

SOMMARIO

LEZIONE 21	VAPORIZZAZIONE DELLE GOCCE IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE.....	301
	<i>INTRODUZIONE.....</i>	<i>301</i>
	<i>PROPRIETÀ DI UN FLUIDO IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE.....</i>	<i>301</i>
	<i>Sostanze pure</i>	<i>303</i>
	<i>Sistemi binari</i>	<i>306</i>
	<i>EVAPORAZIONE DI GOCCE IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE</i>	<i>308</i>
	<i>RIFERIMENTI E NOTE.....</i>	<i>314</i>
	<i>TESTI CONSIGLIATI</i>	<i>315</i>

A. Cavaliere

M. de Joannon

Lezione 21 Vaporizzazione delle Gocce in Condizioni Supercritiche

Introduzione

Nella combustione di sostanze liquide, il combustibile è generalmente introdotto nella camera di combustione sottoforma di spray di gocce, con dimensioni inferiori alle centinaia di micron. Affinché le reazioni di ossidazione abbiano luogo è necessario che il combustibile vaporizzi e si misceli con l'ossidante. Le condizioni termodinamiche dell'ambiente in cui le gocce sono immerse hanno una notevole influenza sul processo di cambiamento di stato, soprattutto se esse sono prossime alle condizioni critiche del combustibile. Infatti, in queste condizioni sia il comportamento termodinamico sia le proprietà di trasporto delle sostanze cambiano in modo significativo, determinando una profonda modifica nell'evoluzione dei processi in cui sono coinvolti fenomeni di trasporto di materia, energia e moto.

Le problematiche legate all'evoluzione dei processi di combustione in condizioni critiche hanno un notevole interesse se si pensa che molti sistemi, largamente diffusi, come i motori diesel o le turbine a gas, operano in condizioni di alta temperatura ed alta pressione, spesso oltre le condizioni del punto critico del combustibile utilizzato. Infatti, nel momento in cui lo spray è iniettato nella camera di combustione di un motore diesel, in essa regnano una temperatura di circa 900K ed una pressione maggiore di 4 MPa ed, analogamente, la temperatura e la pressione iniziali di un ciclo termodinamico con turbina a gas sono di circa 700 K e 1.5 MPa.

E', quindi, necessaria la conoscenza del comportamento delle sostanze in condizioni di alta temperatura e pressione per studiare i processi che si verificano in tali sistemi, per determinarne in maniera quantitativa i tempi caratteristici e per utilizzare le informazioni così ottenute nel dimensionamento dei sistemi stessi.

Lo scopo di questo capitolo è descrivere in linee generali il comportamento di una goccia che evapora in un ambiente ad alta pressione ed alta temperatura ed, in particolare, individuare le fenomenologie che accompagnano la variazione di questi due parametri. Per rendere più diretta tale descrizione, essa è preceduta da una breve analisi del comportamento delle sostanze in prossimità del punto critico.

Proprietà di un fluido in condizioni supercritiche

Lo stato critico di una sostanza pura è identificato da una pressione ed una temperatura che rappresentano rispettivamente la più alta pressione (P_c) e la più alta temperatura (T_c) per le quali la sostanza considerata può esistere in condizioni di equilibrio liquido-vapore.

In realtà, in corrispondenza delle condizioni critiche, la fase vapore non è più distinguibile dalla fase liquida poiché le proprietà delle due fasi coincidono. Inoltre, queste ultime assumono valori molto caratteristici, che pongono il comportamento dei fluidi critici a metà strada tra quello di un liquido e quello di un gas.

In particolare, una sostanza in condizioni critiche ha una densità dello stesso ordine di grandezza di quella di un liquido anche se le proprietà di trasporto, come la diffusività e la viscosità, hanno un valore prossimo a quello tipico di un gas, come si vede dai dati riportati in Tab. 7.3.

	$D_{12} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (g cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
gas	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}
liquido	10^{-6}	1	10^{-2}
fluido supercritico	10^{-3}	0.2-0.8	10^{-4}

Tab. 7.3 Ordini di grandezza di diffusività, densità e viscosità di gas, liquidi e fluidi in condizioni critiche (Wenclawiak B., 1992).

Questo singolare insieme di valori, che caratterizza le proprietà delle sostanze in condizioni critiche, rende il loro impiego di particolare interesse in molte applicazioni pratiche come nella cromatografia ad alta pressione e nei processi di estrazione. Anche se la conoscenza quantitativa delle proprietà termodinamiche e di trasporto è di notevole importanza nella progettazione e nell'esercizio degli impianti in cui tali processi sono realizzati, le informazioni disponibili in letteratura, ad esse relative, sono limitate. Alla difficoltà incontrata nel raccogliere dati sperimentali su sostanze in condizioni critiche a causa delle condizioni spinte in cui i sistemi devono operare, si associa la difficoltà nel predire tali proprietà. Infatti, a causa delle alte pressioni coinvolte, le sostanze hanno un comportamento fortemente non ideale, non descrivibile in modo semplice per mezzo di modelli matematici.

In questo paragrafo si vuole dare una indicazione sugli andamenti delle principali proprietà termodinamiche e fisiche delle sostanze in condizioni di alta temperatura e pressione. Infatti, il comportamento anomalo riscontrato per tutte le sostanze in corrispondenza del punto critico, può essere evidenziato in un campo di T e P attorno ad esso, piuttosto ampio.

Sostanze pure

Nella descrizione dei parametri termodinamici delle sostanze pure in condizioni critiche si farà spesso cenno all'anidride carbonica, poiché essa è largamente utilizzata nelle applicazioni industriali dei processi supercritici e, per questo motivo, è la sostanza per la quale sono disponibili in letteratura molte informazioni. Il riferimento ad una particolare sostanza non inficia la generalità della descrizione se si assume valido il principio degli stati corrispondenti secondo il quale tutte le sostanze si comportano allo stesso modo se si trovano alla stessa distanza dal punto critico. In realtà, tale principio costitutivo asintotico è valido solo in linee generali. Infatti, il fattore di compressibilità Z , che misura lo scostamento di un gas dall'idealità, è funzione, non solo della temperatura (T_r) e della pressione (P_r) ridotte, ma anche del "fattore di compressibilità critico" Z_c , che varia da sostanza a sostanza (Smith J.M. et al., 1987). Quindi, il principio degli stati corrispondenti, essendo un principio asintotico, permette il calcolo delle proprietà di una sostanza solo quando essa è molto prossima alla temperatura ed alla pressione critica. Per il calcolo dei parametri in una zona più ampia attorno al punto critico, dove si risente ancora del comportamento anomalo dovuto agli alti valori di pressione e temperatura, sono impiegati altri metodi che prevedono l'utilizzo di equazioni di stato o della teoria dei gruppi (Sengers J., 1991; Tang S. et al., 1991; Vidal J., 1984).

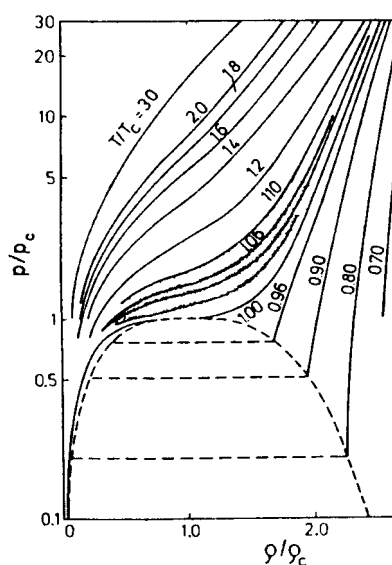


Fig.7.12 Isoterme sul piano (p, ρ) relative alla CO_2 pura (Wenclawiak B., 1992).

Nell'intorno del punto critico la densità di una sostanza pura è fortemente dipendente sia dalla pressione sia dalla temperatura. A piccole variazioni di pressione, a temperatura costante, corrispondono forti cambiamenti di densità, come mostrato nel diagramma di

Fig. 7.12 dove sono riportate, sul piano (p, ρ) le isoterme relative alla CO_2 pura. Ciò significa che la compressibilità isoterma β $\left(\beta = - \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \right)$ in prossimità del punto critico assume valore teoricamente infinito. In realtà il suo valore aumenta di alcuni ordini di grandezza.

Analogamente, se si varia la pressione a temperatura costante, si ha una significativa anomalia anche nel comportamento del coefficiente di dilatazione cubica

$$\left(\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right).$$

I forti gradienti di densità che si instaurano in condizioni supercritiche per piccole variazioni di T e P determinano una significativa influenza del campo gravitazionale sul fluido stesso. Molto importanti divengono, quindi, i moti dovuti a differenze di densità che determinano un netto miglioramento dei processi di scambio termico e di materia.

Le variazioni di densità che accompagnano piccole variazioni di temperatura, determinano, inoltre, un particolare fenomeno ottico conosciuto come opalescenza critica. Ai forti gradienti di densità corrispondono significative variazioni locali dell'indice di rifrazione che causano un incremento dell'intensità di luce diffusa elasticamente dal mezzo.

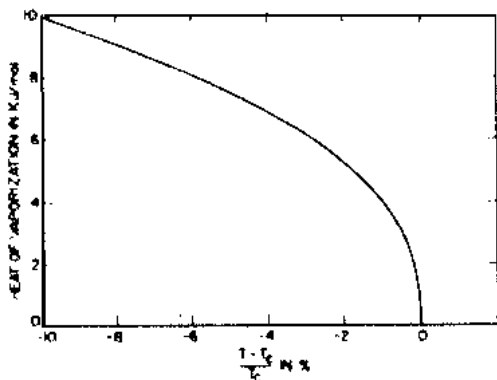


Fig. 7.13 Andamento del calore latente di vaporizzazione in funzione della temperatura per diverse sostanze (Reid R.C. et al., 1977).

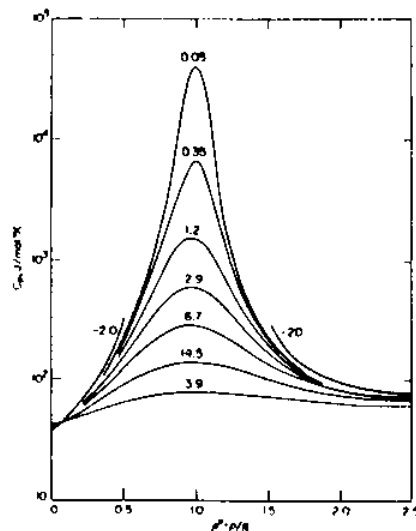


Fig. 7.14 Andamento del calore specifico a pressione costante in funzione di ρ_r su curve parametriche nel rapporto $\Delta T = (T - T_c) / T_c$. (Sengers J., 1977)

E' noto che il calore latente di vaporizzazione (Λ) per una sostanza pura dipende solo dalla temperatura (Reid R.C. et al., 1977). In particolare esso diminuisce all'aumentare di T fino ad annullarsi in corrispondenza del punto critico, come mostrato nel diagramma di Fig.7.13 dove sono riportati gli andamenti di Λ in funzione di T , per diverse sostanze pure. Il calore latente di vaporizzazione diviene particolarmente sensibile ad una variazione di temperatura per valori di T tali che il rapporto $(T - T_c)/T_c$ risulta inferiore a 0.1 (Sengers J., 1977).

Il calore specifico (C_p) ha anch'esso un comportamento anomalo in prossimità del punto critico come mostrato in Fig.7.14., dove esso è stato riportato in funzione della densità relativa su curve parametriche nella pressione.

Accanto alle grandezze termodinamiche, in prossimità del punto critico anche le proprietà di trasporto subiscono variazioni significative, come indicato nella Tab. 7.3.

La viscosità di un fluido supercritico è dello stesso ordine di grandezza di quella di un gas. Essa non presenta particolari discontinuità, come le proprietà termodinamiche prima considerate, ma subisce comunque un apprezzabile incremento in prossimità del punto critico. Inoltre, mentre la viscosità di un gas a pressione moderata aumenta con la temperatura, quella di un fluido denso decresce con T (Franck E.U., 1984).

Sostanza	T_c, K	P_c, atm
O_2	154.6	49.8
N_2	126.2	33.5
CO_2	304.2	72.8
H_2O	647.3	217.6
C_5H_{12}	469.6	33.3
C_7H_{16}	540.2	27
$C_{14}H_{30}$	694	16

Tab. 7.4 Proprietà critiche di alcune sostanze (Reid R.C. et al., 1977).

Anche il coefficiente di auto-diffusione non subisce particolari variazioni in corrispondenza del punto critico. In generale, come già mostrato nella Tab. 7.3, si vede che la diffusività in un fluido supercritico varia tra 10^{-5} e 10^{-3} cm^2/s . Tali valori sono considerevolmente al di sotto di quelli tipici di un gas che variano tra 0.1 e 1 cm^2/s .

Un'altra proprietà che varia significativamente è la tensione superficiale che decresce all'aumentare della temperatura e della pressione, fino ad annullarsi per $P = P_c$. Un andamento analogo può essere riscontrato per la capillarità. Il comportamento di queste due grandezze in prossimità del punto critico è quella che rende particolarmente

interessante l'applicazione dei fluidi densi nella cromatografia. Infatti, sfruttando i bassi valori di capillarità e di tensione superficiale, è possibile utilizzare colonne molto piccole con efficienza elevate.

Nella Tab. 7.4 sono riportati i valori dei parametri critici di alcune sostanze pure.

Sistemi binari

Il comportamento di un sistema multicomponente in condizioni di alta pressione e temperatura è più complesso rispetto a quello di una sostanza pura. Infatti, all'andamento anomalo delle proprietà termodinamiche e di trasporto viste, si associa un particolare comportamento della solubilità. Per alti valori della temperatura e della pressione può accadere che sostanze immiscibili divengano completamente solubili, od ancora, che sostanze generalmente considerate "incondensabili" in ambiente subcritico e per le quali è considerata valida la legge di Henry, possano solubilizzarsi nella fase liquida. Questa fenomenologia è evidente nel diagramma di Fig. 7.15, dove sono riportate le composizioni di equilibrio per una miscela di n pentano ed azoto su curve parametriche nella pressione ridotta del n-pentano.

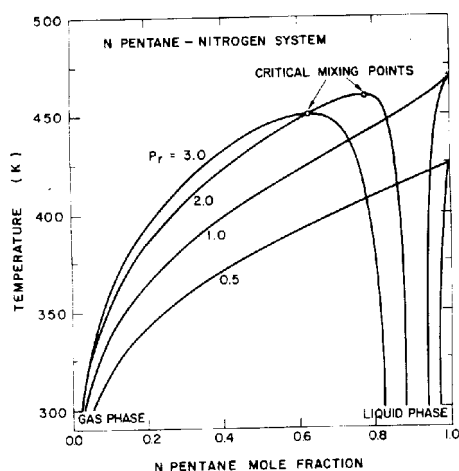


Fig. 7.15 Diagramma di equilibrio per il sistema n-pentano/azoto a varie pressioni (Hsieh K.C. et al., 1991).

Come si vede dalla Fig. 7.15 in regime subcritico, la quantità di azoto disciolto nel n-pentano è molto piccola, decresce progressivamente all'aumentare della temperatura e diviene nulla in corrispondenza del punto di ebollizione del n-pentano. In condizioni supercritiche, invece, la concentrazione dell'azoto in fase liquida non è più trascurabile ed aumenta all'aumentare della temperatura (Hsieh K.C. et al., 1991). Dal diagramma di Fig. 7.15 si vede anche che al variare della composizione della miscela, variano sensibilmente anche le condizioni di pressione e temperatura in corrispondenza delle quali il sistema raggiunge le condizioni critiche. In particolare, all'aumentare della frazione

molare di azoto disciolto nel n-pentano, la T_c della miscela diminuisce mentre la P_c aumenta.

L'incremento della solubilità in corrispondenza delle condizioni critiche rende particolarmente interessante l'utilizzo dei fluidi densi nel campo dell'estrazione. Inoltre, all'elevata solubilità di un composto nella sostanza estraente, si associa la facilità di recupero dell'estratto che avviene portando il sistema in condizioni subcritiche con una semplice espansione.

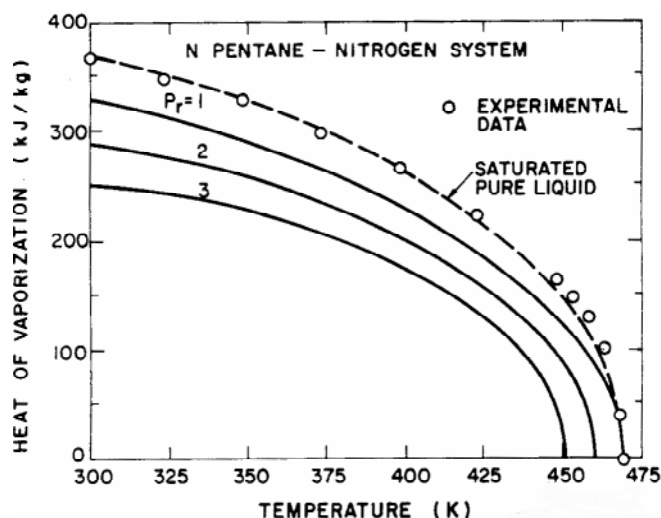


Fig. 7.16 Effetto della pressione sul calore latente di vaporizzazione del n-pentano, nel sistema n-pentano/azoto (Hsieh K.C. et al., 1991).

In un sistema binario in condizioni subcritiche, per il quale la solubilità del gas nella fase liquida può essere ignorata, il calore latente di vaporizzazione dipende, come nel caso di una sostanza pura, solo dalla temperatura. In condizioni di alta pressione, esso dipende anche quest'ultima, come si vede dal diagramma di Fig. 7.16, dove è riportato l'andamento del calore latente di vaporizzazione in funzione della temperatura su curve parametriche nella pressione per il sistema n-pentano/azoto. Esso decresce con la pressione (Hsieh K.C. et al., 1991) e va rapidamente a zero in corrispondenza del punto critico della miscela.

In prossimità del punto critico, il coefficiente di diffusione binaria (D_{12}) presenta una discontinuità. Infatti esso assume valore praticamente nullo in prossimità del punto critico della miscela. In condizioni supercritiche, esso decresce con la pressione secondo una legge di potenza. In particolare esso è approssimativamente inversamente proporzionale alla radice quadrata della pressione (Liong et al., 1991). Questo comportamento è in contrasto con quanto accade in condizioni subcritiche, per le quali D_{12} è proporzionale a $1/P$ (Reid R.C. et al., 1977).

Dalla descrizione del comportamento delle sostanze in condizione di alta temperatura e pressione sopra riportata appaiono evidenti le difficoltà che si incontrano nello studio dei processi che avvengono in condizioni critiche o supercritiche. Come sarà discusso nel seguito di questo capitolo, in tali condizioni, infatti, non è possibile formulare delle ipotesi semplificative per il calcolo dei parametri fisico-chimici delle sostanze coinvolte. Questa impossibilità si riflette in un aumento delle difficoltà incontrate nella risoluzione delle equazioni di trasporto.

Evaporazione di gocce in condizioni supercritiche

Nelle pagine precedenti è stato descritto come la vaporizzazione di una gocciolina di liquido in condizioni subcritiche può essere facilmente modellata sotto l'ipotesi di quasistazionarietà. Poiché i tempi caratteristici dei processi che avvengono in fase gassosa sono inferiori ai tempi caratteristici del fenomeno di regressione della superficie, è possibile trascurare i termini di accumulo nelle equazioni di bilancio di materia e di energia. In questo modo il problema si riduce allo studio di una goccia di dimensioni fissate che evapora, mentre il combustibile è alimentato alla sua superficie. Per una goccia monocomponente ed isolata, sotto l'ipotesi di simmetria sferica, si perviene alla nota legge D^2 , rappresentata dalla equazione 7.20, nella quale D_0 è il diametro iniziale della goccia e β_v è la velocità di evaporazione. Quest'ultima dipende dalle proprietà del combustibile utilizzato e dalle condizioni al contorno associate al processo. La velocità di evaporazione β_v è legata alla diffusività termica del gas (α_g), alle densità del gas (ρ_g) e del liquido (ρ_l) per mezzo della relazione rappresentata dalla equazione 7.18. Questa dipendenza fa sì che β_v non dipenda dalla pressione, poiché α_g è proporzionale a $1/P$ e ρ_g è proporzionale a P (Kuo K.K., 1986). La dipendenza della velocità di evaporazione dalla temperatura è inclusa nel coefficiente di trasferimento B .

La legge del D^2 è supportata da numerosi studi sperimentali, anche nel caso in cui la goccia è in regime di combustione. I dati sperimentali mostrano che vi è un transitorio iniziale di riscaldamento dopo il quale la goccia di combustibile raggiunge una temperatura stazionaria (indicata come temperatura di pseudo-bulbo umido, T_{wb}) leggermente inferiore a quella relativa al punto di ebollizione del liquido. In tali condizioni tutta l'energia trasferita alla superficie delle gocce è utilizzata per la vaporizzazione del liquido.

All'aumentare della pressione la T_{wb} aumenta e conseguentemente lo stato stazionario viene raggiunto a temperature maggiori. Studi teorici e sperimentali hanno dimostrato che

all'aumentare della pressione, l'errore relativo alla assunzione dello stato stazionario cresce (Gilver S.D. e Abraham J., 1996). In particolare, il periodo di vita della goccia in cui viene rispettata la legge del D^2 diminuisce all'aumentare della pressione ambiente (Matlosz et al., 1972; Poplow, F., 1994) e aumenta, quindi, la frazione di tempo che la goccia spende in condizioni non stazionarie. E' facile dedurre, quindi, che esiste una pressione al di sopra della quale la vaporizzazione è interamente non stazionaria (Matlosz et al., 1972).

Affinché una goccia introdotta in un ambiente a temperatura e pressione superiori alla temperatura e pressione critiche del combustibile raggiunga le condizioni critiche, è necessario che la temperatura superficiale della goccia raggiunga il valore critico. Come detto poc'anzi, in condizioni subcritiche la condizione di quasi stazionarietà si verifica sia per la legge di regressione della superficie sia per l'andamento della temperatura della goccia. Quando le condizioni ambientali superano la T_c e la P_c del combustibile, la quasi-stazionarietà nel trasporto di materia non è più condizione necessaria e sufficiente affinché sia verificata la quasi-stazionarietà nel trasporto di energia. Infatti è possibile avere una temperatura variabile pur trovandosi in una zona in cui è ancora valida la legge del D^2 (Givler S.D., Abraham J., 1996).

Nel processo di riscaldamento la goccia può raggiungere le condizioni critiche. Questo può verificarsi allorquando la pressione diviene sufficientemente alta da far sì che la T_{wb} risulti maggiore della T_c della goccia. E' importante sottolineare che le condizioni critiche della goccia non coincidono con la T_c e P_c del combustibile puro allorquando la goccia vaporizza in un'atmosfera gassosa composta da specie differenti dal combustibile stesso. Nel paragrafo precedente è stato descritto come in prossimità delle condizioni critiche la solubilità della fase gassosa in quella liquida aumenta considerevolmente e la frazione molare della specie gassosa nel liquido può arrivare fino ad un valore del 40% (Hsieh K.C. et al., 1991; Delplanque et al., 1993). La miscela formatasi avrà quindi proprietà critiche che differiscono da quelle del sistema di partenza. In particolare nel caso di un sistema idrocarburo/azoto, la temperatura critica della miscela è minore rispetto a quella del combustibile puro. La situazione inversa si verifica per la pressione (Umemura A. et al., 1996). Inoltre, la quantità di gas disciolto aumenta all'aumentare della temperatura. Tale effetto facilita il raggiungimento delle condizioni critiche alla superficie della goccia con il crescere della pressione (per temperature significativamente superiori alla temperatura critica) in quanto, mentre T_{wb} aumenta all'aumentare della pressione, la maggiore quantità di gas disciolto nella goccia abbassa il valore di T_c .

Il campo di T_r e P_r in corrispondenza del quale le gocce vaporizzano in condizioni non stazionarie e/o raggiungono le condizioni supercritiche è fortemente dipendente dalla classe di appartenenza della specie chimica considerata (Givler S.D. et al., 1996). In particolare nel caso delle paraffine entrambe i regimi divengono significativi per pressioni e temperature ambiente tali che $T_r > 2.0$ e $P_r > 1.0$ o ancora $T_r > 1.0$ e $P_r > 2.0$ come mostrato in Fig. 7.17 dove sono riportati sul piano T_r - P_r i domini in cui si verificano i diversi regimi di evaporazione (Givler S.D. et al., 1996).

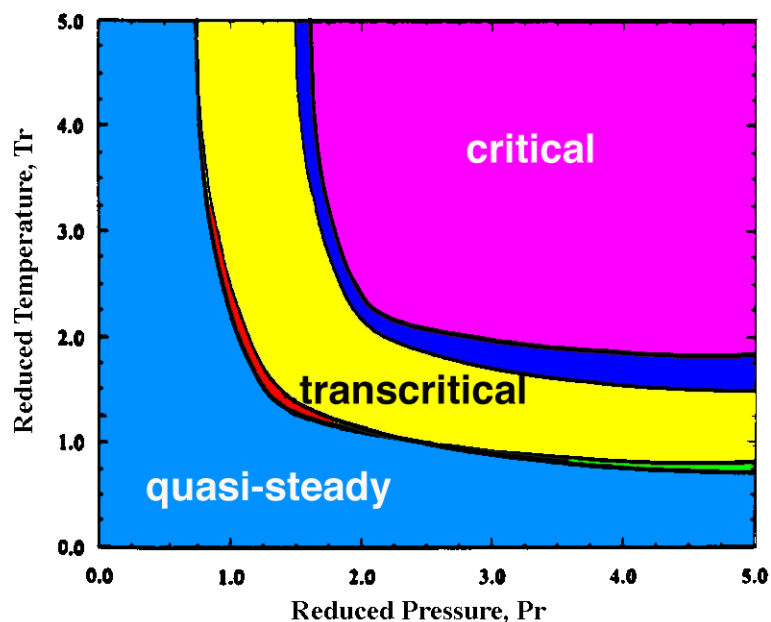


Fig. 7.17 Regimi di vaporizzazione di una goccia in funzione di T_r e P_r (Givler S.D. et al., 1996)

Più dettagliata è l'indicazione fornita da Rosner et al. (1973) sulla evoluzione di una goccia in funzione dei parametri ambientali. In Fig. 7.18 sono riportate le temperature di bulbo umido della goccia e di ebollizione del combustibile in funzione della pressione ambientale. La linea tratteggiata delimita il campo di pressioni al di sotto della quale esiste una temperatura subcritica per la goccia. Le due curve dividono il piano P - T in cinque regioni distinte in corrispondenza di ciascuna delle quali la goccia evolve in modo differente.

In particolare, secondo gli autori del grafico, se la pressione ambiente e la temperatura iniziale della goccia individuano un punto sul piano P - T compreso tra la curva delle T di bulbo umido e quella delle T di ebollizione del combustibile, si verifica una condizione per la quale la forza spingente del trasporto di materia (B_m) è maggiore della forza spingente del trasporto di calore (B_c). Ciò significa che, nell'ipotesi di eguaglianza delle diffusività termica e di materia, la velocità con cui la goccia si raffredda per la vaporizzazione è

maggiore della velocità caratteristica del trasporto di calore. Ciò comporta un raffreddamento della goccia che si sposta verso temperature più basse, secondo la freccia 1 in figura, e quindi verso la curva delle temperature di bulbo umido. Se invece la pressione ambientale e la temperatura iniziale individuano un punto sul piano P - T tra la curva delle T_{wb} e la linea tratteggiata, allora B_m è minore di B_c , per cui il riscaldamento per conduzione della goccia è maggiore del raffreddamento dovuto alla vaporizzazione, allora si ha un incremento della temperatura della goccia (freccia 2).

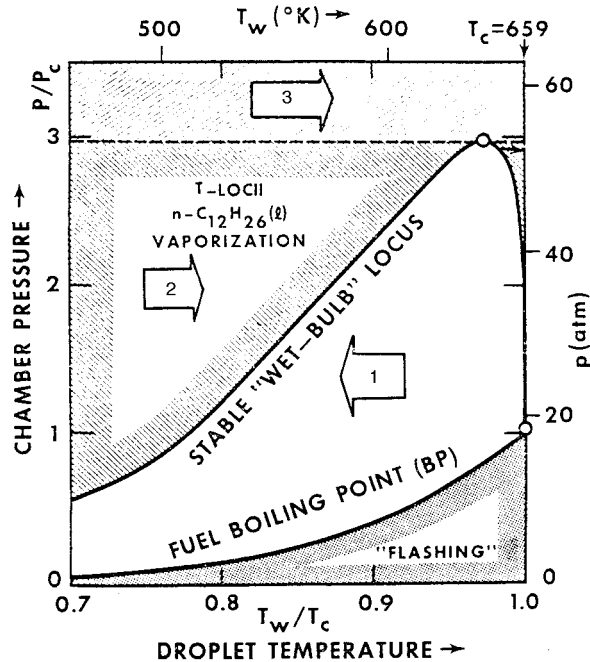


Fig. 7.18 Evoluzione di una goccia in funzione della temperatura e della pressione iniziali (Rosner et al., 1973)

Se la pressione della camera è maggiore del valore di pressione al di sopra del quale non esiste una temperatura di bulbo umido, ancora una volta B_m è minore di B_c e la T della goccia aumenta (freccia 3). In queste condizioni la goccia può raggiungere le condizioni critiche.

In condizioni di bassa pressione la costante di velocità β_v non dipende dalla pressione. Questo comportamento non è mantenuto alle alte pressioni. Infatti, a pressioni sufficientemente alte, si risente della dipendenza del calore latente di vaporizzazione dalla pressione di cui si è discusso nel paragrafo precedente.

Un'altra grandezza significativa nello studio della vaporizzazione delle gocce è il tempo di gasificazione (t_g) che coincide con il tempo di vita della goccia solo quando quest'ultima non raggiunge le condizioni critiche. In caso contrario esso diviene un parametro di difficile definizione. Spesso esso è identificato con il tempo che intercorre tra l'inizio della

vaporizzazione e l'istante in corrispondenza del quale la frazione di massa del combustibile nella zona centrale del sistema assume valori sufficientemente piccoli (Umemura A. et al., 1996). Per semplicità, si farà sempre riferimento al tempo di gasificazione anche quando ci si riferirà a condizioni di evaporazione subcritica.

L'andamento del tempo di gasificazione al variare della pressione è schematicamente riportato nella Fig. 7.19 dove sono evidenziati i differenti regimi di vaporizzazione (Umemura A. et al., 1996).

Come accade per la temperatura e le dimensioni della goccia, anche in questo caso è possibile individuare tre regimi di comportamento del tempo di gasificazione in funzione della T_r e P_r .

E' possibile individuare una prima zona, in cui si realizza il processo di gasificazione subcritica, in corrispondenza del quale è sempre possibile identificare la superficie della goccia. In questo campo il t_g decresce all'aumentare della pressione poichè il calore latente di vaporizzazione diminuisce all'aumentare di quest'ultima. I fenomeni di trasporto liquido/gas sono vincolati all'interfaccia dalle condizioni di equilibrio, che, in questo regime, vengono raggiunte durante l'evaporazione. In questo campo di pressioni, quindi, l'intero processo di gasificazione è controllato dalle condizioni di equilibrio di fase.

Umemura A. et al. (1996) hanno riportato che in un regime transcritico/subcritico t_g dipende dalla pressione con una legge di potenza con esponente pari a circa -0.4, mentre per un regime transcritico/transizionale tale esponente è pari a -1. Il raggiungimento di condizioni realmente supercritiche alla interfaccia liquido-gas si osserva solo quando la pressione ridotta raggiunge valori superiori a 2 (Gilver S.D. e Abraham J., 1996).

Nel regime di gasificazione supercritica (ovvero quando alla superficie della goccia sono state raggiunte le condizioni critiche) non è possibile identificare la superficie della goccia ma solo un salto della concentrazione di combustibile e della densità. E' possibile parlare di una zona ad alta concentrazione di combustibile ("liquid core") circondata da un sottile strato in cui la concentrazione di combustibile varia rapidamente ma in modo continuo. In tali condizioni il fenomeno controllante il processo è la diffusione delle specie. E' quindi facile dedurre che t_g , in regime di vaporizzazione supercritica, aumenta leggermente con la pressione. Il t_g assume il suo valore minimo alla pressione corrispondente al passaggio al regime di vaporizzazione supercritica.

Nella zona di transizione tra i suddetti regimi il t_g diminuisce con P più rapidamente di quanto non accada in corrispondenza del primo regime. Infatti in questo caso la forza spingente del trasporto di materia, cioè il salto di concentrazione esistente nel film gassoso che avvolge la goccia, non è più limitato dalle condizioni di equilibrio di fasi e può

raggiungere anche valori unitari. Tale aumento è sufficiente a bilanciare e superare, in questo campo di pressioni, l'effetto dovuto alla diminuzione della diffusività. In definitiva il flusso di massa che lascia la superficie aumenta. Nel regime di vaporizzazione supercritica tale effetto non può essere più osservato (Umemura A. et al., 1996).

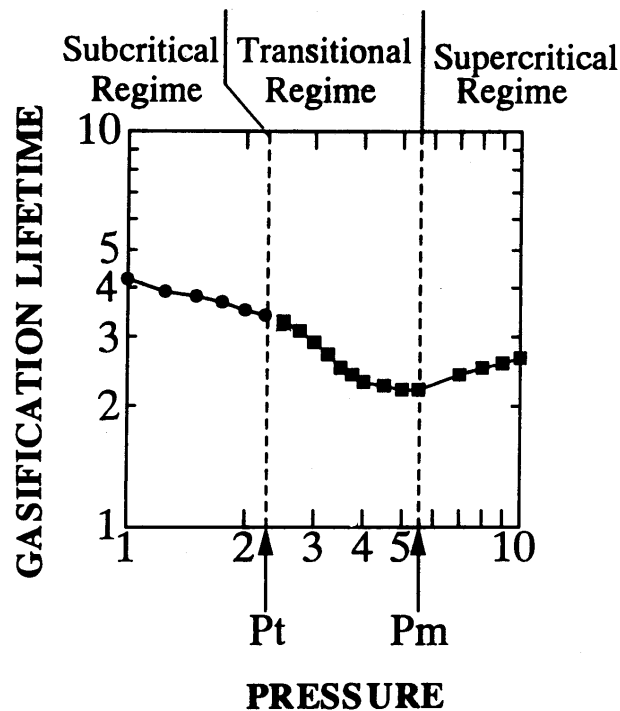


Fig. 7.19 Campi di esistenza dei differenti regimi di vaporizzazione in riferimento al tempo di vaporizzazione (Umemura A. et al., 1996).

Lo studio dei processi relativi alla singola goccia è particolarmente semplificato rispetto a quello dei fenomeni che si verificano nei sistemi reali. In questo caso, infatti, l'interazione tra le gocce ha una notevole influenza sulle condizioni al contorno relative ai processi di scambio termico e di materia. La diminuzione della temperatura ambientale dovuta ad una massiva vaporizzazione del combustibile e l'aumento della frazione di combustibile nella fase gas dovuto alla presenza di numerose gocce, determina una diminuzione delle forze spingenti dei meccanismi di trasporto. In realtà è stato dimostrato (Jiang T.L. et al., 1994) che per spray diluiti, per i quali la distanza tra i centri delle gocce è 20 o più volte il diametro della singola goccia, il tempo di vaporizzazione t_g è qualitativamente in accordo con quello ricavato dagli studi sulla singola goccia. Nel caso di spray densi, il t_g è significativamente maggiore a basse pressioni ambientali e decresce in maniera monotona all'aumentare della pressione stessa. Inoltre, a temperature e pressioni sufficientemente elevate le gocce di spray diluiti possono raggiungere lo stato critico a differenza di quanto accade per spray densi (nelle medesime condizioni), nei quali il significativo decremento

della temperatura ambientale non permette il raggiungimento della temperatura critica (Jiang T.L. et al., 1994).

Riferimenti e Note

- Delplanque J.P., Sirignano W.A.: "Numerical study of transient vaporization of an oxygen droplet at sub and supercritical conditions", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **36**, 303-314, 1993.
- Franck E.U.: "Physicochemical properties of supercritical solvents", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 820-825, 1984.
- Givler S.D. e Abraham J., "Supercritical droplet vaporization and combustion studies", *Prog. Energy Sci.*, **22**, 1-28, 1996.
- Hsieh K.C., Shuen J.S., Yang V.: "Droplet vaporization in high-pressure environments: near critical conditions", *Combust. Sci. and Tech.*, **76**, 111-132, 1991.
- Kamimoto T., Kobayashi H.: "Combustion Processes in Diesel Engines", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 17, 163-189, 1991.
- Kuo K.K.: "Principles of combustion", John Wiley & Sons, 1986.
- Jiang T.L., Chiang W.: "Vaporization of dense spherical cloud of droplets at subcritical and supercritical conditions", **99**, 355-362, 1994.
- Liong K.K., Wells P.A., Foster N.R.: "Diffusion in supercritical fluids", *J. Supercritical Fluids*, **4**, 91-108, 1991.
- Matloz, R. L., Leipziger, S. e Torda, T. P., "Investigation of liquid droplet evaporation in a high temperature and high pressure environment", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **15**, 831-852, 1972.
- McHugh M., Krukoni V.: "Supercritical fluid extraction. Principles and Practice", Butterworth, Boston, 1986.
- Poplow F., "Numerical calculation of the transient from subcritical droplet to supercritical diffusion", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **30**, 485-492, 1993.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: "The properties of gases and liquid", McGraw-Hill, Book Company, 1977.
- Rosner D.E., Chang W.S.: "Transient evaporation and combustion of a fuel droplet near its critical temperature", *Comb. Sci. Tech.*, **7**, 145-158, 1973.
- Saad H., Gulari E.: "Diffusion of liquid hydrocarbons in supercritical CO₂ by photon correlation spectroscopy", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 834-837, 1984.
- Sengers J.: "Critical Behavior in Fluids", McGraw-Hill, Book Company, 1977.

- Sengers J.: "Solubility near the solvent's critical point", *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 215-222, 1991.
- Smith J.M., Van Ness H.C.: "Introduction to chemical engineering thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1987.
- Tang S., Sengers J.V.: "Thermodynamic behavior of fluids in the supercritical region", *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 209-214, 1991.
- Umemura A. and Shimada, Y., "Characteristics of supercritical droplet gasification" Twenty-sixth Symposium (Int) on Combustion (in corso di stampa) The Combustion Institute, Pittsburgh (1996)
- Vidal J.: "Phase equilibria and density calculations for mixtures in the critical range with simple equation of state", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 784-791, 1984.
- Wenclawiak B.: "SFC and SFE: An Introduction for Novice", in *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*, Ed. Wenclawiak B, Springer-Verlag, Berlin, 1992..
- Yang V., Hsiao G.C., Shuen J.S., Hsieh K.C.: "Droplet behavior at supercritical conditions" In "*Recent advances in spray combustion: spray atomization and drop burning phenomena*", vol. I, Kuo K.K. ed, 1995.

Testi consigliati

- Givler S.D. e Abraham J., "Supercritical droplet vaporization and combustion studies", *Prog. Energy Sci.*, **22**, 1-28, 1996.