistemi omogenei gassosi e tra questi prima i sistemi in cui la condizione iniziale sia di composizione uniforme, ovverosia di completa premiscelazione dei due reagenti (fiamme premiscelate) e quindi quelli in cui il combustibile e il comburente siano separati spazialmente (fiamma a diffusione). E' logico, ancora, considerare nei sistemi premiscelati prima quelli zero dimensionali (con sola evoluzione temporale, ovverosia le esplosioni e le autoignizioni), quindi quelli uno, bi e tri dimensionali. A questi ultimi sono, generalmente, associate le deflagrazioni e le detonazioni.

I modelli che risultano più esplicativi di questi sistemi sono o i più semplici o i più dettagliati. Infatti, i primi sono suscettibili di una trattazione analitica in cui gli aspetti chimici e fisici possono essere seguiti sequenzialmente e forniscono una serie di informazioni memorizzabili in un quadro logico e compatto dei principali fattori controllanti il singolo sottoprocesso. I secondi, invece, possono fornire una simulazione diretta di questi sottoprocessi (comunque sempre abbastanza complessi) per generare a loro volta una schematizzazione concettuale o analitica che possa aiutare a comporre i tasselli (sottomodelli) di modelli più complessi.

E' ragionevole inoltre affidarsi sempre più a relazione empiriche, man mano che si affrontano problematiche complesse di difficile modellazione. In particolare ciò è tanto più utile quanto più la complessità del processo si riferisce a sistemi di rilevante interesse tecnologico, così come accade nella realtà nell'ambito della combustione. E' ovvio che il grado di realismo ed affidabilità delle relazione empiriche, nonché la loro reperibilità o classificazione coerente è affidata alla comprensione dei meccanismi di base che solo l'analisi dei sistemi più semplici può suggerire.