

Cap.2 Lezione 2. Mezzi Gassosi Multicomponenti Reattivi

Antonio Cavaliere. DICMaPI Università degli Studi di Napoli, Federico II

Introduzione

La definizione formale delle equazioni che descrivono l'evoluzione dei mezzi gassosi multicomponenti reattivi, nonché l'elencazione delle ipotesi su cui tali equazioni si reggono, è qui di seguito presentata. Tali equazioni sono quelle di bilancio, quelle costitutive del mezzo e quelle che descrivono la produzione delle specie chimiche. Tutte le equazioni sono presentate senza nessuna trattazione giustificativa che permetta di derivarle a partire da principi di conservazione o da modelli cinetico-molecolari. Esse sono presentate al fine di fornire un quadro uniforme del simbolismo adottato. Trattazioni complete per tali derivazioni sono reperibili in una vasta letteratura tra cui vengono segnalati alcuni libri nel paragrafo "testi consigliati".

Tutte le equazioni presentate sono valide nell'ipotesi del continuo, di equilibrio termodinamico locale e di mezzo omogeneo gassoso e vanno riferite alle cosiddette variabili primitive. La conoscenza puntuale di queste variabili descrive completamente un processo di combustione nel senso che tutte le altre grandezze di interesse debbono poter essere derivate da esse. La definizione dell'insieme delle variabili primitive è in una certa misura arbitraria, perché essa si basa sulla misurabilità e sulla modellabilità delle variabili. Ad esempio scegliere la temperatura, invece che la pressione, come variabile primitiva si basa sul fatto che alla temperatura è direttamente associata l'energia interna o l'entalpia, per le quali è possibile scrivere facilmente un'equazione del bilancio. Le variabili primitive con cui sarà possibile descrivere i processi di combustione in mezzi omogenei trattati in queste lezioni sono

- la velocità euleriana..... \underline{v}
- le frazioni di massa Y_i
- la densità ρ
- la temperatura..... T

ad esse è facile associare grandezze estensive per ognuna delle quali è possibile scrivere una equazione di bilancio. Queste sono:

- la quantità di moto..... $M\underline{v}$
- le masse delle singole specie..... M_i
- la massa totale M
- l'entalpia sensibile H^s

E' utile sottolineare che la frazione di massa, Y_i , è riferita ad una generica specie presente nel sistema e che le specie considerate in queste lezioni, a meno di altra esplicita ridefinizione, saranno sempre molecole o radicali. In altre parole non si farà distinzione tra diverse configurazioni elettroniche e diversi stati energetici in riferimento ad una specie con prefissata composizione chimica.

In un sistema multicomponente l'entalpia sensibile è la media pesata

ISBN 97888888104201

Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

$$h^s = \sum_i Y_i \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) dT \quad (1.1)$$

dell'entalpia sensibile associata alle singole specie.

E' proprio questa la grandezza associata alla variabile primitiva temperatura e non altre, perché generalmente, in gran parte dei sistemi di combustione non vi sono disuniformità di pressione apprezzabili. I sistemi, cioè, sono quasi isobarici, per cui la temperatura e l'entalpia sensibile sono legati in modo semplice attraverso l'integrale qui sopra riportato. In esso compare solo il calore specifico delle singole specie, che è relativamente ben noto come funzione della temperatura.

Alle grandezze estensive si possono ancora associare le corrispondenti densità, ovverosia le grandezze per unità di volume, che verranno da ora in poi indicate con il simbolo ϕ , quando non si voglia specificare a quale di queste si stia facendo diretto riferimento. Esse sono rappresentabili come un vettore di variabili $\{\phi\}$ del tipo:

$$\{\phi\} = \{\rho \underline{v}, \rho Y_i, \rho, \rho h^s\} \quad (1.2)$$

con n+5 componenti. Infatti n sono le specie chimiche considerate, tre sono le componenti della velocità \underline{v} e due sono le rimanenti grandezze scalari ρ e ρh^s .

Equazioni di bilancio

Per ognuna delle componenti del vettore $\{\phi\}$ è possibile scrivere un'equazione di bilancio o di conservazione. Segnatamente seguendo l'ordine del vettore $\{\phi\}$, così come è stato definito nel paragrafo precedente, è possibile scrivere un'equazione di conservazione della quantità di moto considerando un sistema su cui non si eserciti alcuna forza di campo ed in particolare, un sistema su cui non si esplicino forze gravitazionali apprezzabili. Quindi si può scrivere un bilancio di massa della specie i-ma considerando una produzione, che viene scritta inizialmente sotto la forma simbolica di $\dot{\rho}_i$. Quindi è ancora possibile scrivere un'equazione per la conservazione della massa totale ed una per il bilancio dell'entalpia sensibile in cui la produzione sarà la somma delle singole produzioni. Ognuna di queste è a sua volta data dalla produzione associata alla specie i-ma moltiplicata per l'entalpia di formazione di quella specie. Pertanto la produzione di entalpia prende la forma di $\sum_i \dot{\rho}_i h_i^o$. La scelta di limitare alle variazioni di entalpia di formazione la produzione di entalpia sensibile implica che vengano trascurati i contributi alla produzione derivati da effetti di compressibilità locale, $\partial p / \partial t + \underline{v} \cdot \nabla p$, ed effetti relativi al riscaldamento del mezzo legati alla viscosità del mezzo ν , espressi dal termine $2\nu \nabla \underline{v} : \nabla \underline{v}$. Questi ultimi contributi si ottengono quando il bilancio di entalpia sensibile è ricavato per differenza tra le equazioni di conservazione di energia totale e cinetica del mezzo. In sintesi la generica equazione di bilancio

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v} \phi) + \nabla \cdot \underline{J}_\phi = \dot{\phi} \quad (1.3)$$

può essere specializzata nelle seguenti equazioni

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \rho \underline{v}}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} \underline{v}) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_v = -\underline{\nabla} p \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} Y_i) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_{Y_i} = \dot{\rho}_i \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \rho h^s}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} h^s) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_{h^s} = -\sum \dot{\rho}_i h_i^o \quad (1.7)$$

Dove l'operatore " $\underline{\nabla} \cdot$ " sta per "divergenza" e l'operatore " $\underline{\nabla}$ " sta per "gradiente". Il termine \underline{J}_φ è il flusso diffusivo della grandezza generica φ , e si riferisce, a seconda del simbolo in pedice, ad una delle grandezze sopra menzionate. In base al principio di conservazione di massa \underline{J}_φ è nullo nell'equazione di conservazione della massa totale.

Va sottolineato che, per come appare il flusso diffusivo di entalpia sensibile nella corrispondente equazione di bilancio, si sono trascurati i flussi radiativi \underline{J}_r ed i flussi diffusivi di entalpia associati al trasporto diffusivo di massa delle singole specie.

Queste ipotesi si vanno ad aggiungere a quelle relative alla produzione prima citate e sono, ovviamente, solo quelle più rilevanti soprattutto per quanto concerne le trattazioni di interesse nel campo della combustione. Proprio in virtù della loro importanza è opportuno elencarle di nuovo e sapere opportunamente "rilassarle" nel caso in cui la descrizione del processo di combustione lo richieda. Queste ipotesi si possono esprimere come possibilità di trascurare i seguenti termini

- $\rho \underline{g}$ associato alla gravità \underline{g} nell'equaz. relativa alla quantità di moto
- $\partial p / \partial t + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} p$ " " comprimibilità " " all'entalpia sensibile
- $\underline{J}_v : \underline{\nabla} \underline{v}$ " " viscosità " " " "
- $\underline{\nabla} \cdot \underline{J}_r$ " " al flusso radiativo " " " "
- $\sum \underline{J}_{Y_i} h_i^s$ " " alla dif. di massa " " " "

Altre equazioni di bilancio, che possono essere scritte sotto le ipotesi qui riportate, sono quelle dell'energia cinetica, dell'entalpia di formazione, dell'entalpia e dell'entalpia totale. L'energia cinetica, $e_c = 1/2 \underline{v} \cdot \underline{v}$, si ottiene dall'equazione di conservazione della quantità di moto moltiplicando scalarmente tutta l'espressione per la velocità \underline{v} . L'equazione ottenuta si presenta nella seguente forma

$$\frac{\partial \rho e_c}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} e_c) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_{e_c} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} p = 0 \quad (1.8)$$

dove il flusso diffusivo di energia cinetica, \underline{J}_{e_c} , è uguale al prodotto $\underline{v} \cdot \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_v$.

Analogamente l'equazione di bilancio dell'entalpia di formazione, $h^o = \sum_i Y_i h_i^o$ si ottiene moltiplicando l'equazione di bilancio della generica specie i -ma per l'entalpia di formazione di quella specie e sommando membro a membro le equazioni così ottenute su tutte le specie presenti nel sistema. L'equazione si presenta nella seguente forma

$$\frac{\partial \rho h^o}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} h^o) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_{h^o} = \sum \dot{\rho}_i h_i^o \quad (1.9)$$

dove il flusso diffusivo, \underline{J}_{h^o} , è uguale a $\sum \dot{\rho}_i \underline{J}_{Y_i}$.

La somma membro a membro delle eqq. 1.7 e 1.9 fornisce l'equazione di conservazione dell'entalpia $h = h^o + h^s$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} h) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_h = 0 \quad (1.10)$$

dove \underline{J}_h è uguale alla somma dei due flussi diffusivi di entalpia sensibile, \underline{J}_{h^s} , e di formazione, \underline{J}_{h^o} . Infine la conservazione dell'entalpia totale

$$h^{tot} = h + e_c = h^s + h^o + e_c = \sum_i Y_i \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) dT + \sum_i Y_i h_i^o + e_c \quad (1.11)$$

si ottiene dalla somma dell'eqq. 1.8 e 1.10, in modo tale da risultare

$$\frac{\partial (\rho h^{tot})}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} h^{tot}) + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_{h^{tot}} = 0 \quad (1.12)$$

dove $\underline{J}_{h^{tot}}$ è dato dalla somma dei flussi diffusivi di energia cinetica, e_c , ed entalpia, h .

Flussi diffusivi

I flussi diffusivi di quantità di moto, di massa, di entalpia sono quantità espresse nel paragrafo precedente solo simbolicamente. Hanno le dimensioni della grandezza a cui si riferiscono per unità di superficie e di tempo. Essi debbono essere relazionati alle grandezze primitive nel caso si voglia ottenere un numero di equazioni di bilancio pari al numero delle variabili primitive. Infatti nelle equazioni compaiono nuove incognite che sono appunto i flussi diffusivi, la pressione e le produzioni. In altre parole non bisogna aggiungere nuove incognite se si desidera risolvere le equazioni stesse, per cui si debbono trovare delle relazioni che colleghino i flussi e le produzioni alle variabili primitive.

In questo paragrafo sono riportate tali relazioni per quanto riguarda i flussi diffusivi. Esse sono generalmente tratte da correlazione empiriche o da trattazioni statistico-molecolari o da considerazioni e leggi di tipo termodinamico. Per quanto riguarda i mezzi gassosi sono disponibili trattazioni di tutti e tre i tipi.

In questa sede le relazioni sono date senza riferimento particolare a nessuna di queste trattazioni con l'unico breve accenno alla seguente legge termodinamica: "I flussi diffusivi si possono ottenere dalla combinazione lineare dei gradienti delle grandezze specifiche, associate alle primitive, dello stesso ordine tensoriale". Trascurando gli effetti incrociati, ovvero la dipendenza di un flusso diffusivo di una grandezza da un altro, tali relazioni, dette anche equazioni costitutive del mezzo sono così esprimibili

$$J_{\underline{v}} = -\rho v (\underline{\nabla} \underline{v} + \underline{\nabla}^T \underline{v}) \quad (1.13)$$

$$J_{Y_i} = -\rho D_{im} (\underline{\nabla} Y_i) \quad (1.14)$$

$$J_{h^s} = -\rho \alpha (\underline{\nabla} h^s) \quad (1.15)$$

v , D_{im} , e α sono rispettivamente la diffusività cinematica, di massa e termica; hanno le dimensioni di una lunghezza al quadrato per unità di tempo, sono approssimativamente uguali tra di loro e valgono circa $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ per i gas bimolecolari e relativamente poco densi (come l'aria a temperatura e pressione atmosferica).

Pertanto i numeri di Prandtl, Schmidt e Lewis (rapporti di coppie di diffusività) sono all'incirca unitari. La diffusività cinematica e termica di mezzi multicomponenti gassosi sono bene approssimate da formule basate su medie pesate del tipo

$$v = (\sum m_i^{1/2} X_i v_i) / (\sum m_i^{1/2} X_i) \quad (1.16)$$

$$\alpha = (\sum m_i^{1/3} X_i \alpha_i) / (\sum m_i^{1/3} X_i) \quad (1.17)$$

Al contrario la diffusività di massa di un'unica specie i -ma in una miscela di diverse specie gassose dipende in modo più complesso da effetti legati alle singole specie. In particolare l'ipotesi prima citata di indipendenza del flusso da effetti incrociati risulta anche essa non valida per ragioni di coerenza interna all'insieme di ipotesi fin qui fatte. Comunque quando i coefficienti di diffusione binaria $D_{i,j}$ hanno lo stesso ordine di grandezza, risulta abbastanza realistica la seguente formula basata sulla media armonica pesata sulle frazioni molari delle singole specie

$$\frac{1}{D_{i,m}} = \sum (X_i / D_{i,j}) \quad (1.18)$$

Produzione di specie chimiche

La produzione $\dot{\rho}_i$ è esprimibile in termini di concentrazioni molari come risulta dalla prima eguaglianza dell'equazione seguente

$$\dot{\rho}_i = m_i \dot{C}_i = m_i \sum_j^r \nu_{i,j} \dot{\omega}_j \quad (1.19)$$

dove $\nu_{i,j}$ è la differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti ($\nu_{i,j}''$) e dei reagenti ($\nu_{i,j}'$) relativa alla specie i-ma associata alla reazione j-ma ed $\dot{\omega}_j$ è la velocità di reazione relativa alla reazione j-ma .

Generalmente la velocità di reazione può essere legata alla concentrazione dei reagenti tramite la seguente relazione fenomenologica

$$\dot{\omega}_j = k_j \prod_k^s C_k^{\nu_{j,k}'} \quad (1.20)$$

reagenti tramite la seguente relazione fenomenologica

Infine k_j detta costante specifica della velocità di reazione, è generalmente espressa in termini di legge del tipo Arrhenius, come

$$k_j = A_j e^{(-E_j/RT)} \quad (1.21)$$

Le costanti cinetiche sono generalmente note per molte reazioni elementari di interesse nei processi di combustione. In particolare i fattori pre-esponenziali e le energie di attivazione sono note con buona approssimazione per le reazioni bimolecolari su cui si svolge gran parte del percorso cinetico relativo all'ossidazione rispetto alle reazioni uni e termolecolari a cui sono associate le reazioni di piroscissione e di ricombinazione.

Testi consigliati

- Theory of Laminar Flames*, J.D. Buckmaster e G.S. Ludford, Cambridge University Press, 1982
Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems, D.E. Rosner, Butterworths, Boston, 1986
Transport Phenomena, R.B. Bird, W.E. Stewart e C. Lightfoot, John Wiley, N.Y., 1960
Fundamental Mechanics of Fluids, I.G. Currie, McGraw-Hill, N.Y., 1974
Turbulent Combustion Modeling, Tarek Echekki, E Mastorakos. Springer, 2010