

Lezioni di Combustione

PARTE I

Introduzione

SEZIONE 1

INTRODUZIONE

Lezioni di Combustione – Parte I

ISBN 9788888104201

ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

P. Tecchio, 80, 80125 Napoli

Napoli, 27 Gennaio 2017

The Italian Section of The Combustion Institute

www.combustion-institute.it

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

All rights reserved. Parts of this paper may be reproduced with the permission of the author(s) and quoting the source.

Cap. 1 Lezione 1. Introduzione allo studio della combustione

Antonio Cavaliere. DICMaPI Università degli Studi di Napoli Federico II

Definizione di "combustione"

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

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

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

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

Essa è inoltre semplificativa perché generalmente la combustione coinvolge molti altri processi che non sono direttamente riconducibili alla definizione data. Anzi, a volte alcuni di questi controllano l'evoluzione dell'intero processo.

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

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

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

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

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

ISBN 9788888104201

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

Aspetti energetici

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

Accade che, in gran parte dei paesi industrializzati, questi settori siano coperti quasi esclusivamente da energia proveniente dalla combustione dei combustibili fossili. Ad esempio nel comparto industriale, oltre ad energia elettrica, si consumano rispettivamente a) combustibile solido nell'industria metallurgica b) combustibile gassoso nell'industria del vetro c) combustibile liquido in gran parte dei forni.

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

Infine, nel settore del trasporto, le utenze non elettriche sono esclusivamente alimentate da combustibili fossili e nella maggior parte dei casi da combustibili liquidi, per le sue caratteristiche di facile stivabilità. A parte l'attività velistica e qualche applicazione spaziale è difficile fare degli esempi in cui altri tipi di energia vengano impiegati in questo settore (sempre al netto dell'energia elettrica).

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

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

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

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

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

E' infine ovvio che sia di primaria importanza il risparmio energetico inteso sia come riduzione del consumo dell'energia sotto la sua forma finale sia come incremento dell'efficienza di conversione da

energia primaria a quella finale. In questo ambito va ben sottolineato che l'efficienza di un processo di combustione è soddisfacente solo per valori superiori a 0.999.

Aspetti ambientali

Inquinamento

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

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

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

La maggior parte degli esempi qui riportati fanno riferimento ai combustibili fossili perché di fatto è questo il combustibile più impiegato sulla terra. E' ovvio quindi che particolare attenzione debba essere rivolta al prodotto della combustione più importante per questo tipo di combustibile: l'anidride carbonica. L'effetto dell'immissione massiccia di anidride carbonica nell'atmosfera terrestre sugli equilibri climatici planetari, denominato effetto serra, è al centro dell'attenzione scientifica e dell'opinione pubblica. E' ovvio, d'altra parte, che non è possibile ridurre in nessun modo la sua formazione se è vero, come è vero, che il carbonio è presente in tutti i combustibili di origine fossile. In altre parole la formazione di anidride carbonica è quasi il fine pratico della combustione dei combustibili organici nel suo complesso. Pertanto sembra un non senso cercare di ridurre la formazione se non diminuendo il consumo di combustibile migliorando tutti i rendimenti e tra questi anche quelli di combustione. Ancora in altre parole, la scelta di impiego o meno dell'energia primaria di tipo fossile non dipende dall'avanzamento delle conoscenze nel campo della combustione sulla formazione di anidride carbonica, ma da considerazioni chimico-fisiche che riguardano l'evoluzione dell'atmosfera terrestre da una parte e la produzione di combustibili organici

che presentino un saldo positivo sull'evoluzione dell'anidride carbonica nel suo complesso. Ciò può essere fatto, ad esempio, producendo combustibili sintetici da fonti primarie diverse da quelle fossili o combustibili derivati da biomasse. Va ricordato, ancora, che sono disponibili ed in corso di verifica alcune tecnologie che permettono la separazione e/o il sequestro dell'anidride carbonica, che, a loro volta, permettono di prolungare l'uso di combustibili fossili e che sono, comunque, sempre basati su scarichi ad alto livello di conversione senza l'inclusione di specie diverse da quelle maggioritarie.

Infine è opportuno sottolineare che lo studio e la ricerca nel campo della combustione possono essere di grandissimo aiuto anche nell'abbattimento degli inquinanti, citati prima, ma in sistemi di post-combustione attraverso la scelta oculata dell'indirizzamento del processo di combustione verso un tipo di inquinante invece che di un altro. E' questo, ad esempio, il caso dell'ottimizzazione del processo, affinché si formi più (o meno) anidride solforosa al posto di anidride solforica a seconda che si desideri (o non si desideri) estrarre la condensa acida, favorita dalla presenza di anidride solforica.

Sicurezza

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

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

Distruzioni di materiali

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

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

Alle specie sin qui citate bisogna ancora aggiungere tutte le specie gassose ottenute dalla trasformazione chimico fisica delle specie inorganiche presenti nel rifiuto.

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

Aspetti connessi alla produzione di materiali

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

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

Esempi di materiali ottenuti con tali processi di combustione sono una vasta gamma di nitruri, carburi, boruri, siliciuri, carbocuprati ed in generale di composti intermetallici e ceramiche superconduttrici. Esempi di applicazioni semiindustriali sono registrate nel campo non solo della sintesi dei materiali, ma anche della loro sinterizzazione, saldatura, ricoprimento in lamina sottile e compattazione.

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

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

Complessità dei processi di combustione

E' difficile trovare processi in cui siano contemporaneamente coinvolti un numero così alto di singoli sottoprocessi, controllati, a loro volta, da tanti fattori chimico fisici come nel caso della combustione. In molti sistemi di combustione di rilevante interesse tecnologico si tratta di processi associati all'evoluzione di un mezzo plurifase in condizioni turbolente e reattive. Ad esempio una semplice fiamma alimentata ad olio combustibile prevede l'atomizzazione, la dispersione e la vaporizzazione di una fase liquida, seguita da uno stadio di mescolamento e miscelamento turbolento di una singola fase gassosa multicomponente a cui si accompagnano una rete di migliaia di reazioni elementari in serie, in parallelo e a catena ramificata. Molti di questi sottoprocessi sono a loro volta di difficile

caratterizzazione qualitativa o quantitativa perché sono a loro volta complessi. E' il caso dei flussi turbolenti o dell'evoluzione cinetica chimica delle specie reattive.

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

I modelli che risultano più esplicativi di questi sistemi sono o i più semplici o i più dettagliati. Infatti i primi sono suscettibili di una trattazione analitica in cui gli aspetti chimici e fisici possono essere seguiti sequenzialmente e forniscono una serie di informazioni memorizzabili in un quadro logico e compatto dei principali fattori controllanti il singolo sottoprocesso.

I secondi, invece, possono fornire una simulazione diretta di questi sottoprocessi (comunque sempre abbastanza complessi) per generare a loro volta una schematizzazione concettuale o analitica che possa aiutare a comporre i tasselli (sottomodelli) di modelli più complessi.

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

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.

È 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, oltretutto 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