



«**Scienza e Tecnica della Prevenzione Incendi**»
A.A. 2014 - 2015

Argomento



**Generalità sulla combustione e
sostanze pericolose (1)**

17.10.2014

Marco Carcassi
carcassi@ing.unipi.it

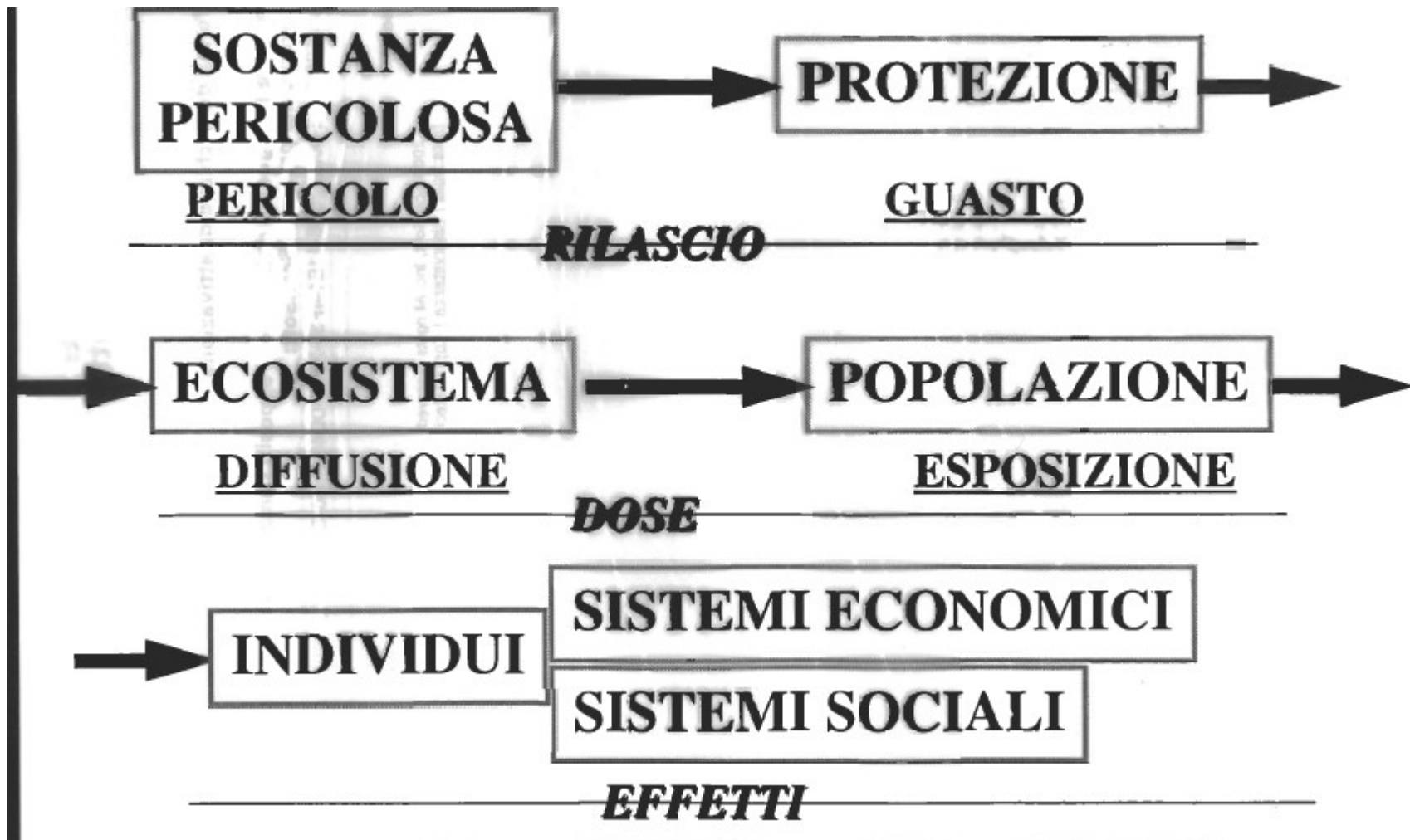


Argomento

- **Sostanze Pericolose**
- **Chimica della Combustione**
- **Classificazione delle combustioni**
- **Principali caratteristiche delle combustioni**
- **Parametri fisici della Combustione**



Conseguenze - Generalità





Pericolo

SOSTANZE PERICOLOSE	CONSEGUENZE FISICHE	
■ TOSSICHE	CONCENTRAZIONE	ppm mg/M3
■ INFIAMMABILI	INTENSITA' DI IRRAGGIAMENTO	kW/M2
■ ESPLOSIVE	SOVRAPRESSIONE	kPa
Mutagenico/Cancerogeno	Concentrazione	
Radioattivo	Dose	Sv

Schede di Sicurezza



SCHEDA DATI DI SICUREZZA

1,3-butadiene

Pagina : 1 / 8

Data : 15 / 11 / 2010

AL.013

Edizione riveduta no : 3

Sostituisce : 7 / 10 / 2003



2.1 : gas infiammabile.

Pericolo





Argomento

COMBUSTIONE

LA COMBUSTIONE E' UN PROCESSO CHIMICO DI OSSIDAZIONE DI UN COMBUSTIBILE. CIO E' UNA REAZIONE DI COMBINAZIONE CON L'OSSIGENO

QUALUNQUE SIA LA NATURA DEL COMBUSTIBILE E DELL'OSSIDANTE, ALLORCHE' ESSIVENGONO A CONTATTO LA REAZIONE CHE NE DERIVA E' QUASISEMPRE ESOTERMICA, SPESSO ANCHE VIOLENTA



REAZIONE CHIMICA DI COMBUSTIONE

I combustibili, entrando in contatto con i comburenti, perdono elettroni, cioè si ossidano, mentre i comburenti si riducono, cioè acquistano elettroni.

Il calore generato innalza la temperatura dei partecipanti alla reazione e molto spesso la porta a valori tali per cui essi irradiano energia elettromagnetica con lunghezze d'onda comprese nel campo del visibile (visibilità della fiamma).

Le zone di reazione ci appaiono allora luminose e si parla di fiamme. Le sostanze combustibili più comuni sono, in larga parte, composte di idrogeno e carbonio. Nelle combustioni in aria si ha quindi formazione di acqua liquida o vaporizzata, e di anidride carbonica.



REAZIONE CHIMICA DI COMBUSTIONE

Nelle combustioni incomplete, dovute alla non sufficiente quantità di ossigeno, si produce inoltre di ossido di carbonio.

La combustione è una reazione esotermica che libera calore perchè i reagenti possiedono più energia dei prodotti di reazione

Mescolati ai prodotti di reazione di carbonio e idrogeno si aggiungono di solito i prodotti di reazione dello zolfo presente in quasi tutti i combustibili, gas inerti come l'azoto, gas derivanti dalla decomposizione termica di eventuali sostanze organiche, ed infine incombusti e residui minerali.

Tutti questi prodotti insieme vengono chiamati fumi



Le reazioni chimiche

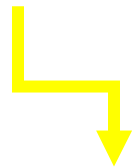
Una **reazione** può essere:

- **completa** quando nello stato finale le sostanze reagenti non sono più presenti o lo sono in quantità trascurabili (**composizione stechiometrica**)
- **incompleta** o **parziale** quando nello stato finale oltre ai prodotti della reazione è presente ancora una parte più o meno cospicua delle sostanze reagenti



Esempio di combustione

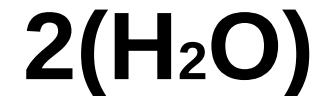
Energia di attivazione



Due molecole di
Idrogeno allo
stato di gas

Una molecole di
ossigeno allo
stato di gas

Calore



Due molecole di
acqua allo stato di
gas

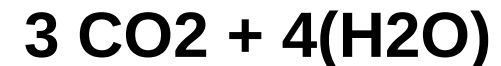
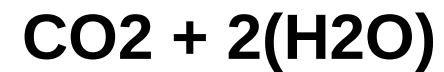
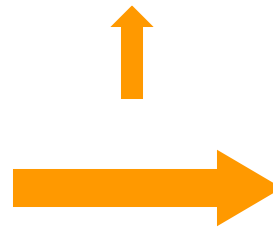


Metano e Propano

Energia di attivazione



Calore





Le reazioni chimiche (cont)



$$dC_{H_2O}/dt = K C_{H_2}^2 C_{O_2}$$

K = COSTANTE DI VELOCITA' DI UNA REAZIONE

CHANGE IN MOLE NUMBER FOR FUELS BURNING IN AIR			
<i>Reaction</i>	<i>Number of moles</i>		<i>Mole number ratio</i> N_p/N_u
	<i>Reactants</i> N_u	<i>Products</i> N_p	
$H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2)$ $= H_2O + 1.88N_2$	3.38	2.88	0.85
$CH_4 + 2(O_2 + 3.76N_2)$ $= 2H_2O + CO_2 + 7.52N_2$	10.52	10.52	1.0
$C_5H_{12} + 8(O_2 + 3.76N_2)$ $= 6H_2O + 5CO_2 + 30.08N_2$	39.08	41.08	1.05



Alcune caratteristiche

Per ottenere il massimo rilascio di energia termica dalla combustione di una sostanza combustibile è necessario che sia completa;

In difetto d'aria: si forma **monossido di carbonio** anziché **anidride carbonica** e non tutta l'energia viene liberata

In eccesso d'aria: si sviluppa la massima energia termica ma si ottengono temperature inferiori poiché essa è distribuita su una massa d'aria maggiore



Alcune caratteristiche

Il processo di combustione progredisce con molta facilità se l'aria comburente si arricchisce di ossigeno (25-30%)

Il processo ha inizio con maggiore facilità

Materiali inizialmente incombustibili possono diventare combustibili

Il valore della velocità di combustione aumenta (da 10 a 100 volte)

In ambiente chiuso vengono raggiunti valori più elevati di temperatura

Triangolo dell'incendio

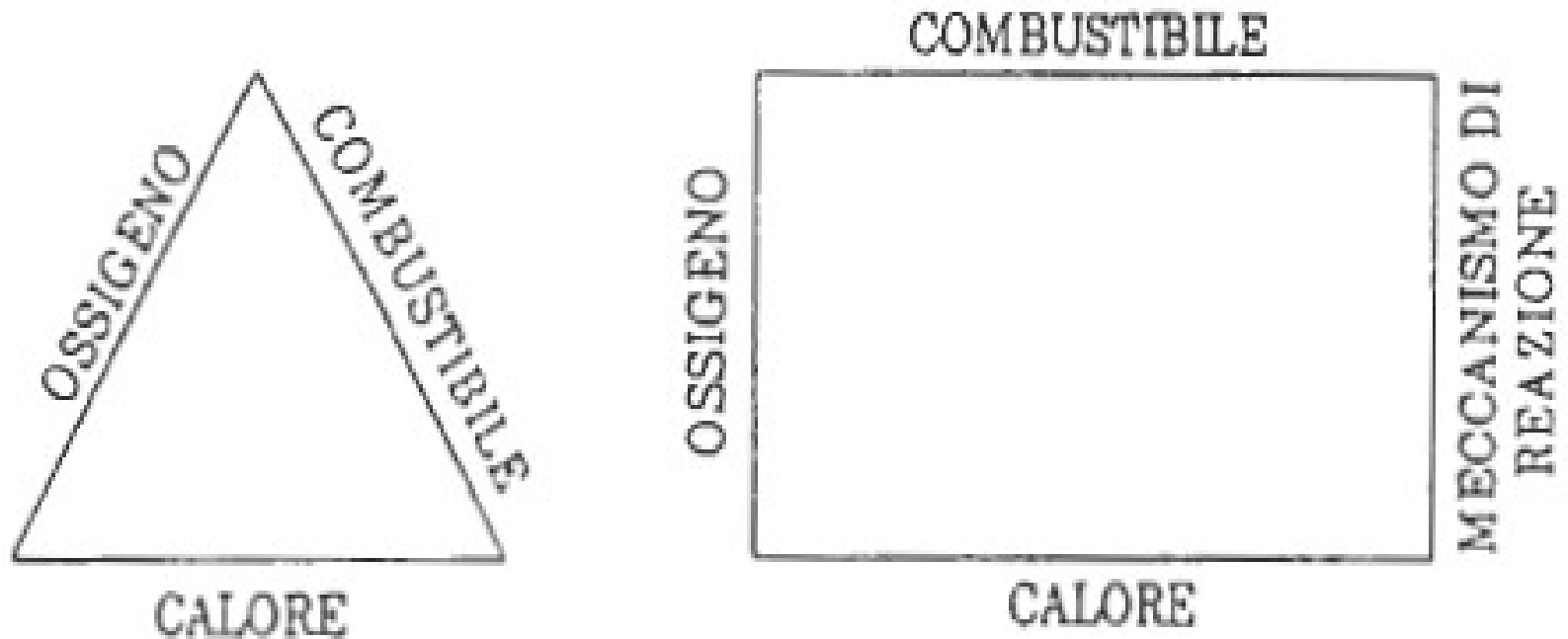
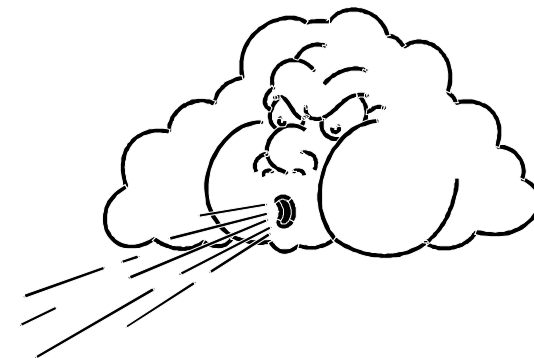
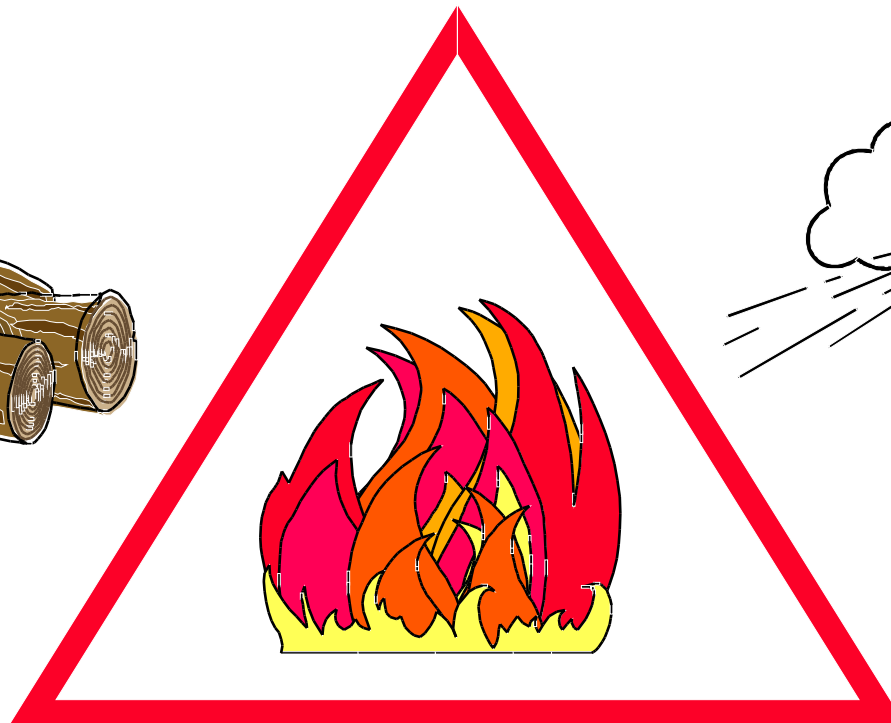
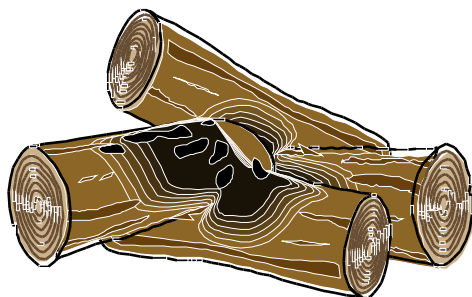


Fig. 7.1. Triangolo e rettangolo dell'incendio.

Il Triangolo





Classificazione delle combustioni

- con l'intervento dell'ossigeno dell'aria, come la combustione del carbone
- con l'intervento di agenti diversi dall'ossigeno, come quella del rame in atmosfera di cloro
- senza la partecipazione del mezzo gassoso, perché nella loro molecola contengono sufficiente ossigeno, come le polveri da sparo



Classificazione delle combustioni

- **COMBUSTIONE OMOGENEA**
(combustibile e comburente nello stesso stato)

COMBUSTIONE ETEROGENEA
combustibile liquido o solido e comburente gassoso)



Autocombustione

L'autocombustione o combustione spontanea è quel fenomeno per cui certe sostanze si incendiano senza l'intervento di una fonte di ignizione esterna.



Spontaneously combustible.
(Class 4.2 IMDG Code)



Combustione

**REAZIONE CHIMICA DI UNA
SOSTANZA COMBUSTIBILE CON UNA
SOSTANZA COMBURENTE CON SVILUPPO
DI:**



FIAMMA

CALORE

FUMO

PRODOTTI DELLA COMBUSTIONE



I prodromi della combustione: la pirolisi, l'evaporazione

PIROLISI

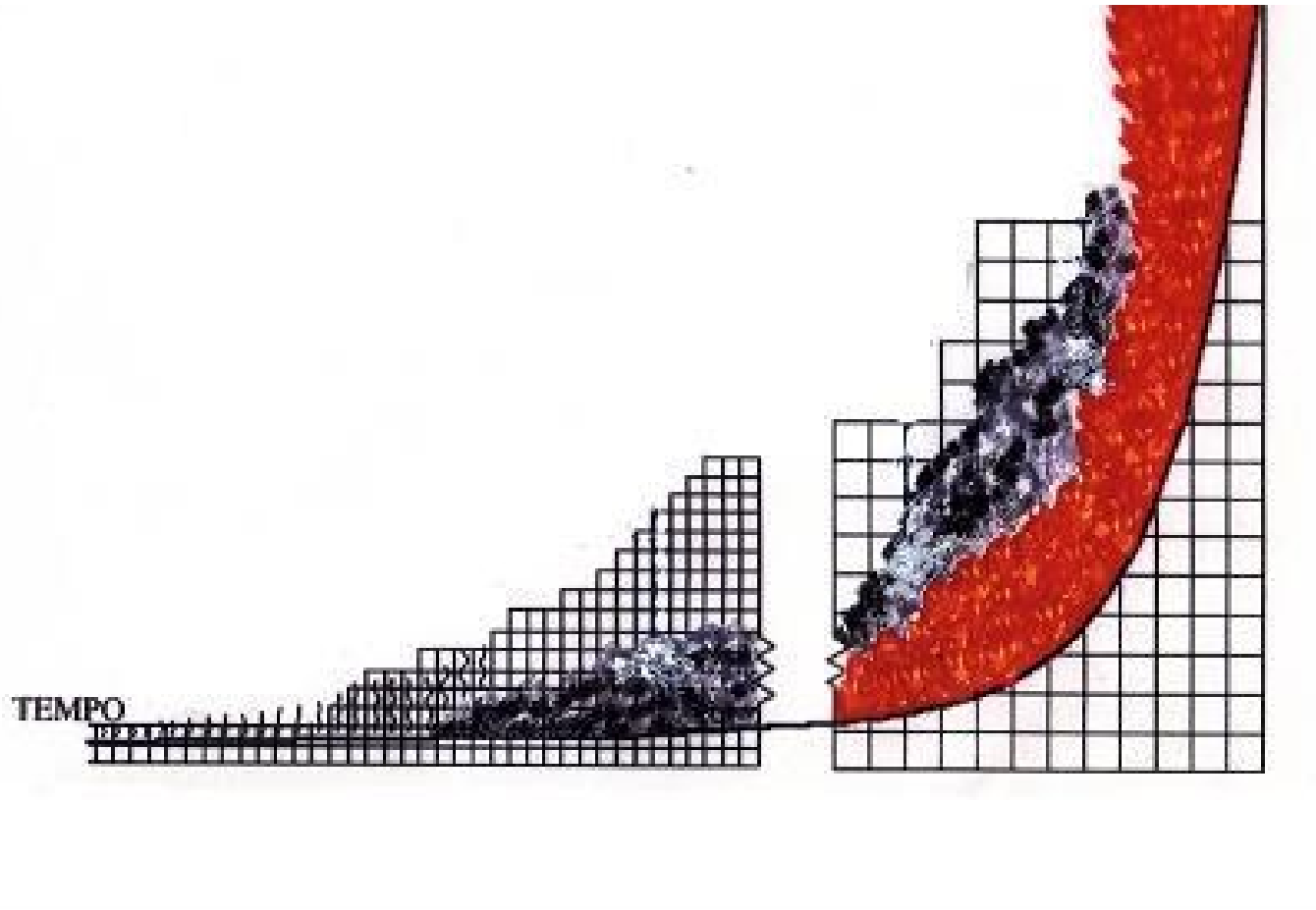
Quando un combustibile solido è investito da un flusso di calore subisce un processo fisico di decomposizione e di gassificazione prodromico alla successiva fase di ossidazione (combustione).

EVAPORAZIONE

Quando un combustibile liquido è investito da un flusso di calore subisce il processo fisico di passaggio allo stato di vapore prodromico alla successiva fase di ossidazione (combustione).

L'evaporazione è grandemente favorita dalla ventilazione.

Gli eventi: le fasi iniziali di un combustione





LO SMOLDERING

È l'ossidazione superficiale di un combustibile solido, una forma di combustione lenta, in assenza di fiamma.

Lo smoldering costituisce un serio pericolo d'incendio per due ragioni:

- Produce un quantitativo di sostanze tossiche (CO e CO₂) e di fumo superiore a quello che si sarebbe avuto nella combustione in presenza di fiamma;
- Prepara la strada per la combustione in presenza di fiamma anche in presenza di sorgenti di calore deboli che altrimenti non sarebbero state capaci di attivarla direttamente.



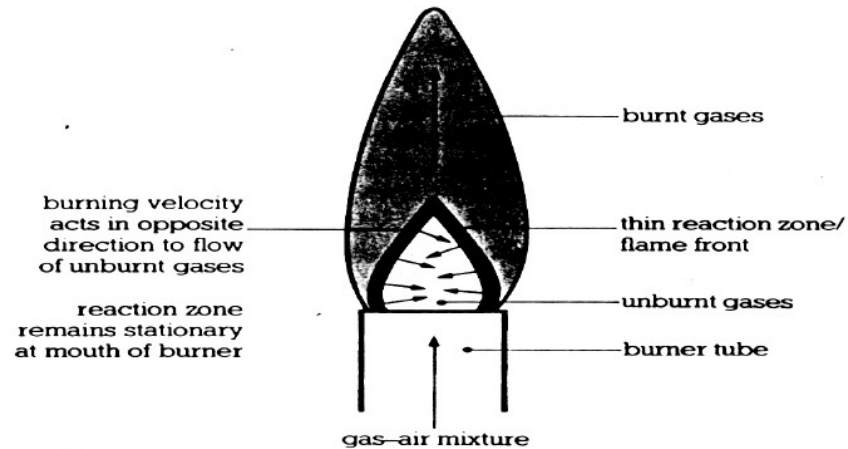
Fiamme

- Il calore generato innalza la **temperatura** a valori tali per cui i partecipanti alla reazione irradiano **energia elettromagnetica** con lunghezze d'onda comprese nel campo del visibile.
- Le zone di reazione ci appaiono allora luminose e si parla di **fiamme**

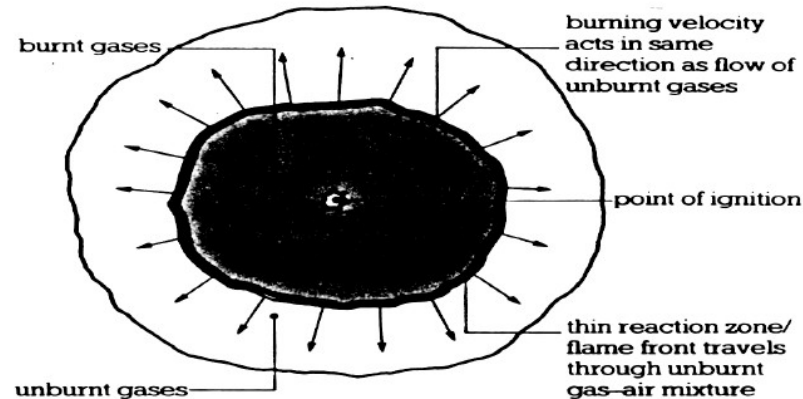
Tipi di Fiamme

STATIONARY AND PROPAGATING FLAMES

A Stationary pre-mixed flame





B Propagating or explosion flame





Fiamme

<i>Colore della fiamma</i>		<i>Temperatura (°C)</i>
Rosso nascente		525
Rosso scuro		700
Rosso ciliegia		900
Giallo scuro		1100
Giallo chiaro		1200
Bianco		1300
Bianco abbagliante		1500



Calore

- ❁ Temperatura dell'aria a **150 °C** è da ritenere la massima sopportabile per **breve tempo** se l'aria è secca
- ❁ Temperature di **50 °C** sono sopportabili per un **certo tempo**. tale temperatura si abbassa se l'aria è umida
- ❁ Nella misura della T si deve tener conto del gradiente con l'altezza (1.70m per l'uomo)



Effetti del calore

ustioni di I grado

superficiali

facilmente guaribili

ustioni di II grado

formazione di bolle e vescicole

consultazione struttura sanitaria

ustioni di III grado

profonde

urgente ospedalizzazione

ENERGIA (KW/mq)

EFFETTI SULL'UOMO

40

1% di probabilità di sopravvivenza

26

innescò incendi di materiale infiammabile

19

50% di probabilità di sopravvivenza

5.0

danni per operatori con indumenti di protezione

esposti per lungo tempo

2.0

scottature di 2° grado

1.8

scottature di 1° grado

1.4

limite di sicurezza per persone vestite esposte per

lungo tempo

Il fumo

- ❁ Il fumo è costituito da piccolissime particelle solide (**aerosol**) o liquide (**nebbie**) o vapori condensati.
- ❁ Le particelle solide sono **catrami** od altre **sostanze incombuste**, specie quando si brucia in difetto di ossigeno, che vengono trascinate in alto dai gas della combustione.





Il fumo (continua)

- ❁ Le **particelle liquide** sono essenzialmente costituite da vapor d'acqua presente come umidità nei combustibili ma soprattutto prodotte dalla combustione dell'idrogeno.
- ❁ Il **vapor d'acqua** quando i fumi si raffreddano al disotto dei 100 °C, si condensa e da luogo ai **fumi bianchi**.



Il fumo (continua)

- ❁ Il fumo **irrita** gli occhi e le vie respiratorie.
- ❁ Il fumo invade i locali degli edifici in fiamme in tempi molto brevi, esso rappresenta **il primo ostacolo al soccorso**
- ❁ Al fumo si accompagna la **deficienza di O₂**
 - ❁ <15 % spossatezza e mancanza di volontà
 - ❁ 14-10 % perdita di facoltà di controllo
 - ❁ 10-6 % perdita dei sensi



Prodotti della Combustione

***ossido di carbonio
anidride carbonica
idrogeno solforato
anidride solforosa
di
acido cianidrico***

***aldeide acrilica
fosgene
ammoniaca
ossido e perossido
azoto
acido cloridrico***



Prodotti della Combustione

❁ Ossido di carbonio

- ❁ 1.3% incoscienza istantanea e morte in minuti.
- ❁ 0.4% è fatale in un ora

❁ Anidride carbonica

- ❁ gas asfissiante che aumenta il ritmo della respirazione (al 3% raddoppia)
- ❁ il 5% rende l'aria irrespirabile



Gas di combustione (continua)

- ❁ **Idrogeno solforato** (da materiali contenenti zolfo: lana, gomma, pelli, carne, capelli ..)
 - ❁ 0.04-0.07% x .5 ora provoca vertigini e vomito
 - ❁ in % magg attacca il sistema nervoso fino a poter provocare il blocco della respirazione
- ❁ **Anidride solforosa** (da materiali come sopra ma con eccesso di aria)
 - ❁ gas irritante agli occhi e alle vie respiratorie



Gas di combustione (continua)

- ❁ **Ammoniaca** (da materiali che contengono azoto : lana, seta, acrilici, fenolici ...)
 - ❁ 0.25-0.65% x .5 ora seri danni ed anche morte
 - ❁ irrita gli occhi, il naso, la gola e i polmoni
- ❁ **Acido cianidrico** (da lana, seta, acrilico etc con difetto di aria) odore di mandorle amare
 - ❁ altamente tossico : 0.3% mortale
 - ❁ usato come fumigante per distruggere parassiti



Prodotti della Combustione

- ❁ **Acido cloridico** (da materiali contenenti cloro come la maggioranza delle plastiche)
 - ❁ 1500 ppm è mortale; è altamente corrosivo
- ❁ **Perossido di azoto** (da nitrocellulosa ed sim)
 - ❁ altamente tossico (0.02-0.07% mortale in breve)
- ❁ **Aldeide acrilica** (da petrolio, oli e grassi)
 - ❁ altamente tossico ed irritante: 10ppm mortale



Prodotti di combustione

Altri prodotti di reazione sono derivati:

- dello **zolfo** presente in quasi tutti i combustibili
- di gas inerti come l'**azoto**
- di gas derivanti dalla decomposizione termica di eventuali **sostanze organiche**



Prodotti di combustione

Sostanza	Prodotti tossici	Prodotti maggiormente tossici
PVC	CO-CO ₂ -HCl-Benzene-Toluene	HCl-CO
Poliammidi	CO-CO ₂ -HCN	HCN-CO
Poliesteri	CO-CO ₂ - HCN –HCl(per i materiali clorurati)	HCN-CO
Resine fenoliche	CO-CO ₂ -Fenolo e derivati	CO-Fenolo
Poliacrilici	CO-CO ₂ -Metacrilato di metile	CO-Metacrilato di metile
Polistirene	CO-CO ₂ -Toluene-Stirene-Benzene-Idrocarburi aromatici	CO -Idrocarburi aromatici
Legno e derivati	CO-CO ₂	CO
Lana	CO-CO ₂ -HCN	CO-HCN



Parametri fisici della Combustione

- Temperatura di accensione
- Temperatura teorica di combustione
- Aria teorica di combustione
- Potere calorifico
- Temperatura di infiammabilità
- *Limiti di infiammabilità e di esplodibilità*
- *Lnergia di ignizione*



Temperatura di accensione

- E' la minima temperatura alla quale la miscela combustibile/comburante inizia a bruciare spontaneamente in modo continuo senza apporto di calore o di energia dall'esterno



Temperatura di accensione

SOSTANZE	Temperatura di accensione (°C) <i>valori indicativi</i>
acetone	540
benzina	250
gasolio	220
idrogeno	560
alcool metilico	455
carta	230
legno	220-250
gomma sintetica	300
metano	537



Temperatura teorica di combustione

- La temperatura teorica è la massima che si può raggiungere facendo bruciare un dato combustibile. Questa non può essere raggiunta, se non per pochi istanti al centro della fiamma, perché ognuno di questo contiene una certa quantità d'acqua che durante la combustione tende ad evaporare. Questa trasformazione sottrae energia al sistema sotto forma di calore latente di evaporazione, a fronte di questa dissipazione non si raggiunge la temperatura che idealmente si dovrebbe ottenere



Temperatura teorica di combustione

SOSTANZE	Temperatura di combustione (°C teorici)
idrogeno	2205
metano	2050
petrolio	1800
propano	2230



Temperatura di Combustione

Sostanza	TEMPERATURA DI COMBUSTIONE	
	Massima teorica	Massima reale
Metano	2.218°C	1.880°C
Etano	2.226°C	1.895°C
Propano	2.232°C	1.925°C
Butano	2.237°C	1.895°C
Fiammifero	-	Oltre 1.000°C



Temperatura di infiammabilità

La **temperatura di infiammabilità** è la più bassa temperatura alla quale un combustibile liquido ,a pressione atmosferica, **emette vapori sufficienti** a formare con l'aria una miscela che, **se innescata**, brucia



Temperatura di Infiammabilità

Bassi valori della temperatura di infiammabilità indicano una **maggiore pericolosità** del liquido combustibile:

se la temperatura di infiammabilità è inferiore a 21°C il liquido è di categoria A

Se la temperatura di infiammabilità è compresa tra 21°C e 65°C il liquido è di categoria B

Se la temperatura di infiammabilità è superiore ai 65°C il liquido è di categoria C



Temperatura di infiammabilità

SOSTANZE		Temperatura di infiammabilità (°C)
gasolio	C	65
acetone	A	-18
benzina	A	-20
alcool metilico	A	11
alcool etilico	A	13
toluolo	A	4
olio lubrificante	C	149



Aria teorica di combustione

Aria teorica di combustione

L'aria teorica di combustione è il volume di aria necessario per consentire la combustione completa del combustibile



Aria teorica di combustione

SOSTANZE	Aria teorica di combustione (Nmc/Kg)
legno	5
carbone	8
benzina	12
alcool etilico	7,5
polietilene	12,2
propano	13
idrogeno	28,5



Calore di combustione Potere calorifero



- ❁ **Calore di combustione** è la quantità di calore sviluppata da un grammoatomo per le sostanze solide o liquide e da una grammomolecola per le sostanze gassose
- ❁ **Potere calorifero** è il calore sviluppato dalla unità di peso per le sostanze solide o liquide e dall'unità di volume per la sostanze gassose (a temperatura ordinaria ossia 15°C)



Potere Calorifico

Combustibile	Potere Calorifico Inferiore			Potere calorifico Superiore		
	MJ/kg	MJ/N m ³	MJ/d m ³	MJ/kg	MJ/N m ³	MJ/d m ³
Benzina	-	-	31,4	-	-	33,8
Coke	29,0	-	-	30,0	-	-
Gas naturale	-	34,5	-	-	38,5	-
Gasolio	-	-	35,5	-	-	37,9
G.P.L.	46,0	-	25,0	50,0	-	27,2
Legna secca	16,7	-	-	18,4	-	-
Olio combustibile	41,0	-	-	43,8	-	-



Potere calorifico inferiore/superiore

Ad esempio nella combustione dell'idrogeno si ha:



$$22,4 : 286,83 = 1000 : x;$$

$$x = 12.805 \text{ kJ/Nm}^3 = Q_g$$



$$22,4 : 241,8 = 1000 : x;$$

$$x = 10.795 \text{ kJ/Nm}^3 = Q_l$$



Potere calorifico

SOSTANZE	Potere calorifico inferiore (MJ/Kg)
legno	17
carbone	30-34
benzina	42
alcool etilico	25
polietilene	35-45
propano	46
idrogeno	120



Temperatura massima e la portata di fumo e gas nocivi che si liberano durante la combustione sono due grandezze importanti per valutare il rischio incendio

Esse non dipendono dalla energia rilasciata ma dalla **POTENZA TERMICA** che invece indica la rapidità con la quale l'energia termica viene rilasciata

$$RHR = m_c \times H$$

m_c (velocità di combustione) Kg/s

H (potere calorifico) KJ/Kg

RHR (heat release rate) kW



Tasso di rilascio termico (RHR)

La termochimica può fornire informazioni sull'energia totale che un determinato combustibile può rilasciare quando viene completamente bruciato e questo parametro è il potere calorifico, superiore ed inferiore, che si determina mediante il calorimetro di Mahler (bomba calorimetrica).

Ma questo parametro è ben diverso dalla **“portata termica”** che viene rilasciata durante un incendio in quanto questo parametro, tipicamente transiente, dipende da diversi fattori quali, ad esempio, il regime di ventilazione e la forma del combustibile. In ogni caso è questo tasso di rilascio termico a descrivere in termini energetici – e quindi di pericolo – l'evoluzione di un incendio.