

CAPITOLO 7

VAPORIZZAZIONE E COMBUSTIONE SINGOLA GOCCIA

Prof. Antonio Cavaliere

Prof. Antonio D'Alessio

SOMMARIO

| | |
|--|------------|
| LEZIONE 20. VAPORIZZAZIONE DELLE GOCCE IN CONDIZIONI SUBCRITICHE..... | 278 |
| <i>INTRODUZIONE.....</i> | <i>278</i> |
| <i>GOCCE IN AMBIENTE QUIESCENTE.....</i> | <i>279</i> |
| <i>GOCCE IN FLUSSO UNIFORME AD ALTO NUMERO DI REYNOLDS</i> | <i>287</i> |
| <i>CONDIZIONI INSTAZIONARIE, CON PROPRIETÀ FISICHE VARIABILI</i> | <i>290</i> |
| <i>LA VAPORIZZAZIONE E PIROLISI DI MISCELE COMBUSTIBILI</i> | <i>292</i> |
| <i>RIFERIMENTI E NOTE</i> | <i>299</i> |
| <i>TESTI CONSIGLIATI</i> | <i>299</i> |

Lezione 20. Vaporizzazione delle gocce in condizioni subcritiche

Introduzione

Prima di affrontare il problema della combustione di uno spray di goccioline prodotte tramite atomizzazione é necessario esaminare i fenomeni di scambio di quantità di moto, materia ed energia e gli aspetti della cinetica chimica in fase gassosa e liquida che hanno luogo quando una singola gocciolina sferica è immessa in una corrente ossidante.

Da un punto di vista sperimentale questo problema può essere studiato in speciali reattori dove goccioline di dimensioni controllate o sfere porose vengono a contatto con correnti gassose con temperature e composizioni note. L'evoluzione temporale del campo di composizioni, temperature e velocità nella fase gassosa e, fin quanto possibile, all'interno delle goccioline stesse viene seguita impiegando prevalentemente metodi di misura ottici basati su sorgenti laser.

Dal punto di vista modellistico si tratta di formulare, in coordinate polari, le equazioni di conservazione delle specie, della massa e dell'energia per un sistema reagente (equazioni di Damköhler) ed accoppiarle con le equazioni di Navier-Stokes per il campo di moto. Se il numero di Reynolds delle goccioline non é estremamente elevato si possono trascurare gli aspetti della turbolenza e quindi il sistema di equazioni é risolvibile numericamente, anche se ciò presenta notevoli problemi di tempo di calcolo.

Questo approccio di tipo fondamentale può essere perseguito però solo in casi particolarmente semplici per goccioline formate da uno o più composti ben identificati e di bassa massa molecolare, ma presenta maggiori difficoltà per una caratterizzazione di gocce formate da combustibili liquidi di uso pratico. Infatti, come accennato precedentemente, i tagli petroliferi sono formati da un gran numero di composti per cui il processo di vaporizzazione é strettamente associato a quello di una distillazione a più componenti. Inoltre nel caso degli olii combustibili le frazioni di più alta massa molecolare hanno una elevata reattività anche a basse temperature e tendono ad avere reazioni di condensazione e polimerizzazione in fase liquida durante il riscaldamento delle goccioline, il che porta alla formazione di una matrice solida al loro interno. Questo processo non é ancora modellabile con l'approccio "ab initio" prima delineato.

Si procede perciò per gradi esaminando prima il problema della vaporizzazione di una goccia formata da un liquido puro, per cui in condizioni limiti, a bassi numeri di Reynolds, esiste una soluzione analitica semplice per la sua velocità di vaporizzazione. Successivamente verranno discusse le condizioni di vaporizzazione a numeri di Reynolds più elevati, sempre per il componente puro.

Il problema del riscaldamento della goccia e della vaporizzazione di una miscela a più componenti verrà semplicemente impostato e discusso in termini qualitativi. Infine si discuterà brevemente l'importanza delle reazioni chimiche durante il riscaldamento e vaporizzazione delle goccioline in due condizioni estreme. Nel primo caso si riassumeranno le evidenze sperimentali più significative sulla pirolisi in fase liquida di goccioline di olio combustibile che porta alla formazione di strutture solide carboniose. Nel secondo caso si riassumeranno i risultati sulla formazione di fronti di fiamma nella fase gassosa attorno alle goccioline e si discuterà sull'influenza del numero di Reynolds sulla loro ignizione ed estinzione.

Gocce in ambiente quiescente

Il modo più semplice per impostare il problema è quello di considerare la semplice vaporizzazione, senza reazione chimica in fase gassosa e liquida, di una gocciolina isolata formata da un unico componente. Se si suppone ulteriormente che non ci sia una velocità relativa tra goccia e gas e che siano trascurabili le forze di massa, il sistema liquido-gas presenta una simmetria sferica. Infine si considerano trascurabili i meccanismi di trasporto di calore per via radiativa rispetto a quelli diffusivi e convettivi.

Le equazioni di conservazione della frazione di massa del combustibile Y_F dell'ossidante Y_{Ox} , nonché dell'entalpia sensibile $c_p T$ per il mezzo gassoso all'esterno della goccia, che descrivono il processo di vaporizzazione, sotto le ipotesi su menzionate prendono la seguente forma:

$$\frac{\partial \rho Y_F}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u Y_F) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_g D_F \frac{\partial Y_F}{\partial r} \right) = 0 \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial \rho_g Y_{Ox}}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_g D_{Ox} \frac{\partial Y_{Ox}}{\partial r} \right) = 0 \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial \rho_g c_p T}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u c_p T) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_g \alpha \frac{\partial c_p T}{\partial r} \right) = 0 \quad (7.3)$$

dove ρ_g ed u sono rispettivamente la densità del gas e la componente radiale della velocità del gas mentre D_F , D_{Ox} e α sono le diffusività associate a Y_F , Y_{Ox} e $c_p T$.

All'interno del liquido l'unica equazione che non si annulla identicamente è quella dell'entalpia sensibile:

$$\frac{\partial \rho_L c_L T}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \rho_L u_L c_L T)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_L \alpha_L \frac{\partial c_L T}{\partial r} \right) = 0 \quad (7.4)$$

dove il pedice L affetta le quantità definite in precedenza per indicare che le quantità si riferiscono al liquido.

Le condizioni al contorno da accoppiare alle equazioni 1) e 2) per ottenere una descrizione completa del campo sono semplici nel caso in cui r tenda all'infinito, perché dall'ipotesi di goccia isolata discende la determinazione di tutte le grandezze Y_F , Y_{Ox} e $c_p T$ all'infinito.

Mentre le condizioni al contorno sulla superficie del liquido, ($r = R(t)$), sono complicate dal fatto che la superficie regredisce nel tempo con una velocità $\dot{R} = \frac{\partial R}{\partial t}$, esse sono espresse con le seguenti equazioni:

$$\rho_g (u - \dot{R}) = \rho_L \dot{R} \quad (7.5)$$

$$\rho_g (1 - Y_F) (u - \dot{R}) + \rho_g D_F \frac{\partial Y_F}{\partial r} = 0 \quad (7.6)$$

$$\rho_g Y_{Ox} (u - \dot{R}) - \rho_g D_{Ox} \frac{\partial Y_{Ox}}{\partial r} = 0 \quad (7.7)$$

$$R^2 \rho_g (u - \dot{R}) \Lambda + R^2 \rho_L \alpha_L \frac{\partial c_L T}{\partial r} - R^2 \rho_g \alpha_g \frac{\partial c_p T}{\partial r} = 0 \quad (7.8)$$

dove si sottintende che tutte le quantità sono definite sulla superficie.

La prima equazione esprime la conservazione della massa sulla discontinuità liquido-gas. La seconda indica che il flusso diffusivo del combustibile, che fuoriesce dalla superficie del liquido, trasporta convettivamente la parte rimanente della miscela. La 7.7 esprime la condizione che l'ossidante non si diffonde nel liquido per cui il flusso diffusivo compensa esattamente il flusso convettivo all'esterno della superficie. Infine l'ultima implica che il

calore entrante nella goccia $\left(R^2 \rho_g \alpha_g \frac{\partial c_p T}{\partial r} \right)$ viene in parte assorbito dal combustibile nel suo passaggio di stato (Λ è l'entalpia latente) ed in parte diffonde all'interno della goccia. E' proprio quest'ultima equazione che permette l'accoppiamento dei bilanci della parte gassosa con quelli all'interno del liquido.

Il campo delle frazioni di massa Y_{Ox} e Y_F possono essere risolti indipendentemente dal campo interno alla goccia perché le 7.6 e 7.7 si riferiscono solo a condizioni sul gas. I campi delle Y_{Ox} e Y_F sono comunque accoppiati con quelli dell'entalpia $c_p T$ attraverso la

condizione di equilibrio liquido-gas sull'interfaccia espressa dalla legge di Clausius-Clapeyron

$$Y_F = \frac{M_F}{M} \exp \left[- \frac{\Lambda M_F}{RT_B} \frac{1 - T_B}{T_S} \right] \quad (7.9)$$

dove M_F , M , T_B , T_S sono rispettivamente il peso molecolare del combustibile e della miscela, la temperatura di ebollizione e la temperatura sulla superficie.

Queste equazioni si semplificano considerando che $u \gg \dot{R}$ infatti dalla 7.5 si ottiene

$$\frac{\rho_L}{\rho_g} = \frac{u - \dot{R}}{\dot{R}} = \frac{u}{\dot{R}} - 1 \quad (7.10)$$

ed essendo $\frac{\rho_L}{\rho_g} = O(10^3)$ anche u/\dot{R} sarà dello stesso ordine di grandezza. In altri termini la

forte differenza di densità implica una forte differenza tra la velocità u del gas rispetto alla regressione \dot{R} . E' come se la superficie del liquido fosse fissa nello spazio rispetto ai flussi convettivi che evolvono radialmente all'esterno della goccia. Non solo la posizione del pelo libero della goccia, ma anche tutto il campo può considerarsi stazionario. Queste considerazioni sono verificabili direttamente da esperimenti. E ciò è dimostrato dalla analisi dei risultati di due esperimenti che permettono di studiare il processo di evaporazione una volta in regime stazionario ed un'altra in instazionario.

Il primo esperimento consiste nell'immissione continua di liquido da una sorgente a simmetria sferica, che può essere realizzata attraverso una sfera porosa (per esempio bronzo sintetizzato) alimentata al centro per mezzo di un tubo di adduzione (Fig. 7.1).

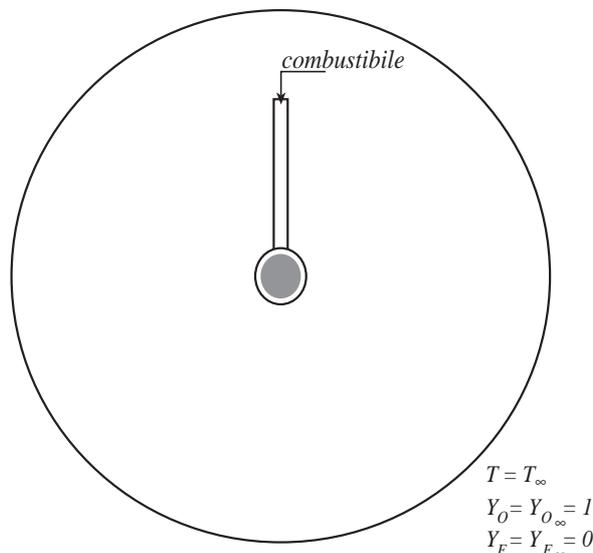


Fig. 7.1 Esperimento di vaporizzazione a simmetria sferica.

Si rileva sperimentalmente che quando si genera un campo evaporativo stazionario, cioè col pelo libero del liquido, che bagna la superficie solida esterna, fisso nel tempo la portata massica immessa nella sfera è linearmente proporzionale al diametro della sfera stessa:

$$\dot{m} = K_1 D \quad (7.11)$$

Il secondo esperimento consiste nell'immissione di una goccia in un ambiente che ne consente l'evaporazione; tale condizione può, per esempio, essere realizzata iniettando delle gocce in un flusso uniforme ad alta temperatura come schematicamente illustrato in Fig. 7.2:

In questo caso la legge sperimentale di evaporazione segue un profilo come quello riportato in Fig. 7.3. Dopo un primo intervallo di tempo in cui la dimensione della goccia è approssimativamente costante il diametro diminuisce seguendo un profilo che tende alla legge:

$$\frac{dD^2}{dt} \beta_v \quad (7.12)$$

Ora le due espressioni 7.11) e 7.12) sono equivalenti, infatti la perdita di massa di una goccia può essere espressa come:

$$\dot{m} = \rho_L \frac{\pi}{6} \frac{dD^3}{dt} = \frac{\pi}{4} \rho_L \frac{dD^2}{dt} D \quad (7.13)$$

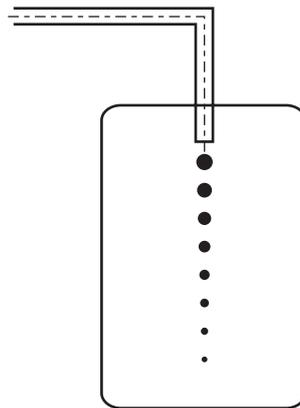


Fig. 7.2 Esperimento di vaporizzazione singola goccia.

per cui se $\frac{dD^2}{dt}$ è uguale a una costante, allora è anche vero che:

$$\dot{m} = K_1 D$$

dove:

$$K_1 = \frac{\pi}{4} \rho_L \beta_V \quad (7.14)$$

Quindi i due processi evaporativi associati ai due esperimenti sono equivalenti e cioè l'evaporazione della goccia può essere considerata come un processo stazionario al pari di quello generato dalla iniezione continua. Questa particolare condizione in cui il diametro della goccia D è funzione del tempo, ma in cui la sua legge di variazione può essere pensata come una successione di processi stazionari viene detta "approssimazione quasi-stazionaria". La ragione di questo comportamento risiede nel fatto che i flussi convettivi e diffusivi della fase gassosa, sono di ordini di grandezza più grandi dei termini instazionari. Quindi nelle equazioni 7.1) - 7.4) i termini con derivata rispetto al tempo sono trascurabili. Da ciò segue che integrando la 7.4) tra $r = 0$ e $r = R$:

$$\int_0^R \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho_L u_L c_L T - r^2 \rho_L \alpha_L \frac{d}{dr} (c_L T) \right) dr = 0 \quad (7.15)$$

si ottiene:

$$\frac{\dot{m}}{4\pi} c_L (T_s - T_o) = R^2 \rho_L \alpha_L \frac{d}{dr} (c_L T) \quad (7.16)$$

L'espressione sul lato destro dell'equazione 7.16 è la diffusione dell'entalpia sensibile verso l'interno della goccia sulla interfaccia liquido-gas; pertanto anche la condizione al contorno 7.9) che conteneva questa quantità si riduce ad essere completamente indipendente dal tempo.

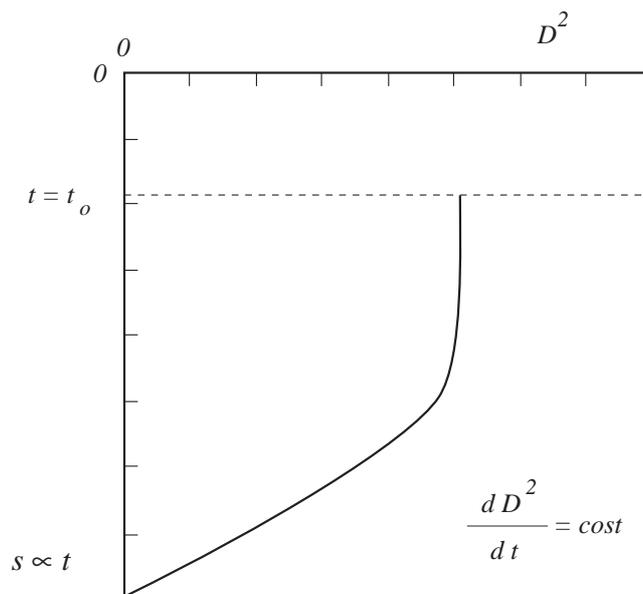


Figura 7.3 Variazione temporale delle dimensioni delle gocce.

Con ulteriore ipotesi di indipendenza delle proprietà termodinamiche di trasporto dalla temperatura, le equazioni di conservazione (7.1-7.4) possono essere integrate e forniscono le seguenti espressioni di \dot{m} o, equivalentemente, di $\frac{dD^2}{dt}$.

$$\dot{m} = 2\pi\rho_g \alpha_g D \ln(B+1) \quad (7.17)$$

$$\beta_v = \frac{dD^2}{dt} = 8 \frac{\rho_g}{\rho_L} \alpha_g \ln(B+1) \quad (7.18)$$

dove B contiene tutta l'informazione associata alle condizioni al contorno e vale:

$$B = s \frac{c_p (T_\infty - T_s)}{c_L (T_s - T_o)} = \frac{Y_{F_\infty} - Y_{F_s}}{Y_{F_s} - Y_{F_o}} = \frac{Y_{O_{x_\infty}} - Y_{O_{x_s}}}{Y_{O_{x_s}} - Y_{O_{x_o}}} \quad (7.19)$$

Per determinare B bisogna conoscere T_s o Y_{F_s} o $Y_{O_{x_s}}$, per cui accoppiando ad una delle relazioni della 7.19) l'equazione 7.10) si ottiene un sistema di due equazioni algebriche non lineari che può essere facilmente risolto.

Nel caso in cui la goccia si trovi in un ambiente ad alta temperatura si può supporre che il pelo libero della goccia si trovi in condizioni prossime all'ebollizione per cui è approssimativamente uguale a T_o . Per fissare un valore di riferimento per β_v si può assumere che:

$$\rho_L = 0.9 \cdot 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$$

$$\alpha_g = 2.0 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{T}{T_r}} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

si suppone cioè un combustibile con una densità tale da coprire il campo che va dai gasoli agli oli pesanti e che la diffusività termica sia in prima approssimazione quella dell'aria. A titolo di esempio fissiamo la $T_\infty = 2000^\circ\text{C}$ e la $T_o = 100^\circ\text{C}$, ipotizzando un preriscaldamento del combustibile. Fissiamo infine la temperatura di ebollizione a 300°C ed il calore latente di vaporizzazione nel punto di ebollizione a 100 Kcal Kg^{-1} , considerando cioè un singolo componente che abbia le caratteristiche intermedie di un olio combustibile pesante. Il valore β_v calcolato in base alla 7.18 e 7.19 sarà:

$$\beta_v = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Questo valore è puramente indicativo dell'ordine di grandezza di β_v perché è stato ottenuto sotto delle ipotesi molto semplificative. E', comunque, rilevante il fatto che le

ipotesi più restrittive siano essenzialmente contenute all'interno dell'espressione su cui opera il logaritmo per cui gli errori sulla determinazione di B vengono smorzati.

La dipendenza della β_V dalla temperatura di ebollizione, dalla temperatura d'ambiente e dalla pressione è evidenziata in fig. 7.4 e 7.5 dove sono riportate le β_V per l'eptano in funzione della temperatura di ebollizione e parametriche con la temperatura ambiente. La fig. 7.4 si riferisce ad una pressione atmosferica, mentre la fig. 7.5 si riferisce ad una pressione di 5 bar.

E' immediato notare come l'unica variazione apprezzabile di β_V si ottiene con la temperatura ambiente, in quanto questa influenza sia il valore della diffusività $\rho_g \alpha_g$ sia il valore di B .

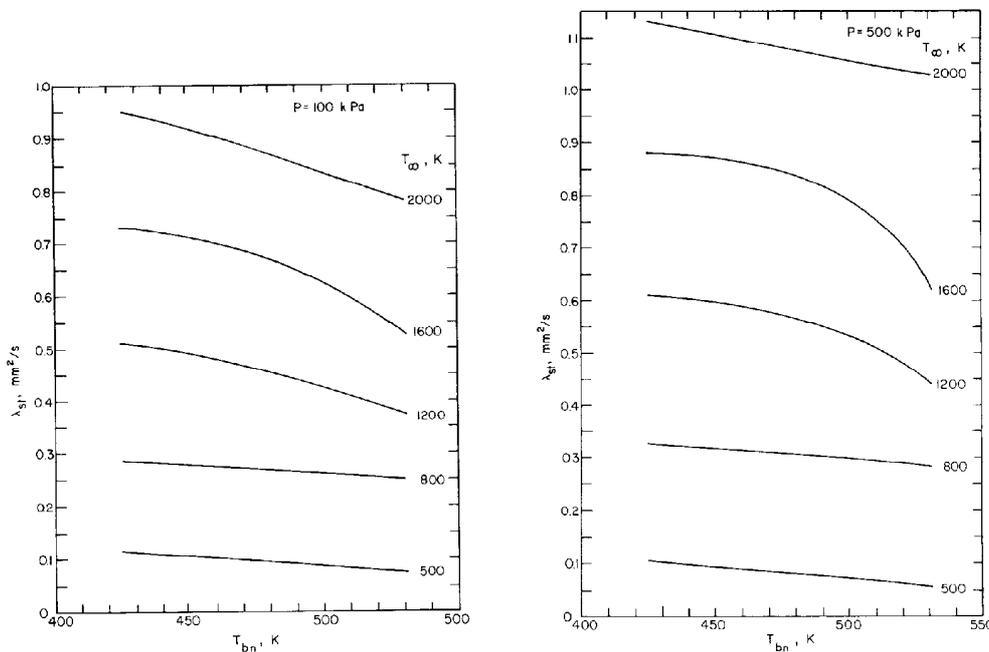


Fig. 7.4 Dipendenza della velocità di vaporizzazione β_V dalla temperatura di ebollizione e ambiente a pressione atmosferica (fig. a), a pressione di 5 bar (fig. b), (Lefebvre A., "Atomization and Sprays", Hemisphere Publishing Corp., N.Y., 1989).

La teoria della vaporizzazione delle goccioline in condizioni quasi stazionarie consente di valutare facilmente il loro tempo di vita. Infatti integrando la 7.12 si ottiene:

$$D_o^2 - D^2 = \beta_V t \tag{7.20}$$

da cui:

$$t_v = D_o^2 / \beta_V \tag{7.21}$$

Una gocciolina di 100 μm evaporerà in un tempo attorno ai 10 ms mentre una più piccola di 10 μm sarà già scomparsa dopo 0.1 ms.

Gocce in flusso uniforme ad alto numero di Reynolds

Le forze che tendono a dissimmetrizzare l'aerodinamica esterna delle gocce sono legate alla presenza di campi gravitazionali e alla velocità relativa tra goccia ed aria. In entrambi i casi la goccia è avvolta da uno strato di vapore che si assottiglia da un lato e tende ad ispessirsi dal lato opposto generando una scia. Lo scambio di entalpia, massa e quantità di moto è favorito dai più forti gradienti delle grandezze all'interfaccia, per cui i tempi di vaporizzazione, prima presentati, debbono considerarsi delle stime conservative.

Le forze gravitazionali sono generalmente trascurabili durante la vaporizzazione e la combustione di gocce piccole ($D < 100 \mu\text{m}$) mentre le forze di trascinamento possono esercitarsi per tempi paragonabili a quelli di vaporizzazione. Infatti il tempo di frenamento di una goccia di diametro D ricavata dalla legge di Stokes

$$t_D = \frac{1}{10} \frac{\rho_L D^2}{\rho_g \nu_g} \quad (7.22)$$

è paragonabile, o addirittura minore come ordine di grandezza al tempo di riscaldamento

$$t_r = \frac{\rho_L D^2}{\rho_g \alpha_g} \frac{T_s - T_o}{T_\infty - T_o} \quad (7.23)$$

in quanto ν è circa uguale ad α e $\frac{T_s - T_o}{T_\infty - T_o}$ è una quantità che può variare tra 0.1 e 1.

Una legge ricavata sperimentalmente per tener conto delle variazioni di velocità di perdita della massa passando dalla condizione di simmetria sferica (\dot{m}_{ss}) a quella con scorrimento del gas sulla superficie è espressa da una relazione del tipo:

$$\dot{m} = \dot{m}_{ss} (1 + 0.3 \text{Re}^{0.5} \text{Pr}^{0.3}) \quad 7.24$$

Il numero di Prandtl è generalmente dell'ordine dell'unità mentre il numero di Reynolds al massimo può essere dell'ordine di 1000, per cui la correzione massima da apportare consiste di un fattore 10 (che deriva da $\dot{m} = \dot{m}_{ss} (1 + 0.3 \cdot 1000^{0.5}) \cong 10$).

Una valutazione più realistica del numero di Reynolds, che preveda dimensioni dell'ordine delle decine di micron, velocità relative dell'ordine di decine di metri al secondo e una viscosità cinematica relativa ad un ambiente temperatura di circa 800 K, è dell'ordine di qualche unità. Inoltre bisogna tener conto che in molti combustori stazionari il combustibile prima di entrare nelle zone di alta temperatura viene disperso utilizzando l'energia cinetica impressa al liquido nel processo di atomizzazione. In altri termini i due processi di dispersione (rallentamento delle gocce) e vaporizzazione sono in serie, per cui

le correzioni da apportare al modello a simmetria sferica possono diventare secondarie, rispetto al problema ben più complesso di rilassare l'ipotesi di goccia isolata in cui le condizioni al contorno sono variabili nel tempo e debbono essere imposte a distanze finite dall'interfaccia liquido-gas.

Per valutazioni più accurate degli effetti convettivi, che non riguardino solo gli ordini di grandezza, l'equazione non è adeguata per cui si ricorre a formulazioni basate su modelli più complessi in cui vengono esplicitamente introdotti gli effetti del flusso di massa sulla resistenza aerodinamica e sullo scambio di calore. Uno di questi modelli è quello detto a "film", in cui la resistenza al trasporto diffusivo è concentrata in un ipotetico strato di spessore costante determinato dalla condizione fittizia che le proprietà nel film siano uniformi. Alcuni risultati ottenuti con tale formulazione sono riportati qui di seguito nelle Figg. 7.4, 7.5, 7.6, considerando i casi di diffusività (conducibilità) infinita e finita.

I risultati vengono paragonati con quelli ottenuti per la goccia a simmetria sferica, cioè in condizioni stagnanti. Le figure sono relative alla vaporizzazione di una goccia di n-decano di dimensione $D=100\ \mu\text{m}$ a temperatura di 300 K esposta al tempo zero ad un ambiente d'aria a temperatura di 1500 K e pressione di $p = 10\ \text{Atm}$ con velocità relativa nulla e di 10 m/sec. La pressione di 10 Atm è scelta in modo tale che la densità sia di 10 volte più alta a parità di temperatura in modo tale che gli effetti legati al numero di Reynolds siano esaltati.

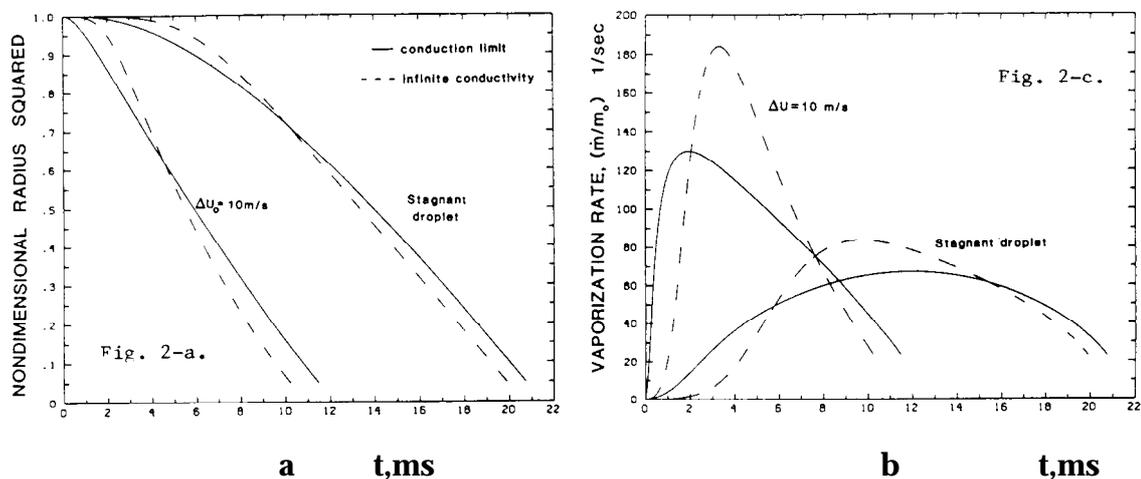


Fig. 7.5 Vaporizzazione di gocce di n-decano iniettate in un flusso d'aria $T_\infty=1500\text{K}$, $p=10\ \text{bar}$, $T_0=300\text{K}$, $D=100\ \mu\text{m}$. (Linea continua: modello a conducibilità limitata, linea a tratti: modello a conducibilità infinita)

a) Raggio adimensionalizzato contro il tempo di vaporizzazione.

b) velocità di vaporizzazione contro il tempo.

(Abramzon B. e Sirignano W.A., Abramzon B. e Sirignano W.A., *Thermal Engineering Conference, Vol. I, ASME, Book No. 10219A, pg. 11, 1987*).

La Fig. 7.5a mostra che la velocità di regressione del diametro della goccia con velocità relativa di 10 ms^{-1} è circa la metà di quella in condizioni stagnanti e che non esiste sostanziale differenza tra i modelli a conducibilità infinita e limitata.

Lo stesso dato riportato in termini di velocità di vaporizzazione in Fig. 7.5b evidenzia come il rilascio di vapore sia particolarmente esaltato sin dall'inizio del processo nel caso di goccia con velocità relativa rispetto all'aria di 10 ms^{-1} .

In Fig. 7.6 viene infine riportata l'evoluzione temporale di \dot{m} calcolato con diverse assunzioni, sul valore di media A_r (che verrà definito nelle eq. 7.25 e 7.26) usato per il calcolo delle proprietà termodinamiche attraverso l'equazione 7.20 e 7.21 e sul valore di c_p , posto uguale a quello del combustibile in un caso (c_{pF}) e a $c_{pg} = \sum_i c_{pi} Y_i$ nell'altro.

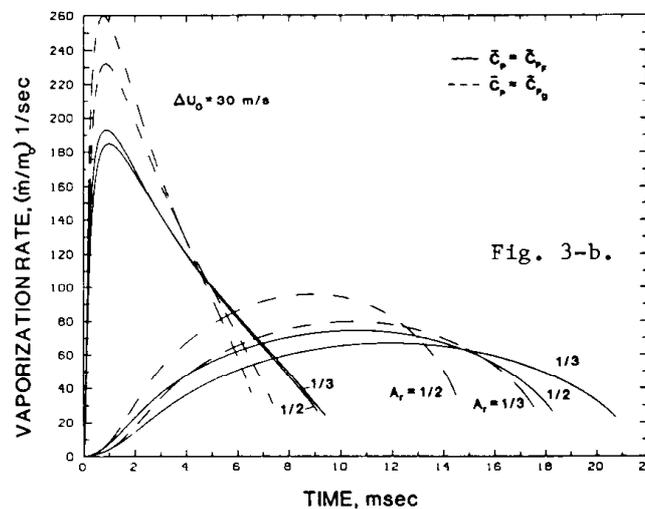


Fig. 7.6 Vaporizzazione di gocce di n-decano iniettate in un flusso d'aria, $T_\infty = 1500\text{K}$, $p = 10 \text{ bar}$, $T_0 = 300\text{K}$, $D = 10 \mu\text{m}$.

Linea continua: modello a conducibilità limitata

Linea a tratti: modello a conducibilità infinita

Velocità di vaporizzazione contro il tempo, i numeri sulle curve mostrano i valori del parametro di medio A_r . (Abramzon B. e Sirignano W.A., Abramzon B. e Sirignano W.A., Thermal Engineering Conference, Vol. I, ASME, Book No. 10219A, pg. 11, 1987).

Dagli andamenti simili ottenuti nelle varie condizioni si può dedurre che la scelta di A_r e c_p non è particolarmente critica se non fosse necessaria una descrizione dettagliata del processo di evaporazione.

Un'ulteriore dissimmetrizzazione del campo è generata quando il numero di Reynolds è molto alto. In questo caso anche il liquido all'interno della goccia può essere messo in moto dalle forze di trascinamento; questo campo interno viene comunemente

schematizzato come una struttura vorticoso assialsimmetrica di cui si schematizzano le caratteristiche principali in fig. 7.7

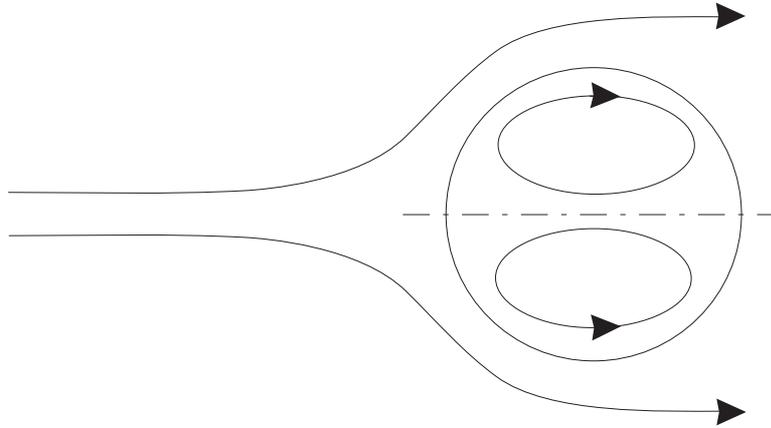


Fig. 7.7 Schema del campo di moto interno ed esterno ad una goccia sottoposta ad un flusso con velocità relativa alta.

La circolazione del liquido incrementa lo scambio di energia e di massa nel liquido per cui i tempi di riscaldamento ed evaporazione diminuiscono. Anche in questo caso l'occorrenza di questo regime è soggetto alle condizioni discusse in precedenza in relazione alla dissimmetrizzazione esterna alla goccia, allora quando queste si presentino ancora più esaltate. Ciò significa che dimensioni molto grandi delle gocce ($D > 100 \mu\text{m}$) e velocità relativa elevata ($V > 50 \text{ms}^{-1}$) sono richieste per ottenere la circolazione interna in ambienti a pressione atmosferica dove la densità del gas è dell'ordine del Kg m^{-3} .

Condizioni instazionarie, con proprietà fisiche variabili

I valori di $\rho_g \alpha_g$, $\rho_g D_g$ sono assunti costanti in tutto il campo esterno alla goccia. Per meglio approssimare la loro variazione spaziale si ricorre a delle regole empiriche in cui le proprietà vengono calcolate in corrispondenza di valori medi della temperatura e della frazione di miscelamento, così formulati

$$\bar{T} = T_s + A_r (T_\infty - T_s) \quad (7.25)$$

$$\bar{Y} = Y_s + A_r (Y_\infty - Y_s) \quad (7.26)$$

Il valore del parametro di riferimento A_r è assunto uguale a $1/2$ perché permette di approssimare bene la velocità di vaporizzazione calcolata con modelli a proprietà fisiche variabili.

Nell'esperimento mostrato in fig. 7.2 la legge di variazione del diametro tende a seguire la legge:

$$\frac{dD^2}{dt} = \beta_v$$

solo dopo un intervallo di tempo in cui la goccia rimane, in prima approssimazione, delle stesse dimensioni. Ciò mostra che il flusso di calore immesso nel liquido tende a riscaldare la particella senza un apprezzabile contributo alla vaporizzazione. Per tener conto di questo riscaldamento bisogna risolvere l'equazione di conservazione dell'entalpia all'interno del liquido, annullando i contributi convettivi, per cui l'equazione diventa:

$$\rho_L \frac{dc_p T}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_L \alpha_L \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (7.27)$$

la soluzione numerica di questa equazione fornisce il flusso di calore ad $r = R$, che a meno di un fattore 4π è uguale a

$$q_L = 4\pi R^2 \rho_L \alpha_L \frac{\partial T}{\partial r} \quad (7.28)$$

da introdurre nella condizione al contorno 7.8. Questo modello, che accoppia la soluzione del campo quasi-stazionario nella fase gassosa con quella numerica del campo instazionario nella fase liquida, viene comunemente definito modello a conducibilità finita.

E' possibile adottare un modello più semplificato in cui la q_L viene considerata talmente alta che la temperatura è uniforme all'interno della goccia per cui:

$$q_L = \rho_L c_L \pi \frac{D^3}{6} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7.29)$$

Questo modello è noto come modello a conducibilità infinita.

La vaporizzazione e pirolisi di miscele combustibili

I combustibili reali sono costituiti da miscele con molti componenti, come è stato discusso precedentemente. Per cui la loro vaporizzazione a basso numero di Reynolds in condizioni non stazionarie è descritto dal sistema di equazioni:

$$\rho_L \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_L D_i \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) \quad i = 1 \dots M - 1 \quad (7.30)$$

$$\rho_L \frac{dc_p T}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_L \alpha_L \frac{\partial c_p T}{\partial r} \right) \quad (7.31)$$

dove Y_i e D_i sono le frazioni di massa e la diffusività del componente i -esimo della miscela. Queste espressioni con le opportune condizioni al contorno possono essere risolte numericamente e determinare l'evoluzione nel tempo della portata dei vapori e della loro composizione.

Un esempio di tali calcoli è riportato nella Fig. 7.8 dove si mostra il diverso comportamento di due goccioline di diametro iniziale $50 \mu\text{m}$ (a) e $6 \mu\text{m}$ (b) formate da una miscela n-esano ed n-decano al 50%. Le goccioline sono sottoposte improvvisamente ad un aumento della temperatura esterna. Si vede come la gocciolina più grande (a) evaporerà mantenendo una composizione costante mentre per quella più piccola (b) il componente più volatile venga rilasciato molto prima di quello più pesante. Questo esempio mostra chiaramente che possono esserci due regimi estremi a secondo che il tempo caratteristico

della diffusione $t_{diff} = \frac{D_o^2}{2D_i}$ sia molto minore o molto maggiore del tempo di vaporizzazione.

Nel primo caso in cui la goccia sia piccola, la diffusività di massa elevata e la temperatura esterna e quindi la velocità di vaporizzazione siano modeste il processo avviene quasi in condizioni di equilibrio, come una distillazione.

Nel secondo caso in cui la goccia abbia maggiori dimensioni, la sua diffusività sia modesta e/o la temperatura esterna sia molto elevata, la miscela vaporizza a composizione costante pari a quella iniziale (Vaporizzazione Flash). Questo regime viene anche definito a "sfoglia di cipolle" ("onion peeling").

L'evoluzione chimica del campo interno alla goccia presenta una serie di fenomeni che meritano una più approfondita presentazione. Infatti la vaporizzazione di olii combustibili ed eventualmente la loro combustione in regime di goccioline singole presentano aspetti non esaminati nella precedente trattazione. Ciò é dovuto essenzialmente alla presenza in

questi tagli petroliferi di strutture di massa molecolare particolarmente elevata e, cosa più importante, notevolmente reattivi anche a temperatura moderata. Ci si riferisce non solo agli asfalteni, definiti precedentemente, ma anche a quelle frazioni con caratteristiche polar-aromatiche contenute nei malteni.

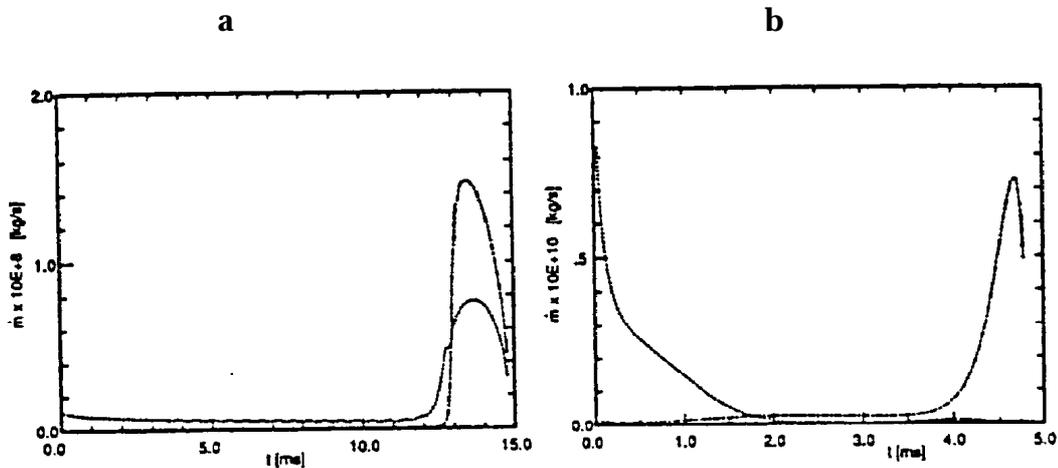


Fig. 7.8 Velocità di evaporazione di una goccia di una miscela al 50% di *n*-esano (linea tratteggiata) e *n*-decano (linea tratto punto). a) diametro iniziale 50 μm ; b) diametro iniziale 6 μm . (Continillo G.: XV Convegno Nazionale della sezione Italiana del Combustion Institute, Castelnuovo di Garfagnana, Lucca, 1991)

Quando la gocciolina viene riscaldata il processo di vaporizzazione e la trasformazione chimica delle "strutture" asfalteniche e polar-aromatiche avvengono in parallelo. Il primo effetto produce una progressiva concentrazione nella gocciolina dei componenti più pesanti e più viscosi, il secondo consiste nella progressiva aromatizzazione delle "strutture" asfalteniche con perdita delle catene laterali paraffiniche che tendono a quelle tipiche delle strutture carboniche turbostatiche formati da micro stati grafittici dispersi in una matrice disordinata. Ciò in ogni caso porta alla formazione di particelle solide a partire da goccioline liquide.

La fenomenologia di questo processo può essere studiata per termogravimetria, per gli aspetti chimici o in esperimenti di vaporizzazione e/o combustione di singole goccioline, in cui si tiene conto anche dei processi di trasporto termico e di materia.

Ciajolo e Barbella hanno recentemente studiato per termogravimetria la pirolisi ed ossidazione sia di olii combustibili di diversa provenienza che quello delle frazioni paraffiniche, aromatiche, polar-aromatiche e degli asfalteni. I risultati delle prove eseguite sugli stessi olii di Tabella 1 sono riportati in tabella 2.

Il comportamento termico degli olii mostra che a bassa temperatura fino a circa 400°C prevale la volatilizzazione delle frazioni paraffiniche ed aromatiche, mentre solo a

temperature più alte di 400°C é significativa la trasformazione chimica delle frazioni asfalteniche e polar-aromatiche che genera un residuo carbonioso. Questa seconda fase non dipende dalle proprietà chimico-fisiche degli olii di partenza ma solo dalle caratteristiche degli asfalteni e dei composti polar-aromatici. La conversione della frazione polar-aromatica a residuo carbonioso era nell'ordine del 20%, per riscaldamento condotto in aria, e solo del 5% quando ciò avveniva in atmosfera inerte. La corrispondente conversione degli asfalteni era nell'ordine del 60% ed era praticamente indipendente dalla presenza di ossigeno nella fase gassosa.

TABELLA 2

| frazione | Residuo carbonioso (% peso) degli olii investigati | | | | | | | |
|-------------------|--|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| | A | | B | | C | | D | |
| | N ₂ | Aria | N ₂ | Aria | N ₂ | Aria | N ₂ | Aria |
| olio | 4 | 9 | 4 | 12 | 5 | 17 | 5 | 14 |
| olio de-asfaltato | 3.5 | 9 | 4 | 10 | 5 | 12 | 5 | 12 |
| paraffine | - | - | - | - | - | - | - | - |
| aromatici | - | 3 | - | 2 | - | 5 | - | 6 |
| polari | 5 | 23 | 4 | 25 | 5 | 23 | 5 | 23 |
| asfalteni | 51 | 53 | 60 | 65 | 60 | 65 | 53 | 55 |

Una estesa sperimentazione sulla pirolisi in fase liquida di goccioline di olio combustibile é stata condotta da Dryer e collaboratori in reattori a singole goccioline sia sospese che in caduta libera. Essi hanno rilevato che la conversione degli olii combustibili a struttura carboniosa residua ("coke") era indipendente sia dalle dimensioni iniziali delle goccioline che dall'eventuale diluizione del combustibile in un solvente più leggero. Da ciò essi deducevano che la formazione di coke é un processo cinetico relativamente veloce. Inoltre hanno osservato che la formazione di coke non avviene esclusivamente a partire dalla frazione asfaltenica, ma per un 40% proviene dai componenti pesanti della frazione maltenica, in accordo qualitativo con lo studio termogravimetrico prima citato.

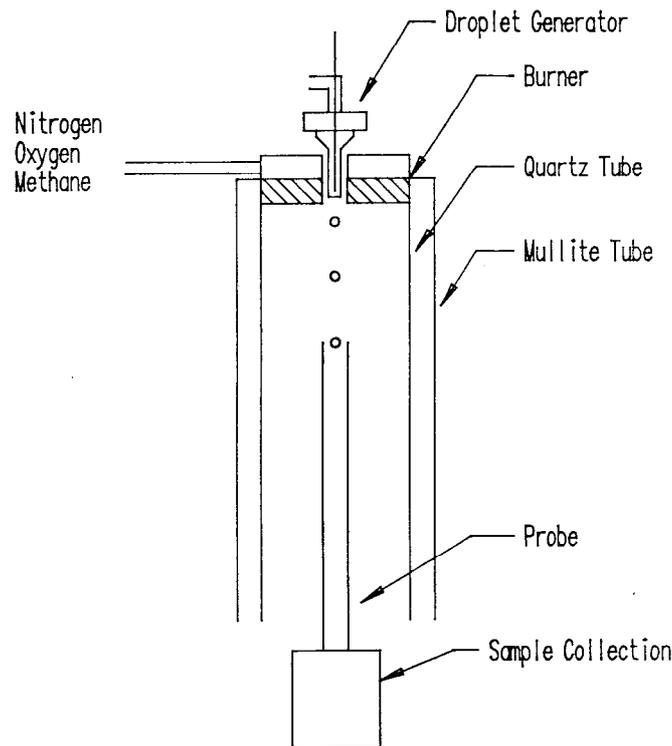


Fig. 7.9 Apparato sperimentale per lo studio delle schiere di gocce isolate in ambiente ad alta temperatura (Urban D.L. e Dryer F.L., The Twenty-Third Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Inst., Pittsburgh, 1992).

Questi esperimenti erano condotti con goccioline con diametro maggiore di $200\ \mu\text{m}$ che venivano periodicamente iniettate in un tubo di quarzo al centro di una fiamma di metano ed ossigeno secondo lo schema di fig. 7.9. Le fasi del processo sono riportate in fig. 7.10. Si osserva che inizialmente si forma la gocciolina che ignisce, quindi si stabilizza una fiamma a diffusione sferica; successivamente i processi di vaporizzazione interna e di pirolisi in fase liquida disturbano la simmetria sferica del processo. La formazione di coke avviene solo nell'ultima fase della vaporizzazione dopo di che ha inizio l'ossidazione eterogenea della struttura solida. La struttura solida si presenta in questi casi come un guscio sferico poroso e forato in più punti che è definito nella letteratura tecnica come cenosfera. Inoltre essi hanno trovato che il prodotto della densità del coke per lo spessore del guscio rimaneva costante e siccome, come già detto, la conversione dell'olio a coke non dipendeva dalle dimensioni delle goccioline ma solo dalla natura chimica del combustibile, hanno concluso che l'area superficiale delle cenosfere era approssimativamente proporzionale al volume delle goccioline di partenza.

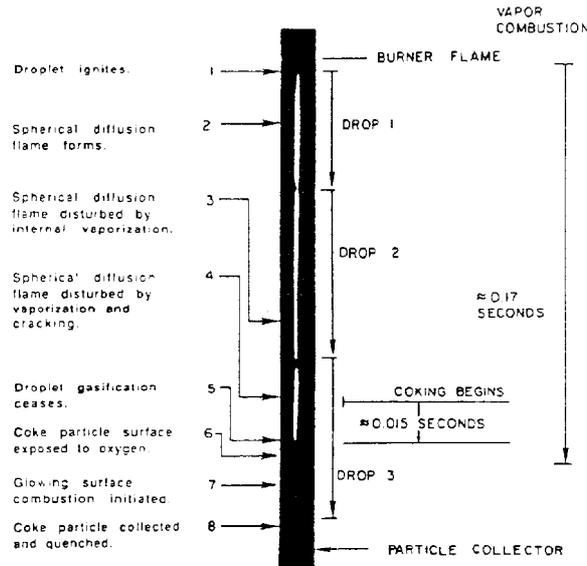


Fig. 7.10 Rappresentazione sinottica dei processi elementari nella combustione di gocce di olio. (Urban D.L. e Dryer F.L., *The Twenty-Third Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Inst., Pittsburgh, 1992*).

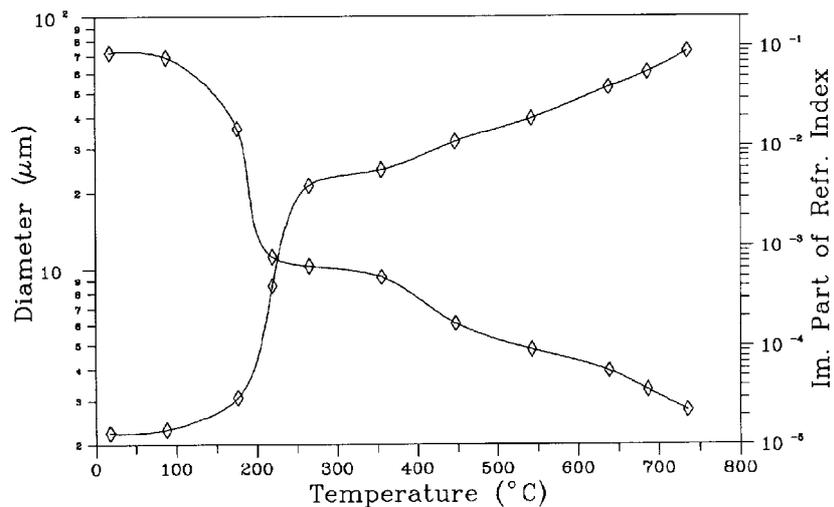


Fig. 7.11 Misura del diametro (scala sinistra) e della parte immaginaria dell'indice di rifrazione per una goccia di olio combustibile ed *α*-metilnaftalene contro la temperatura ambiente. (Massoli P., Beretta F., D'aleccio A., Lazzaro M.: *Joint meeting of the Soviet and Italian sections of the Combustion Institute, Pisa, 1990*).

Questa fenomenologia è valida per goccioline molto grandi immerse in un mezzo ad alta temperatura e con elevata capacità di riscaldamento. E' interessante però esaminare anche l'altro limite di goccioline molto piccole immerse in un ambiente a temperatura relativamente bassa tale che l'ignizione ha luogo. Tale caso è stato studiato sperimentalmente da Massoli ed altri, che hanno impiegato un reattore a gocciolina libera

in cui erano iniettate goccioline di 72 μm composte da soluzioni sia dell'olio combustibile che della sua frazione asfaltenica in metilnaftalene e della frazione maltenica in tetradecano. Le dimensioni delle goccioline venivano seguite all'uscita del reattore con tecniche di "light scattering" in funzione della temperatura del reattore da 25 °C fino a 750 °C.

Dai risultati riportati in fig. 7.11 si vede che c'è una prima fase di vaporizzazione del solvente, fino a 250 °C, seguita dalla vaporizzazione dell'olio combustibile, che avviene a più alta temperatura. Al di sopra di 450 °C la variazione delle proprietà ottiche indica che ha luogo un processo di pirolisi con la formazione di una particella carboniosa residua. La conversione degli asfalteni e malteni a "coke" segue le stesse leggi del caso di alta temperatura, però in questo regime si generano particelle carboniose perfettamente sferiche e piene per cui il volume della particella residua e non la sua area superficiale è proporzionale al volume della gocciolina partenza.

Da questa breve analisi dei risultati sperimentali sul comportamento termico di goccioline di olii combustibili si possono dedurre conclusioni sia per quello che riguarda la possibilità di modellare il fenomeno, con procedure analoghe a quanto discusso per il caso dei tagli petroliferi leggeri, che sulla rilevanza del fenomeno nella combustione di spray.

La vaporizzazione iniziale e l'eventuale ignizione delle goccioline può essere trattata con il formalismo delineato precedentemente mentre ciò non è più possibile quando i fenomeni di ebollizione interna portano a distorsioni e rigonfiamenti delle goccioline. In tal caso, in cui certamente non è più possibile basarsi su leggi del tipo " D^2 ", l'emissione di vapore avviene in maniera esplosiva per getti invece che con l'ordinato flusso alla Stefan.

E' inoltre da tenere presente che ad alta temperatura in parallelo all'ebollizione avvengono processi di piroschissione delle molecole più complesse con la produzione di frammenti di bassa massa molecolare. Per la predizione della formazione delle cenosfere è necessario risolvere equazioni del trasferimento di calore e materia all'interno della gocciolina aggiungendo un'espressione cinetica per la reazione veloce unimolecolare che tiene conto della condensazione e ristrutturazione degli asfalteni e della frazione polar-aromatica.

$$\rho_L \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_L D_i \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + \dot{\rho}_i \quad i = 1 \dots M-1 \quad (7.32)$$

dove $\dot{\rho}_i$ è la velocità di reazione che tiene conto del passaggio del componente i ad una struttura carboniosa. Per semplicità si può schematizzare il processo come una reazione unimolecolare che porta gli asfalteni a coke e che abbia una elevata energia di attivazione, cioè abbia una precisa temperatura di soglia.

Si è visto, in base alla discussione del paragrafo precedente, se la gocciolina è piccola e la temperatura circostante è modesta la gocciolina distilla a temperatura pressochè uniforme e crescente. Quando essa è composta solo dalla sua frazione più pesante gli asfalteni si trasformano in una struttura carboniosa e si genera una particella solida piccola e sferica. Quando viceversa la gocciolina è grande e la temperatura elevata la vaporizzazione avviene su strati successivi a composizione costante ma a temperatura crescente. Si arriva così inizialmente all'ebollizione interna delle frazioni più leggere, che modifica la geometria delle goccioline rigonfiandole. Successivamente quando si arriva alla velocità di soglia per la reazione chimica si formerà un guscio esterno di materiale carbonioso.

Il liquido contenuto nella parte interna viene così ad essere 'intrappolato' in questa matrice solida e ne emergerà forandola e rendendola porosa. Ciò spiega la formazione delle cenofere.

Da un punto di vista pratico i risultati ottenuti su singole goccioline suggeriscono che non è possibile limitare la formazione di cenofere agendo sull'atomizzazione o sulla diluizione dell'olio combustibile o sui tempi di riscaldamento. La conversione delle cenofere dipende solo dalla composizione chimica del combustibile. Viceversa la struttura delle cenofere in termini di dimensioni, frazione di vuoto e di porosità dipende criticamente dalle dimensioni delle goccioline e dai processi di trasferimento del calore. E ciò ha un'importanza decisiva sull'ossidazione successiva delle particelle carboniose. Questo processo avviene con modalità analoghe a quello dell'ossidazione del "char", che viene descritto in un'altra lezione di questa scuola. Ulteriori cenni sul problema dell'ossidazione verranno riportati nella lezione dedicata alla formazione ed ossidazione di inquinanti solidi.

Riferimenti e note

- Abramzon B. e Sirignano W.A., Thermal Engineering Conference, Vol. I, ASME, Book No. 10219A, pg. 11, 1987
- Continillo G.: XV Convegno Nazionale della sezione Italiana del Combustion Institute, Castelnuovo di Garfagnana, Lucca, 1991
- Massoli P., Beretta F., D'alessio A., Lazzaro M.: Joint meeting of the Soviet and Italian sections of the Combustion Institute, Pisa, 1990).
- Urban D.L. e Dryer F.L., The Twenty-Third Symp. (Int.) on Comb., The Combustion Inst., Pittsburgh, 1992

Testi consigliati

- A.M. Kanuri "Introduction to Combustion Phenomena", Gordon and Breach, New York, 1975.
- C.J. Lawn (Ed.) "Principles of Combustion Engineering for Boilers", Academic Press, London, 1987.
- A.H. Lefebvre "Atomization and sprays", Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- W. Sirignano "Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays" Cambridge University Press 1999
- A. Williams "Combustion of Liquid Fuel Sprays", Butterworths, London, 1990
- F.A. Williams "Combustion Theory", Addison-Wesley, New York, 1988.
- K. Kuo "Principles of Combustion", J. Wiley, New York, 1986.