

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”



**INFLUENZA DELLE MODALITÀ DI  
ALIMENTAZIONE E DEL TIPO DI  
COMBUSTIBILE SULLA SOSTENIBILITÀ  
DELLA COMBUSTIONE MILD**

Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica

Relatori:

**Marco DERUDI**

Candidato:

**Davide Amicabile Matr. 739674**

**Anno Accademico 2011-2012**



---

# Indice

<b>Sommario</b>	<b>I</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 Stato dell'arte</b>	<b>3</b>
1.1 Introduzione	3
1.2 Produzione degli ossidi di azoto nei processi di combustione	4
1.3 Tecnologie di abbattimento degli ossidi di azoto	8
1.4 Caratteristiche della combustione senza fiamma	10
1.4.1 Applicazioni tecnologiche	18
1.4.1.1 Bruciatori recuperativi	18
1.4.1.2 Bruciatori rigenerativi	20
1.4.1.3 Generatori di vapore	22
1.4.1.4 Ossidazione termica	22
1.4.1.5 Combustibili liquidi	23
1.5 Atomizzazione: definizione e principi generali	26
1.5.1 Break-up primario	27
1.5.2 Break-up secondario	31
1.5.3 Parametri caratteristici di uno spray	36
1.5.3.1 Distribuzione delle dimensioni delle gocce	36
1.5.3.2 Penetrazione del getto	37
1.5.3.3 Angolo di diffusione	38
1.5.4 Sistemi utilizzati per l'atomizzazione dei combustibili liquidi	39
<b>Capitolo 2 Materiali e metodi</b>	<b>43</b>
2.1 Descrizione dell'impianto	43
2.1.1 Reattore	43
2.1.2 Forno di mantenimento	49
2.2 Sistema di analisi dei gas	50
2.3 Sistema di immissione del combustibile liquido	50
2.4 Mappa di funzionamento	53
2.5 Procedure sperimentali	54
2.5.1 Avviamento del bruciatore	55

---

2.5.2 Iniezione di combustibili liquidi	58
2.6 Combustibili surrogati	59
2.6.1 Formulazione di un combustibile surrogato	61
2.6.2 Combustibili surrogati utilizzati	63
2.7 Identificazione dei limiti di funzionamento <i>mild clean</i>	64
2.7.1 Spegnimento per raffreddamento semplice	65
2.7.2 Spegnimento per controiluzione	65
2.7.3 Limite superiore di temperatura	66
2.8 Rilevazione dei profili di temperatura	67
<b>Capitolo 3 Risultati e discussione</b>	<b>69</b>
3.1 Stato di transizione generato dalla variazione del punto di immissione del combustibile	69
3.1.1 Prove preliminari	69
3.1.2 Transizione con combustibili gassosi e liquidi	71
3.2 Combustibili liquidi surrogati	74
3.2.1 Formulazione del combustibile liquido surrogato	74
3.2.2 Aggiunta di composti aromatici alla miscela	76
3.2.3 Aggiunta di composti azotati alla miscela	78
3.3 Profili di temperatura in camera di combustione	84
3.3.1 Rilevazione del profilo di temperatura medio	84
3.3.2 Combustibili gassosi	86
3.3.3 Combustibili liquidi	89
3.3.4 Confronto finale	91
<b>Conclusioni</b>	<b>93</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>95</b>
<b>Appendici</b>	<b>99</b>
A Definizione del grado di ricircolo KV	99
B Formule correttive per le concentrazioni di NO, CO e SO <sub>2</sub>	104
<i>Ringraziamenti</i>	106

---

# *Influenza delle modalità di alimentazione e del tipo di combustibile sulla sostenibilità della combustione mild*

*Amicabile Davide*

**Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”**  
*Politecnico di Milano*

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di svolgere un'indagine sperimentale, impiegando un bruciatore *mild* in scala di laboratorio, riguardo l'applicabilità, e la definizione delle condizioni operative necessarie, per la combustione senza fiamma di combustibili allo stato liquido e gassoso.

Le prove condotte sono state volte a ricercare gli effetti della composizione del combustibile e dell'entità del ricircolo dei gas combusti (Kv) in camera sui profili di temperatura e sui prodotti di reazione, per verificare l'applicabilità della tecnologia *mild* su combustibili liquidi puri e surrogati.

Nelle tesi precedenti sono stati testati dapprima composti puri per valutare che l'impianto fosse utilizzabile con combustibili liquidi nonché la possibilità di giungere a condizioni stabili all'interno dello stesso; successivamente si sono studiate miscele idrocarburiche a basso peso molecolare al fine di osservare la variazione della composizione nelle emissioni in funzione dell'aggiunta di determinate specie.

Le prove eseguite in questo lavoro di tesi sono divisibili in tre campagne di prove. La prima parte di prove preliminari è stata rivolta allo studio delle condizioni presenti nella camera di reazione durante il regime di transizione, dovuto al passaggio dall'alimentazione iniziale di una corrente di combustibile gassoso dall'ugello localizzato sul fondo della camera di combustione all'alimentazione finale di un combustibile gassoso o liquido da un atomizzatore posto trasversalmente alla camera.

La seconda parte di prove è stata rivolta allo studio delle emissioni di combustibili liquidi surrogati, a cui sono stati aggiunti composti aromatici (benzene e xilene) o azotati (anilina e piridina) per studiare la loro influenza sui meccanismi di formazione di ossidi di azoto noti come prompt  $NO_x$  e *fuel*  $NO_x$ .

La terza e ultima parte di prove è stata invece dedicata alla rilevazione dei profili termici in camera per combustibili gassosi e liquidi, puri o in miscela. Ciò è stato possibile grazie ad una modifica all'impianto che ha permesso di muovere all'interno della camera di reazione con notevole precisione le tre termocouple posizionate in testa al reattore.

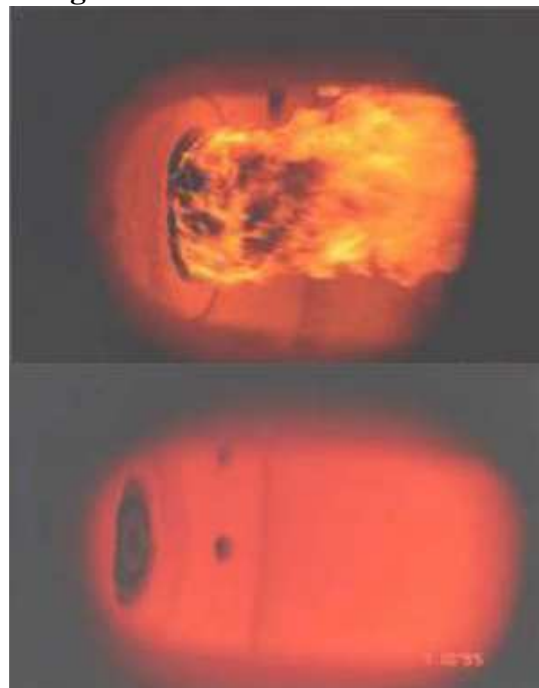
## **1. Introduzione**

Gli obiettivi principali nel campo della ricerca sulla combustione sono lo sviluppo di sistemi di combustione ad elevata efficienza e la minimizzazione delle emissioni inquinanti. L'incremento delle prestazioni energetiche dei bruciatori viene generalmente ottenuto con sistemi rigenerativi, che permettono di recuperare l'energia contenuta nei gas esausti realizzando un preriscaldamento dell'aria comburente [1]. Tuttavia, ciò determina un innalzamento delle temperature massime

in camera di combustione con conseguenze non trascurabili sulle emissioni inquinanti del processo, in particolare sulla formazione di ossidi di azoto ( $NO_x$ ) attraverso un meccanismo di formazione di tipo termico [2]. Altre possibili vie di produzione di  $NO_x$  sono i meccanismi prompt, *fuel*  $NO_x$ , il metodo che procede attraverso la formazione di  $N_2O$  [2] [3] ed infine il meccanismo via radicali NNH [4]. Per abbattere le emissioni di  $NO_x$  nei processi di

combustione tradizionale si utilizzano diverse tecniche, classificate come tecniche primarie e secondarie. Le tecniche primarie sono quelle che, controllando direttamente alcuni parametri operativi del processo di combustione, non permettono oppure riducono la formazione di inquinanti. Alcuni esempi di tecniche primarie sono i metodi di air staging, fuel staging e reburning. Le tecniche secondarie invece controllano la postcombustione, rimuovendo gli inquinanti presenti nei fumi di combustione. SCR (Selective Catalytic Reduction) e SNCR (Selective Non Catalytic Reduction) sono due esempi di tecniche secondarie volte all'abbattimento delle emissioni di  $\text{NO}_x$ . Studi recenti[5] hanno evidenziato che una significativa ricircolazione dei gas esausti nella zona di combustione risulta molto efficace nella riduzione della produzione di  $\text{NO}_x$ . La tecnologia mild si basa sul ricircolo interno dei gas esausti nella zona di combustione, che associato ad un elevato preriscaldamento dei reagenti, permette di modificare profondamente la struttura tipica della fiamma, determinando il raggiungimento di uno stato di reattività diffusa ed estesa all'intero volume della camera di combustione. Questo comporta una riduzione di concentrazione dei reagenti nella zona di reazione per effetto del miscelamento con i gas esausti, in particolare la concentrazione di ossigeno risulta molto più bassa rispetto al valore atmosferico. L'innalzamento di temperatura del fluido conseguente alle reazioni di ossidazione è, di conseguenza, limitato a poche centinaia di gradi Kelvin. La diminuzione dei gradienti di temperatura nel sistema permette di ridurre drasticamente le emissioni di ossidi di azoto, anche con temperature di preriscaldamento dell'aria superiori a 800-900°C [6]. Questa modalità di combustione è generalmente indicata come combustione senza fiamma, *mild combustion* [7] [8] o *flameless* [6], essendo caratterizzata dalla sostanziale assenza di

un fronte di fiamma definito come visibile in **Figura 1**.



**Figura 1:** bruciatore operante in modalità flame (sopra) e mild (sotto) per un combustibile avio.

Diversi studi sono stati effettuati riguardo l'applicabilità di tale tecnologia a combustibili gassosi, i.e. metano, etano [9], nonché a miscele di idrocarburi gassosi e idrogeno [10]. A tale riguardo sono stati sviluppati bruciatori *flameless* impiegati nell'industria metallurgica e del vetro e, più recentemente, in sistemi che lavorano a temperature più basse (i.e. generatori di vapore) [11]. Per quanto riguarda invece la combustione *mild* di idrocarburi liquidi [12] [13] [14] e solidi [14] [15], la ricerca è ancora a livello di studio sperimentale. Di particolare interesse risulta lo studio della sostenibilità della combustione *mild* utilizzando in alimentazione dei combustibili di reale interesse pratico, come tagli idrocarburi di derivazione petrolifera. A causa della notevole complessità ed eterogeneità di questi ultimi, nel corrente lavoro di tesi si è principalmente studiato il comportamento di combustibili surrogati, ossia miscele standardizzate di composti idrocarburi puri appartenenti a tre classi: alcani lineari e ramificati, cicloalcani e

aromatici. I vantaggi dell'utilizzo di combustibili surrogati sono di avere composizione semplice e nota, che riproduce le principali proprietà chimico-fisiche di un combustibile reale, e la possibilità dello sviluppo di schemi cinetici rappresentanti il sistema significativamente più snelli. La semplicità realizzativa e la composizione ben definita del combustibile costituiscono inoltre un notevole vantaggio in fase di progettazione e sviluppo di motori a combustione interna e turbine aeronautiche.

La prima parte di prove in questo lavoro di tesi sono state hanno avuto come scopo la determinazione delle condizioni in camera di reazione durante la transizione in cui il metano alimentato dall'ugello posto sul fondo della camera, usato inizialmente per avviare il bruciatore, viene progressivamente sostituito da un combustibile liquido o gassoso alimentato dall'atomizzatore posto trasversalmente rispetto alla camera di reazione. I combustibili alimentati dall'atomizzatore in queste prove sono metano, GPL e n-ottano.

La seconda parte di prove ha avuto come obiettivo lo studio dei meccanismi prompt  $\text{NO}_x$  e fuel  $\text{NO}_x$  tramite l'aggiunta di composti aromatici (benzene e xilene) e azotati (anilina e piridina) ad un combustibile liquido surrogato.

Lo scopo dell'ultima parte di questo lavoro di tesi è stato la caratterizzazione dei profili termici all'interno della camera di reazione utilizzando diversi combustibili, gassosi o liquidi, puri o in miscela, in condizioni *mild* a diversi valori del grado di ricircolo o addirittura in modalità *flame*.

## 2. Materiali e metodi

Le prove sperimentali sono state condotte impiegando un bruciatore *mild* in scala di laboratorio progettato presso il dipartimento CMIC del Politecnico di Milano [9]. L'attuale configurazione dell'impianto è riportata in **figura 2**.

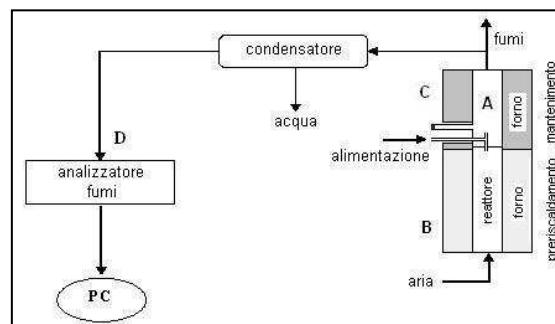


Figura 2: schema dell'impianto di laboratorio.

Nello schema generale dell'impianto si notano il reattore *mild* (A), il forno elettrico della sezione di preriscaldamento (B) e di mantenimento (C), e l'apparato per l'analisi in continuo dei fumi di combustione (D), costituito da un condensatore per la separazione dell'acqua e da un analizzatore portatile di gas che rileva le concentrazioni di  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  in uscita dal bruciatore. Altri elementi importanti presenti nell'impianto sono: un atomizzatore per alimentare combustibile liquido all'interno del reattore, una pompa peristaltica che consente di regolare la portata di liquido immessa e un bagno termostatico per il raffreddamento del sistema di alimentazione del liquido.

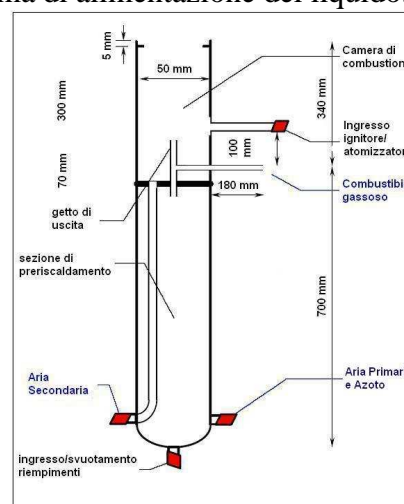


Figura 3: reattore *mild*. Disegno non in scala con quote di progetto.

Il bruciatore di laboratorio, illustrato in **figura 3** unitamente alle dimensioni di progetto, è di tipo tubolare in quarzo, materiale che presenta scarsa attività

catalitica nei confronti delle reazioni di combustione. Il reattore è suddiviso in una zona inferiore di preriscaldamento dell'aria di combustione e in una zona superiore che costituisce la camera di reazione. Sul fondo di questa è collocato l'ugello del bruciatore, costituito da un tubo capillare in quarzo di piccolo diametro su cui è innestato perpendicolarmente il condotto di adduzione del combustibile gassoso.

All'interno dell'ugello la combustione non ha inizio a causa del diametro ridotto del condotto e dell'esiguo tempo di residenza. La miscelazione avviene principalmente nella camera di reazione all'interno del getto che si origina dall'ugello stesso. Tale getto determina, per effetto aerodinamico, il richiamo di una parte dei gas combusti, che va così a diluire l'aria di combustione. Inoltre, l'effetto di un'ulteriore diluizione per ricircolo esterno dei gas combusti può essere simulato attraverso l'eventuale aggiunta di azoto all'aria di combustione. Il riscaldamento della miscela aria-azoto, industrialmente realizzato recuperando calore dai fumi caldi di combustione, avviene nella sezione di preriscaldamento grazie ad un forno elettrico tubolare, in grado di scaldare la corrente fino a temperature nominali di 1500°C. Al fine di migliorare l'efficienza di riscaldamento, questa zona è riempita con *pellets* di quarzo lunghi circa 10 mm e con diametro di circa 5 mm. I gas che attraversano questa prima parte del reattore sono interessati da un forte preriscaldamento e si immettono nella zona reattiva attraverso l'ugello: questi gas sono definiti come aria e azoto primari. Il combustibile gassoso si miscela ai gas primari direttamente nell'ugello, a valle della sezione di preriscaldamento. L'elevata velocità del getto uscente dal capillare non permette di avviare il bruciatore direttamente, nemmeno in modalità di combustione tradizionale, in quanto la fiamma non riuscirebbe ad ancorarsi in modo stabile all'ugello. Per ovviare a questo

inconveniente, all'interno della camera di reazione viene introdotta, attraverso un tubo di quarzo interno alla sezione di preriscaldamento, una corrente di aria ausiliaria definita secondaria, il cui scopo è quello di consentire, inizialmente, lo sviluppo di una fiamma stabile di tipo diffusivo necessaria a riscaldare la camera di combustione fino ad una temperatura sufficientemente elevata tale da permettere la reazione di combustione anche in assenza di un innesco. Questa corrente, che subisce un innalzamento termico inferiore rispetto all'aria primaria a causa del ridotto tempo di residenza nella sezione di preriscaldamento, viene utilizzata in fase di accensione durante il graduale passaggio alla modalità *mild* e quando, in fase di sperimentazione, occorre simulare un ricircolo inferiore nella zona di reazione. Durante la transizione dalla modalità di combustione tradizionale a quella senza fiamma, infatti, il flusso di aria secondaria viene gradualmente ridotto, ma la quantità d'aria totale è mantenuta costante attraverso il simultaneo aumento del flusso di aria primaria. La fiamma diffusiva è innescata attraverso un dispositivo a resistenza elettrica introdotto in camera di combustione attraverso un apposito condotto. Tale ingresso, visibile in **figura 4**, è lo stesso che verrà poi utilizzato per l'inserimento del sistema di alimentazione del combustibile liquido.

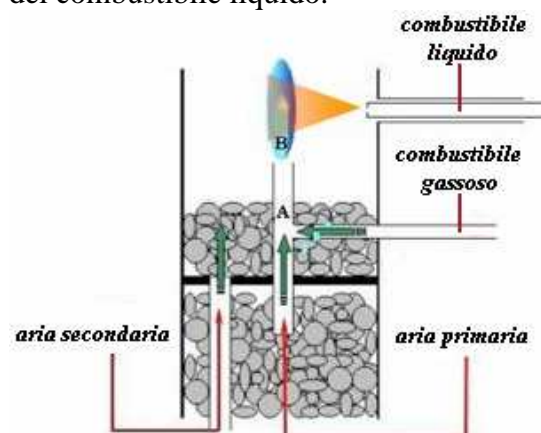


Figura 4: posizione relativa del sistema di atomizzazione del combustibile liquido rispetto all'ugello del bruciatore.



L'esigenza dell'utilizzo di combustibili liquidi ha comportato la necessità di progettare un sistema di alimentazione esterno del combustibile liquido stesso che tuttavia non consente di avviare il bruciatore direttamente. La procedura di avviamento prevede pertanto una fase di accensione del reattore in modalità di combustione tradizionale, con l'ausilio di gas metano. Una volta ottenuta in camera una temperatura media superiore alla temperatura di autoignizione, si procede alla transizione al regime di combustione senza fiamma attraverso l'aumento del grado di ricircolo  $K_V$ , definito come segue:

$$K_V = \frac{R - \frac{M_{a2}}{M_{a1}}}{1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}} + \frac{\left(\frac{M_i}{M_{a1}}\right) * (1 + R)}{\left(1 + \frac{M_f}{M_{a1}}\right) * \left(1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}\right)}$$

dove  $M_{a1}$  e  $M_{a2}$  sono rispettivamente la portata di aria primaria e secondaria,  $M_f$  è la portata di combustibile,  $M_i$  la portata di inerte (azoto) alimentata ed  $R$  il massimo fattore di ricircolo dei gas imposto dal getto, assunto pari a 5 [9] [10].

L'aumento del grado di ricircolo si ottiene praticamente attraverso il progressivo aumento della portata di combustibile e aria all'ugello e, contemporaneamente, riducendo la portata di aria secondaria.

Solo una volta raggiunte delle condizioni di funzionamento *mild* stabili a un valore di  $K_V$  di circa 7, si effettua un graduale passaggio dalla condizione in cui viene alimentato solo il combustibile gassoso a quella in cui si utilizza esclusivamente il combustibile liquido.

Il passaggio dalla modalità di combustione classica a quella *mild* non può essere ottenuto a meno che ogni punto della camera non abbia raggiunto una temperatura tale da garantire l'autoignizione del combustibile. Per questo motivo è necessario limitare le perdite di calore del reattore, sia dalle sue pareti, sia nel tratto capillare che collega la zona di preriscaldamento a quella di reazione. La significativa riduzione delle

perdite di calore è ottenuta grazie ad un secondo forno, chiamato forno di mantenimento, la cui collocazione è visibile in **figura 5** (punto 2), che riporta la configurazione attuale dell'intero impianto di combustione *mild*.

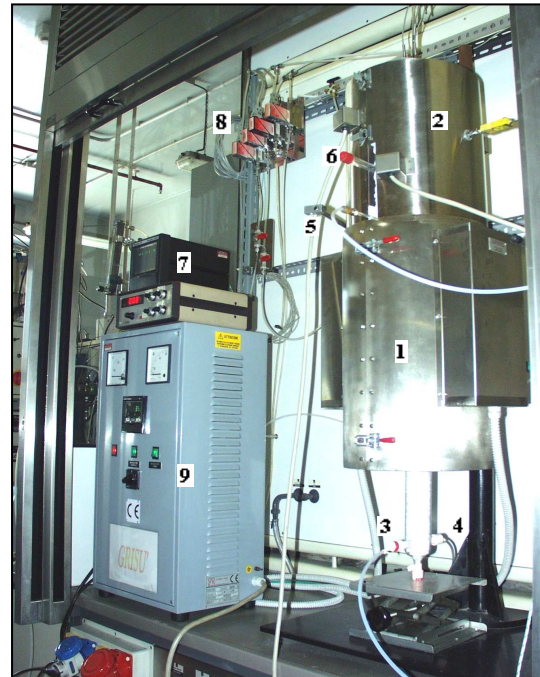


Figura 5: visione d'insieme dell'impianto *mild* di laboratorio. Nella parte destra sono riconoscibili il forno di preriscaldamento (1) e di mantenimento (2), gli ingressi di aria primaria e azoto (3) e dell'aria secondaria (4), il capillare orizzontale di adduzione del combustibile (5) e il canale di introduzione del dispositivo a resistenza elettrica e dell'atomizzatore del combustibile liquido (6). Nella parte sinistra si notano il display di lettura delle temperature rilevate dalle termocouple (7), i flussimetri di massa che regolano le portate su tutte le linee dell'impianto (8) ed il controllore del forno di preriscaldamento (9).

Poiché la funzione di tale forno è quella di limitare le perdite di calore, la sua temperatura operativa è sempre mantenuta ad un livello inferiore rispetto a quella misurata in camera di combustione.

Il mantello di refrattario attorno al bruciatore presenta, nella parte inferiore, una finestra che accoglie il capillare di adduzione del combustibile e il tubo di inserimento del dispositivo di atomizzazione del combustibile liquido. Si è reso necessario utilizzare un atomizzatore per l'iniezione del combustibile liquido per eliminare problemi di pirolisi che si avrebbero inserendo il liquido direttamente

nell'ugello del bruciatore, a causa delle elevate temperature raggiunte al suo interno. Per ovviare al problema è stato quindi progettato [16] un sistema di alimentazione, operante esternamente all'impianto, costituito da un atomizzatore assimilabile a quelli di tipo plain-jet airblast che inietta il combustibile liquido in camera sottoforma di spray.

Il corpo dell'atomizzatore è realizzato con due tubi concentrici in acciaio inox: quello esterno del diametro di 1/8" e quello interno del diametro di 1/16". Nell'intercapedine interna è fatto passare un flusso di azoto, pari a circa 2 Nl/min, necessario alla formazione dello spray, mentre il flusso di combustibile liquido attraversa il condotto centrale, di diametro inferiore, con una portata massima di circa 0,8 ml/min, raggiunta in fase di alimentazione totalmente liquida. Tale portata è garantita da una pompa peristaltica che consente un'erogazione del liquido sufficientemente costante e uniforme nel tempo.

Il corpo dell'atomizzatore è incamiciato da altri due tubi, uno concentrico all'altro, del diametro di 1/4" e 3/8" rispettivamente. Entro l'intercapedine così ricavata è fatta fluire una portata d'acqua a 60°C al fine di mantenere nell'atomizzatore una temperatura inferiore alla temperatura di pirolisi dell'idrocarburo liquido, ma al contempo, una temperatura adeguata a mantenere una viscosità del liquido che permetta la formazione di uno spray sufficientemente fine ed uniforme.

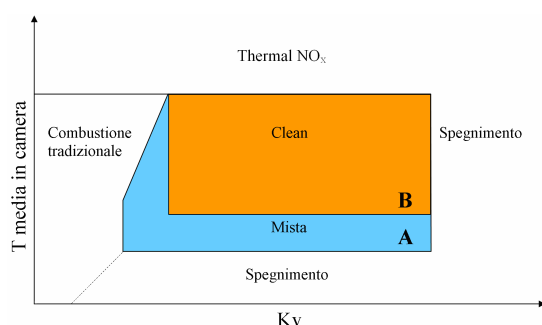


Figura 6: schema del dispositivo di atomizzazione del combustibile liquido. Si notano il flusso dell'acqua di raffreddamento (in azzurro), il flusso di azoto (in grigio) e il flusso di combustibile liquido (in arancione). Sono inoltre riportate le dimensioni caratteristiche del dispositivo.

In **figura 6** è riportato lo schema costruttivo dell'atomizzatore: oltre alle dimensioni sono indicate le direzioni dei flussi di acqua refrigerante, azoto e combustibile liquido. Il dispositivo di alimentazione del combustibile liquido è stato sistemato nel condotto precedentemente utilizzato per l'inserimento dell'ignitore (**figura 5**). In tale posizione si colloca in prossimità della parete della camera di reazione e ad una distanza di 60 mm dalla sommità dell'ugello, in prossimità della zona di massimo ricircolo aerodinamico interno. I gas esausti vengono prelevati in camera di combustione da una sonda in quarzo, posta a 5 cm dalla testa del reattore, e sono convogliati ad un analizzatore di gas portatile (HORIBA PG-250) in grado di monitorare in continuo le concentrazioni di ossigeno, ossidi di azoto, monossido di carbonio e anidride carbonica. A monte di questo dispositivo si trova un condensatore a ricadere per rimuovere l'acqua dai fumi di combustione, poiché quest'ultima disturba i sensori di misurazione. Sulla testa del reattore sono inoltre collocate tre termocoppie: due di tipo N (Ni-14,2% Cr-1,4% Si / Ni-4,4% Si-0,1% Mg) e una di tipo B (Pt-30% Rh / Pt-6% Rh), resistenti rispettivamente fino a 1300°C e 1600°C, per la rilevazione della temperatura all'interno della camera di combustione. La misurazione delle temperature all'interno del reattore, a varie altezze, è fondamentale per osservare i profili termici, caratteristica che differenzia la combustione *mild* da quella tradizionale. Si è fatto uso di questi rilevatori secondo due modalità: la prima consiste nel muovere le termocoppie fino alla massima profondità raggiungibile a un determinato Kv, per ottenere dei profili di temperatura all'interno del bruciatore al fine di valutare la reattività del combustibile in funzione della composizione; la seconda modalità di prova consiste nel mantenimento delle termocoppie a profondità prefissate (5, 14,5 e 22cm) variando il Kv in modo da rilevare la temperatura media in camera;

questa configurazione si è resa utile nelle prove per definire i limiti di stabilità del regime *mild clean* di diversi combustibili liquidi. Per mappa di funzionamento, o zona di funzionamento *mild clean*, si intende la zona B del diagramma presentato in **figura 7**, definita dalle coppie di valori temperatura media in camera–grado di ricircolo ( $K_V$ ), per le quali sono rispettate, oltre alla presenza di un ridotto gradiente termico nella fornace, le seguenti condizioni di concentrazione imposte sui fumi disidratati in uscita dal bruciatore:

- $\text{NO} < 30 \text{ ppm}$ ;
- $\text{CO} < 50 \text{ ppm}$ ;



**Figura 7:** struttura di una tipica mappa di funzionamento. Si distinguono 4 regioni principali: zona di combustione tradizionale; zona mista (A); zona di funzionamento *mild clean* (B) e zona di non combustione (spegnimento).

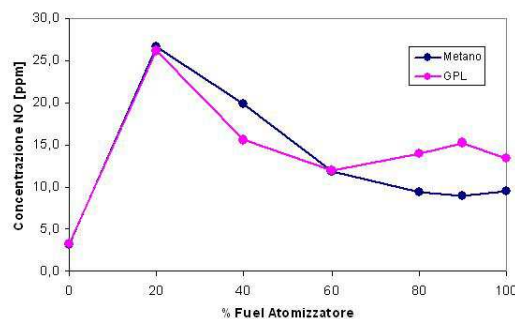
Il limite inferiore di tale regione è indagato attraverso prove di spegnimento per raffreddamento durante le quali, a grado di ricircolo costante, si abbassano progressivamente la temperatura di preriscaldamento dell'aria e la temperatura del forno di mantenimento sino ad avere concentrazioni di CO nei fumi in uscita maggiori di 50 ppm.

Le prove che consentono di definire l'uscita dalla regione di funzionamento *mild clean* per il non rispetto della condizione imposta sulla specie NOx sono di due tipi: la prima prevede la progressiva riduzione del grado di ricircolo a temperatura media circa costante, corrispondente ad una sempre minore diluizione del sistema e quindi formazione di forti gradienti termici e maggiore concentrazione di ossigeno

nella zona reattiva, che favoriscono la formazione di ossidi di azoto; nella seconda si innalzano le temperature medie in camera a  $K_V$  costante, attraverso l'incremento della potenza termica immessa in alimentazione e l'incremento del preriscaldamento dell'aria, con conseguente crescita della formazione di *thermal-NOx*.

### 3. Risultati e discussione

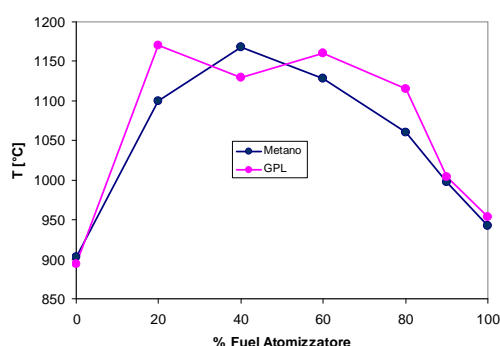
La prima parte del lavoro di sperimentazione è stato rivolto allo studio della transizione in camera di combustione dovuta alla variazione della posizione di immissione del combustibile, passando dall'ugello localizzato nella parte inferiore della camera all'atomizzatore posto sulla parete laterale. Il combustibile alimentato inizialmente dall'ugello è il metano utilizzato per avviare il bruciatore in modalità *flame*. Prima di iniziare la transizione è necessario raggiungere in camera le condizioni di combustione *mild*, con un valore di  $K_V$  stabile pari a 7. Durante la transizione, inoltre, il grado di ricircolo e la potenza termica apportata dal combustibile utilizzato sono mantenute costanti in modo da poter confrontare le emissioni di NO e le temperature rilevate in camera.



**Figura 8:** andamento delle emissioni di NO durante la transizione effettuata a  $K_V=7$  e con una potenza pari a 0.3 kW mantenuta costante.

Una prima serie di prove preliminari è stata eseguita alimentando

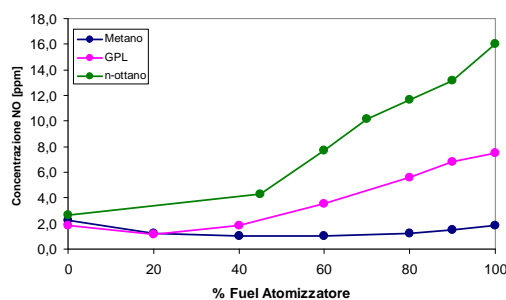
dall'atomizzatore metano e GPL senza l'ausilio dell'azoto, indispensabile nel caso sia necessario alimentare un combustibile liquido. Nel grafico illustrato nella **figura 8** si può osservare l'andamento delle emissioni di NO durante la transizione. Si noti il repentino aumento delle emissioni di NO a basse percentuali di combustibile alimentato all'atomizzatore. Questo comportamento può essere spiegato grazie al grafico illustrato nella **figura 9**, che riporta l'andamento della temperatura rilevata in testa alla camera di combustione.



**Figura 9:** andamento della temperatura di testa del reattore durante la transizione effettuata a  $Kv=7$  e con una potenza pari a 0.3 kW mantenuta costante.

Il picco delle emissioni di NO appare in corrispondenza di un sostanziale aumento di temperatura in camera (da  $900^{\circ}\text{C}$  a circa  $1100^{\circ}\text{C}$ ), dovuto alla formazione di un fronte di fiamma causato dalla bassa velocità di immissione del combustibile gassoso che ne impedisce una rapida miscelazione con i gas presenti nella zona di reazione. Si può notare, infatti, che durante la transizione all'aumentare della percentuale di combustibile erogato dall'atomizzatore la temperatura si attesta ad un valore più o meno costante di  $1150^{\circ}\text{C}$  mentre le emissioni di NO calano progressivamente, sintomo di una migliore miscelazione dovuta all'aumento di velocità del getto di combustibile uscente dall'atomizzatore. Una volta completata la transizione tutto il combustibile viene immesso dall'atomizzatore e la temperatura in camera si porta ad un valore prossimo a

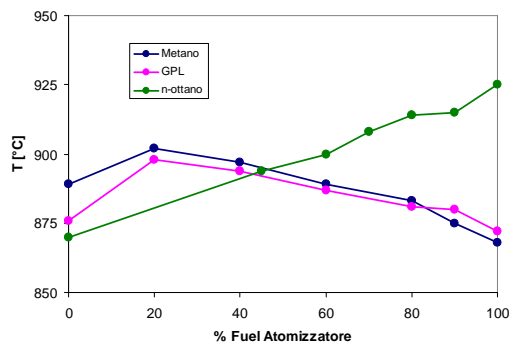
$950^{\circ}\text{C}$ . L'aumento delle emissioni di NO con metano al termine della transizione è dovuto quindi all'aumento della temperatura in camera di combustione che favorisce il meccanismo termico di formazione di NO. La differenza di emissioni di NO tra metano e GPL al termine della transizione, nonostante la temperatura in camera sia la stessa per entrambi i gas, può essere spiegata tramite un maggior contributo del meccanismo *prompt*  $\text{NO}_x$ , favorito probabilmente da una concentrazione maggiore di radicali  $\text{CH}_3$ , forniti dal GPL. Una seconda serie di prove, volta invece al confronto delle condizioni di transizione tra combustibili liquidi e gassosi, è stata eseguita usando come combustibili metano, GPL e n-ottano. In questo caso per uniformare le condizioni in camera di combustione durante le prove è stato necessario immettere dall'atomizzatore, anche per combustibili gassosi, una portata di 2 NL/min di azoto, indispensabile per l'atomizzazione del n-ottano.



**Figura 10:** andamento delle emissioni di NO durante la transizione eseguita a  $Kv=7$  e con potenza termica pari a 0.3 kW costante. In questo caso è stata aggiunta una portata di 2 litri/min di azoto dall'atomizzatore.

Nel grafico illustrato in **figura 10** si può osservare l'andamento delle emissioni di NO durante la transizione. L'aggiunta dell'azoto all'atomizzatore aumenta la velocità del getto e migliora le condizioni di miscelazione all'interno della camera, evitando la formazione di un fronte di fiamma e di conseguenza il picco nelle emissioni di NO. L'aggiunta della portata di azoto, non interessata da

preriscaldamento, inoltre provoca un abbassamento delle temperature in camera. Dalla **figura 10** si può notare come le temperature in camera si mantengano più o meno costanti durante la transizione per tutti i combustibili utilizzati e rimangono comprese in un intervallo di 50°C.

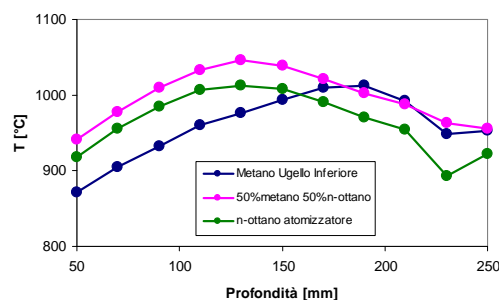


**Figura 9:** andamento della temperatura durante la transizione eseguita a  $K_v=7$  e con potenza termica pari a 0.3 kW costante. In questo caso è stata aggiunta una portata di 2 litri/min di azoto dall'atomizzatore.

Il comportamento del n-ottano presenta però un comportamento differente rispetto ai due combustibili gassosi: durante la transizione la temperatura in camera tende a crescere e ad attestarsi, a fine transizione, ad un valore di 50°C superiore a quello iniziale.

Le emissioni di NO si mantengono costanti durante la transizione nel caso il combustibile utilizzato sia metano. Diversamente, nel caso del GPL si ha un incremento nelle emissioni di NO all'aumentare della percentuale di combustibile immesso dall'atomizzatore, dovuto ad un maggior contributo del meccanismo prompt  $NO_x$ , favorito da una concentrazione maggiore di radicali  $CH_3$  forniti dal GPL. Per quanto riguarda invece il n-ottano le maggiori emissioni di NO sono causate anche da un maggior contributo del meccanismo termico, dovuto alle più alte temperature raggiunte in camera e alla presenza di punti caldi dovuti alla combustione superficiale delle gocce più grandi di combustibile che non fanno in tempo ad evaporare e a miscelarsi.

Infine sono stati rilevati i profili di temperatura all'interno del bruciatore durante la transizione, come visibile dal grafico in **figura 11**. Le prove sono state eseguite abbassando progressivamente di 2 cm alla volta dalla testa del reattore le tre termocoppie presenti e calcolando una media delle tre temperature.



**Figura 11:** profili termici all'interno della camera di reazione rilevati a  $K_v=7$  e con una potenza termica immessa dal combustibile di 0.3 kW.

La linea blu rappresenta il profilo termico all'interno della camera di combustione all'inizio della transizione quando alimento soltanto metano dall'ugello inferiore e azoto dall'atomizzatore. La linea verde invece rappresenta il profilo termico all'interno della camera di reazione al termine della transizione, quando immetto solo n-ottano e l'azoto necessario alla sua atomizzazione dall'atomizzatore. La linea rosa rappresenta infine il profilo termico all'interno della camera alimentando entrambi i combustibili (in rapporto 50-50) e l'azoto dall'atomizzatore in configurazione *dual-nozzle*. Si può notare che la zona di reazione, inizialmente posta ad una profondità di 190 mm nella camera di reazione quando alimento soltanto metano dall'ugello inferiore, si sposta ad una profondità di 130 mm al termine della transizione, quando alimento soltanto n-ottano dall'atomizzatore. Nel caso invece che si stia alimentando sia metano che n-ottano in egual misura (configurazione *dual-nozzle*) la zona di reazione è sempre collocata ad una profondità di circa 130 mm, ma le temperature lungo la camera sono mediamente più elevate grazie alla

presenza di entrambi i combustibili immessi da due diverse posizioni.

La seconda parte delle prove sperimentali si è concentrata nello studio delle emissioni di inquinanti prodotte dal combustibile liquido surrogato formulato nei precedenti lavori di tesi, in funzione dell'aggiunta di determinate specie chimiche. Tale combustibile surrogato, nella sua versione originaria sviluppata in precedenti lavori di tesi [17], è composto da:

- 30% n-ottano
- 20% i-ottano
- 10% metilcicloesano
- 30% n-dodecano
- 10% decalina

Inizialmente è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di benzene alla miscela, in modo da poter confrontare le emissioni di NO con quelle di una miscela a cui è stato aggiunto p-xilene. Nella **figura 12** è possibile osservare il confronto tra due miscele a cui è stato aggiunto, rispettivamente, il 5% di benzene e il 5% di p-xilene. Le prove sono state eseguite ad un valore di  $K_V$  costante pari a 5,7.

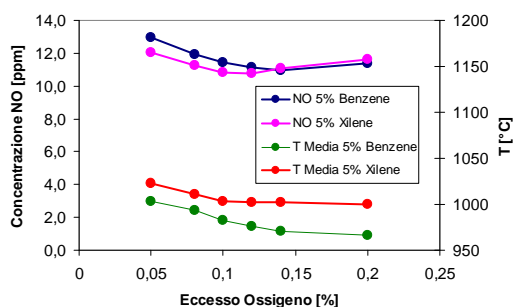


Figura 12: andamento delle emissioni di NO e della temperatura media al variare dell'eccesso di ossigeno ad un valore di  $K_V$  pari a 5,7 per miscele contenenti benzene e p-xilene.

Dal grafico si evince che, al variare dell'eccesso di ossigeno nella camera di reazione, non si verifica una sostanziale differenza di emissioni di NO per le due miscele, nonostante una marcata differenza della temperatura media in camera, dovuta probabilmente al maggior potere calorifico del p-xilene rispetto al

benzene. Questo comportamento si ripete ugualmente nelle prove effettuate ad un valore di  $K_V$  inferiore pari a 2,7 come visibile in **figura 13**.

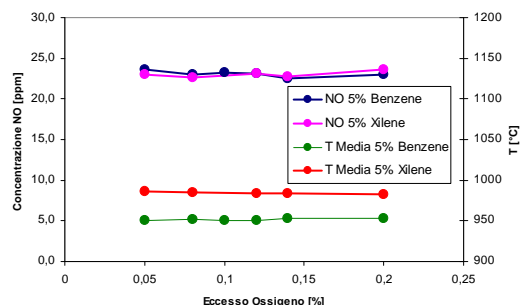


Figura 13: andamento delle emissioni di NO e della temperatura media al variare dell'eccesso di ossigeno ad un valore di  $K_V$  pari a 2,7 per miscele contenenti benzene e p-xilene.

Questo fenomeno potrebbe essere spiegato attraverso un maggior contributo del meccanismo *prompt NO<sub>x</sub>* dovuto alla presenza di radicali fenili originati dal benzene.

In seguito è stato effettuata l'aggiunta di composti azotati alla miscela per studiare la loro influenza nel meccanismo di formazione di ossidi di azoto denominato *fuel NO<sub>x</sub>*. I composti azotati aggiunti alla miscela sono stati anilina e piridina. Nel grafico illustrato nella **figura 14** si può osservare il confronto tra miscele a tenore crescente di composti azotati, partendo da quella in cui sono assenti.

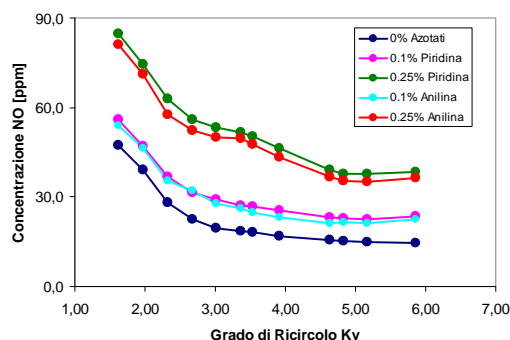


Figura 14: emissioni di ossidi di azoto al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti composti azotati. Eccesso di ossigeno pari al 20%.

Non si notano differenze sostanziali tra le emissioni di NO dovute a piridina e a quelle dovute ad anilina. La quantità di ossidi di azoto formata a causa del

meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, calcolata come la differenza tra le emissioni della miscela contenente il composto azotato e quella pura, è sempre leggermente inferiore alla massima quantità di ossidi di azoto che si potrebbero formare secondo la stechiometria. Questo indica che la tecnologia *mild*, nonostante l'elevato grado di ricircolo presente in camera di combustione, non è in grado di abbattere in maniera significativa le emissioni di NO dovute all'azoto presente nel combustibile secondo il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, nelle condizioni di prova investigate. Dalle prove eseguite si è però ottenuto che con un tenore di composti azotati pari allo 0,1% è ancora possibile operare entro i limiti della combustione *mild clean* per valori di Kv superiori a 3.

L'ultima parte delle prove sperimentali eseguite è stata volta al rilevamento dei profili termici all'interno del reattore in modo da caratterizzare i campi di temperature per diversi combustibili. La prova viene effettuata muovendo lungo la coordinata assiale del reattore le termocoppie poste sulla testa del reattore fino al raggiungimento della massima profondità che risulta essere 25 cm per quella denominata di fondo, 21 cm per quella di metà e 15 cm per quella di testa, posta centralmente rispetto alla camera. La corsa dei sensori parte da 5 cm dalla sommità del reattore e vengono abbassati simultaneamente di 2 cm per volta, in modo che siano tutti alla stessa altezza fino a quando possibile. Quando una termocoppia arriva a fondo corsa si prosegue solo con le rimanenti. Una procedura simmetrica viene effettuata in risalita, in modo che la riproducibilità non sia influenzata da eventuali variazioni del regime fluidodinamico e da cambiamenti del contributo dell'irraggiamento per differenti fattori di vista. Il profilo di temperatura è dato dalla media dei tre punti ottenuti a ogni profondità.

Il primo confronto è stato effettuato su combustibili gassosi. Inizialmente, alimentando il metano dall'ugello

inferiore è stato rilevato il profilo termico in camera in condizioni *mild* ad un valore di Kv pari a 7. Tale situazione, che rappresenta il momento in cui si inizia a cambiare la posizione di alimentazione del combustibile, è stata confrontata con le situazioni in cui combustibili gassosi come GPL e metano vengono alimentati dall'atomizzatore (**figura 15**).

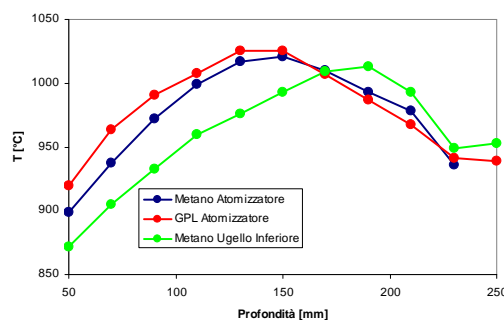


Figura 15: confronto tra profili di temperatura di combustibili gassosi a Kv=7.

Si può notare come i profili termici di metano e GPL alimentati dall'atomizzatore siano molto simili tra loro e presentino la zona di reazione spostata in alto a 140 mm di profondità anziché a 190 mm come nel caso di metano alimentato dall'ugello posto sul fondo della camera. Successivamente sono stati rilevati i profili termici in camera per due combustibili liquidi a tre diversi valori di Kv. I combustibili utilizzati sono n-ottano e la miscela usata nella parte precedente.

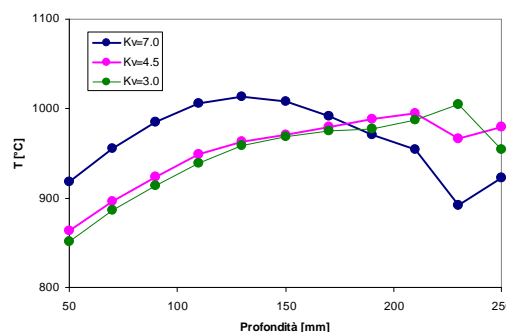


Figura 16: profili termici per n-ottano a diversi valori di Kv.

Dal grafico visibile in **figura 16** si può osservare la variazione del profilo termico

in camera di reazione al variare del grado di ricircolo per il n-ottano. Si può notare come al calare del grado di ricircolo corrisponda uno spostamento verso il basso della zona di reazione, identificata dal massimo di temperatura, e una diminuzione della temperatura media in camera. Ad un valore di  $K_v$  pari a 3 si può osservare che la zona di reazione si è spostata esattamente all'altezza in cui è posto l'atomizzatore.

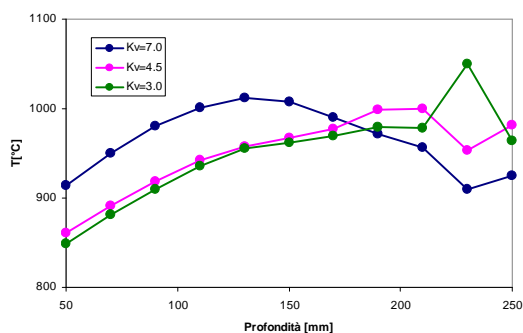


Figura 17: profili termici per il combustibile surrogato a diversi valori di  $K_v$ .

Un comportamento analogo si può notare in figura 17 per il combustibile surrogato utilizzato nelle prove precedenti. In questo caso però a valori di  $K_v$  pari 3 il picco di temperatura che identifica la posizione della zona di reazione è più pronunciato: il maggior peso molecolare della miscela rispetto all'ottano puro provoca un aumento di viscosità che peggiora la qualità dello spray in termini di dimensione delle gocce, causando una diminuzione dell'efficienza di contattamento tra la fase combustibile nebulizzata e la fase gassosa comburente.

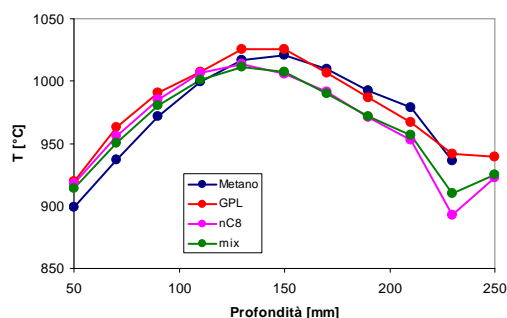


Figura 20: confronto dei profili termici ottenuti per i vari combustibili a  $K_v=7$  e con una potenza termica immessa in camera di 0,3kW.

Per concludere nel grafico illustrato nella figura 20 è possibile confrontare i profili termici di tutti i combustibili utilizzati in questa campagna di prove ad un  $K_v$  pari a 7 e con una potenza termica immessa in camera di 0.3kW. Si può notare come in condizioni *mild* i profili termici ottenuti siano molto simili sia per i combustibili gassosi utilizzati sia per quelli liquidi. L'unica piccola differenza è il leggero spostamento verso l'alto della zona di reazione utilizzando combustibili liquidi, accompagnato da un lieve calo della temperatura massima presente in camera di reazione.

#### 4. Conclusioni

Le sperimentazioni condotte durante questo lavoro di tesi hanno permesso di comprendere meglio le condizioni presenti all'interno della camera di reazione durante la transizione tra l'alimentazione del combustibile dall'ugello inferiore e l'alimentazione dall'atomizzatore: il rilevamento dei profili di temperatura ha permesso di localizzare la zona di reazione all'interno della camera per ogni modalità di immissione di combustibile.

L'aggiunta di benzene ad un combustibile liquido surrogato ha permesso di ipotizzare un suo maggior contributo nel meccanismo di *prompt NO<sub>x</sub>* rispetto ad altri composti aromatici come lo xilene: a fronte infatti di emissioni praticamente identiche di ossidi di azoto le temperature raggiunte in camera dalla miscela contenente benzene sono inferiori.

L'aggiunta di anilina e piridina allo stesso combustibile liquido surrogato ha permesso di valutare l'effetto dei composti azotati nel meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*. Si è visto che un aumento nel tenore di azotati nel combustibile corrisponde linearmente ad un aumento nelle emissioni di ossidi di azoto. La posizione dell'atomo di azoto nella molecola non influenza la produzione di ossidi di azoto, che in ogni caso si mantiene leggermente inferiore alla



massima quantità che è possibile produrre secondo calcoli stechiometrici. La tecnologia mild non si rivela particolarmente efficace per la riduzione degli ossidi di azoto originati secondo il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, tuttavia le prove eseguite hanno dimostrato che con un tenore di azotati pari allo 0.1% è possibile operare entro i limiti del regime *mild clean* fino ad un valore di Kv pari a 3.

Nell'ultima parte di questo lavoro di tesi la caratterizzazione dei profili termici ha dimostrato che, a parità di grado di ricircolo e modalità di immissione, le temperature all'interno alla camera sono molto simili indipendentemente dalla natura e dalla composizione del combustibile utilizzato.

## 5. Bibliografia

- [1] Sato J., *Combustion in High Temperature Air*, AS.PA.C.C., 286-289 (1997).
- [2] Miller J. A., Bowman C. T., *Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion*, Progress Energy Combust. Sci., 15, 287-338 (1989).
- [3] De Soete G., *Overall Reaction Rates of NO and N<sub>2</sub> Formation from Fuel Nitrogen*, 15th Intern. Symposium on Combustion, The Combustion Institute (1974).
- [4] Bozzelli J.W., Dean A.M., "O + NNH: A possible new route for NO<sub>x</sub> formation in flames", Int. J. Of Chem. Kin. , 27 (11), 1097-1109, (1995)
- [5] Guillou E., *Flame Characteristics and Application of Flameless Combustion*, University of Cincinnati, tesi di laurea (2007)
- [6] Wüning J. A., Wüning J. G., *Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO Formation*, Progress Energy Combust. Sci., 23, 81-94 (1997).
- [7] Cavaliere A., De Joannon M., *Mild Combustion*, Progress Energy Combust. Sci., 30, 329-366 (2004).
- [8] De Joannon M., Langella G., Beretta F., Cavaliere A., Noviello C., *Mild Combustion: Process features and technological constraints*, Combust. Sci. Technol., 153, 33-50 (2000).
- [9] Cavigiolo A., Galbiati M. A., Effuggi A., Gelosa D. and Rota R., *Mild combustion in a laboratory – scale apparatus*, Combust. Sci. Technol., 175,1347 – 1367 (2003).
- [10] Derudi M., Villani A., Rota R., *Sustainability of mild combustion of hydrogen-containing hybrid fuels*, Proc. Combust. Inst., 31, 3393-3400 (2007).
- [11] Milani A., Saponaro A., *Tecnologie di Combustione senza Fiamma*, La termotecnica, Gennaio/Febbraio, 87-94 (2000).
- [12] Huang I., Chang W., Chern W., Chang R., *Investigation of regenerative combustion using a heavy fuel oil*, J. Prop. Power, 16, 590-594 (2000).
- [13] De Joannon M., Cavaliere A., Donnarumma R. and Ragucci R., *Dependence of autoignition delay on oxygen concentration in mild combustion of high molecular weight paraffin*, Proc. Combust. Inst., 29, 1139-1146 (2002).
- [14] Weber R., Smart J.P., vd Kamp W., *On the (MILD) combustion of gaseous, liquid, and solid fuels in high temperature preheated air*, Proc. Combust. Inst., 30, 2623 -2629 (2005).
- [15] Dally B.B., Shim S.H., Craig R.A., Ashman P.J., Szegö G.G., *On the Burning of Sawdust in a MILD Combustion Furnace*, Energy Fuels, 24, 3462–3470 (2010)
- [16] Mettifogo P., *Combustione flameless di combustibili gassosi e liquidi*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2005-2006.
- [17] Vigano S., *Combustione mild di combustibili liquidi surrogati*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2008-2009.

## Introduzione

Nonostante il crescente interesse rivolto allo studio e alla ricerca di fonti alternative o rinnovabili, attualmente la maggior parte dell'energia utilizzata dall'uomo deriva dai combustibili fossili. Tuttavia una conseguenza inevitabile della combustione di questi ultimi, è la produzione di vari inquinanti in forma particellare e gassosa, tra cui l'anidride carbonica, ritenuta corresponsabile del graduale riscaldamento climatico del pianeta, il monossido di carbonio, che se respirato altera i processi di trasporto dell'ossigeno nell'organismo, e gli ossidi di azoto, anch'essi nocivi nonché coinvolti nei processi di formazione delle piogge acide e di distruzione dello strato di ozono.

Ancora lontani da un largo impiego di fonti alternative ai derivati fossili, è di primaria importanza l'obiettivo di migliorare l'efficienza dei sistemi di combustione e di diminuire le emissioni inquinanti ad essi legate.

In questo ambito si sta facendo strada una nuova tecnologia capace di coniugare alta efficienza e livelli di emissioni inquinanti molto contenuti: si tratta della combustione senza fiamma (*flameless combustion*) [1], o *mild (Moderate or Intense Low Oxygen Dilution)* [2] [3], così denominata in quanto il processo di ossidazione avviene in condizioni di forte diluizione dell'ossigeno dell'aria comburente, in assenza di una fiamma visibile, e riducendo i picchi di temperatura all'interno della camera di combustione. Numerosi studi sono stati effettuati riguardo l'applicabilità della combustione senza fiamma a combustibili gassosi quali metano [4], etano [5], idrogeno [6], nonché a miscele di idrocarburi gassosi e idrogeno per processi di combustione a basso impatto ambientale [7] [8].

In tale ambito sono stati sviluppati bruciatori funzionanti in modalità *flameless* impiegati nell'industria metallurgica, in forni per il trattamento termico degli acciai e per la fluidificazione del vetro, applicazioni, queste, ad alte temperature, in cui risulta vantaggiosa la maggiore omogeneità termica generata dall'assenza di significativi gradienti di temperatura all'interno del bruciatore.

Recentemente si è anche espanso il campo di applicazione a sistemi che lavorano a temperature più basse, quali ad esempio generatori di vapore [9].

Un significativo impatto ambientale è tuttavia da ricondursi all'utilizzo di combustibili fossili, in forma liquida, derivanti dal petrolio. Basti pensare che la maggior parte della produzione di energia elettrica in Italia proviene dalla combustione di oli minerali pesanti, per non parlare poi dell'uso del gasolio come combustibile negli impianti termici e per autotrazione. Frazioni più leggere come le nafta e il kerosene sono anch'essere utilizzate nell'ambito dei trasporti e come combustibili da riscaldamento.

Questo lavoro di tesi nasce dalla necessità, ancora una volta, di trovare una soluzione che permetta di coniugare alte efficienze di combustione e basse emissioni inquinanti, in processi che utilizzano combustibili in forma liquida.

Lo scopo di questo lavoro, in particolare, è quello di svolgere un'indagine sperimentale, impiegando un bruciatore *mild* in scala di laboratorio, riguardo l'applicabilità, e le condizioni operative necessarie, per la combustione senza fiamma di combustibili liquidi.

Le prove eseguite in questo lavoro di tesi sono divisibili in tre campagne di prove. La prima parte di prove preliminari è stata rivolta allo studio delle condizioni presenti nella camera di reazione durante il regime di transizione, dovuto al passaggio dall'alimentazione iniziale di una corrente di combustibile gassoso dall'ugello localizzato sul fondo della camera di combustione all'alimentazione finale di un combustibile gassoso o liquido da un atomizzatore posto trasversalmente alla camera. La seconda parte di prove è stata rivolta allo studio delle emissioni di combustibili liquidi surrogati, a cui sono stati aggiunti composti aromatici (benzene e xilene) o azotati (anilina e piridina) per studiare la loro influenza sui meccanismi di formazione di ossidi di azoto noti come *prompt NO<sub>x</sub>* e *fuel NO<sub>x</sub>*. La terza e ultima parte di prove è stata invece dedicata alla rilevazione dei profili termici in camera per combustibili gassosi e liquidi, puri o in miscela.

## Stato dell’arte

### 1.1 Introduzione

La combustione di idrocarburi comporta il rilascio in atmosfera di diverse sostanze inquinanti tra le quali anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), monossido di carbonio ( $\text{CO}$ ), idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e fuliggine (*soot*). La crescente sensibilità nei confronti delle tematiche ambientali ha orientato gli attuali programmi di ricerca verso sistemi di produzione energetica caratterizzati da alta efficienza, bassi consumi e ridotto impatto ambientale. In tal senso, si è migliorata l’efficienza dei bruciatori utilizzando sistemi di tipo recuperativo o rigenerativo, che effettuano il preriscaldamento dei reagenti attraverso il recupero dell’entalpia dei gas combusti uscenti dalla camera di combustione. L’aumento della temperatura in ingresso dei reagenti permette, infatti, l’ottenimento di temperature medie in camera più alte e, di conseguenza, un miglior scambio termico con un conseguente aumento del rendimento del sistema [10], che risulta tanto più marcato quanto più elevata è la temperatura di preriscaldamento. In particolare, i sistemi di tipo rigenerativo sfruttano l’entalpia dei gas combusti con maggiore efficienza rispetto ai sistemi recuperativi, permettendo di ottenere temperature dell’aria comburente superiori ai 1500 K [11]. Tuttavia il raggiungimento di così alte temperature in camera di combustione è accompagnato da elevate produzioni, in particolare, di ossidi di azoto. Quindi, se da un lato il preriscaldamento dell’aria migliora lo scambio termico, dall’altro, elevando la temperatura massima di combustione, comporta un inevitabile aumento della produzione di ossidi di azoto termici [12].

Nuove tecnologie sono state sviluppate per conciliare gli obiettivi di miglioramento dell’efficienza di combustione e di rispetto dei limiti delle emissioni inquinanti.

Nei paragrafi a seguire sono descritte rapidamente le vie di produzione degli ossidi di azoto e le varie tecniche con cui gli stessi vengono abbattuti; tra queste ultime, particolare rilievo viene dato alla tecnologia di combustione senza fiamma, detta anche *mild combustion* o *flameless oxidation* (FLOX), oggetto di studio di questo lavoro di tesi.

## 1.2 Produzione degli ossidi di azoto nei processi di combustione

Tra i prodotti della combustione di sostanze idrocarburiche sono presenti gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ). Con questo termine si intende una miscela composta principalmente da ossido e biossido di azoto ( $\text{NO}$  ed  $\text{NO}_2$ ), la cui composizione e quantità prodotta dipendono dalla natura chimica del combustibile e dalle condizioni operative.

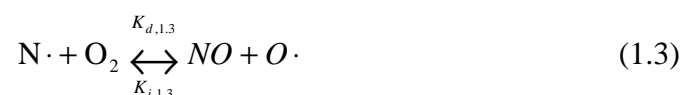
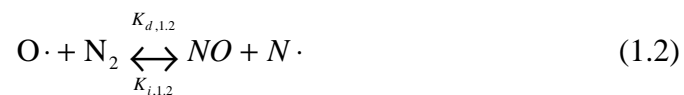
La formazione di ossidi di azoto nei processi di combustione può avere luogo secondo tre meccanismi principali:

- $\text{NO}_x$  di origine termica (*thermal*  $\text{NO}_x$ );
- $\text{NO}_x$  di tipo “pronto” (*prompt*  $\text{NO}_x$ ).
- $\text{NO}_x$  derivanti dal combustibile (*fuel*  $\text{NO}_x$ );

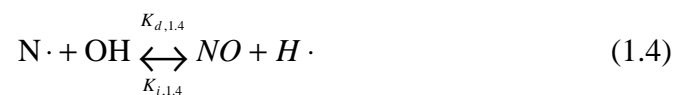
Gli  $\text{NO}_x$  termici derivano dalle reazioni che intervengono quando una miscela azoto-ossigeno viene portata a temperature elevate, e rappresentano la fonte principale di inquinanti nella combustione di idrocarburi privi di impurezze azotate. La reazione globale è così schematizzabile:



Il meccanismo di formazione degli  $\text{NO}_x$  termici, individuato da Zeldovich nel 1946, è di seguito riportato in forma estesa:



In condizioni stechiometriche e per miscele ricche di combustibile risulta significativo anche il contributo della reazione:



Le costanti dirette delle reazioni 1.2-1.4 sono esprimibili come [13]:

$$K_{d,1.2} = 1,8 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{38730}{T}\right) \quad (1.5)$$

$$K_{d,1.3} = 6,4 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{3162}{T}\right) \quad \left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{s}}\right) \quad (1.6)$$

$$K_{d,1,4} = 3 \cdot 10^{13} \quad (1.7)$$

La reazione 1.2 è controllante rispetto alle reazioni di ossidazione della specie radicalica  $N\cdot$  che viene considerata, pertanto, allo stato stazionario:

$$\frac{d[N\cdot]}{dt} = K_{d,1,2}[O\cdot][N_2] - K_{d,1,3}[N\cdot][O_2] - K_{d,1,4}[N\cdot][OH] \cong 0 \quad (1.8)$$

$$\text{da cui: } K_{d,1,2}[O\cdot][N_2] = K_{d,1,3}[N\cdot][O_2] + K_{d,1,4}[N\cdot][OH] \quad (1.9)$$

La velocità di formazione dell’NO di tipo termico

$$\frac{d[NO]_{thermal}}{dt} = K_{d,1,2}[O\cdot][N_2] + K_{d,1,3}[N\cdot][O_2] + K_{d,1,4}[N\cdot][OH] \quad (1.10)$$

in condizioni stazionarie può quindi essere espressa come:

$$\frac{d[NO]_{thermal}}{dt} = W_{NO} K_{thermal} [O\cdot][N_2] \quad \left( \frac{kg}{m^3 \cdot s} \right) \quad (1.11)$$

dove  $K_{thermal} = 2K_{d,1,2}$  e  $W_{NO}$  è il peso molecolare dell’NO.

La concentrazione del radicale  $O\cdot$  può essere espressa in funzione della concentrazione di ossigeno [14]:

$$[O\cdot] = K_D [O_2]^{1/2} \quad (1.12)$$

Tale relazione è valida sotto l’ipotesi che la formazione di NO sia un processo di equilibrio, assunzione accettabile nei processi di combustione essendo la cinetica di formazione dell’NO molto più lenta rispetto a quelle delle reazioni di ossidazione degli idrocarburi.  $K_D$  è una costante di dissociazione che vale:

$$K_D = 12567 \cdot T^{-1/2} \exp\left(-\frac{31096}{T}\right) \quad (1.13)$$

Sostituendo la relazione 1.13 nella 1.11 si ricava:

$$\frac{d[NO]_{thermal}}{dt} = W_{NO} K'_{thermal} [O_2]^{1/2} [N_2] \quad (1.14)$$

$$\text{dove } K'_{thermal} = \frac{4,52 \cdot 10^{15}}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{69466}{T}\right) \quad \left( \frac{m^3 \cdot K}{kmol \cdot s} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

La reazione di ossidazione dell’azoto atmosferico è fortemente endotermica e caratterizzata da un’elevata energia di attivazione. Essa, pertanto, risulta significativa solo per

temperature superiori a 1800 K, in condizioni di combustione caratterizzate da elevata disponibilità di ossigeno e azoto, e da elevate temperature raggiunte nella zona di fiamma. Per tale motivo diversi sistemi basano il proprio funzionamento sulla riduzione della disponibilità di ossigeno nelle zone calde del sistema.

Il contenuto di NO nei fumi di combustione può risultare significativo (superiore a 500 ppm) se la miscela combustibile si trova ad una temperatura di 1600°C per alcuni secondi. A temperature maggiori di 2000°C sono sufficienti tempi di permanenza molto inferiori, dell’ordine dei millisecondi [1].

A temperature inferiori a 1800 K, molte fiamme idrocarburiche sono caratterizzate da concentrazioni di NO troppo elevate per essere attribuite al solo meccanismo di Zeldovich. I radicali idrocarburici reagiscono, infatti, secondo un meccanismo definito “*prompt*”, con l’azoto molecolare per formare ammino e ciano composti che, in condizioni ossidanti, vengono convertiti ad NO:



La descrizione completa del meccanismo di formazione *prompt* è molto complessa. Tuttavia, De Soete (1974) [16] ha proposto, per tale meccanismo, uno schema di reazione globale a singolo stadio:

$$\frac{d[\text{NO}]_{\text{thermal}}}{dt} = W_{\text{NO}} K_{\text{prompt}} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] [\text{F}] \left( \frac{W_{\text{mix}}}{\rho_{\text{mix}}} \right)^{3/2} \quad (1.21)$$

$$K_{\text{prompt}} = A_{\text{prompt}} \exp\left(-\frac{T_{A,\text{prompt}}}{T}\right) \quad (1.22)$$

dove [F] indica la concentrazione molare del combustibile mentre  $W_{\text{mix}}$  e  $\rho_{\text{mix}}$  rappresentano, rispettivamente, il peso molecolare medio e la densità della miscela gassosa. I coefficienti per il calcolo della costante cinetica  $K_{\text{prompt}}$  dipendono dal combustibile impiegato.

De Soete (1974) ha proposto i seguenti valori per metano ed acetilene:

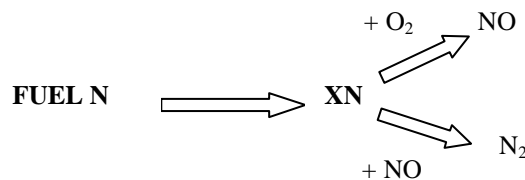
- Metano  $T_{A,\text{prompt}} = 36510 \text{ K}$   $A_{\text{prompt}} = 6,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  (1.23)

- Acetilene  $T_{A,prompt} = 30215 K$   $A_{prompt} = 1,2 \cdot 10^6 s^{-1}$  (1.24)

La produzione degli  $NO_x$  di tipo *prompt* supera la produzione di quelli di tipo termico in quei processi di combustione caratterizzati da basse temperature, bassi tempi di residenza e condizioni di miscela ricche in combustibile.

Il meccanismo di formazione degli  $NO_x$  di tipo *fuel*, infine, è legato all’ossidazione dell’azoto legato chimicamente alle molecole di combustibile, e la quantità prodotta cresce all’aumentare del tenore di azoto nel combustibile stesso: risulta pertanto significativo nel caso del carbone e dei suoi derivati.

Sperimentalmente è stato mostrato che il composto azotato subisce in principio una rapida conversione ad acido cianidrico (per l’azoto legato ad anelli aromatici) o ammoniaca (per l’azoto di natura amminica). Successivamente questi composti sono ossidati ad  $NO_x$  ad opera dell’ossigeno presente.



Se però la disponibilità di ossigeno è bassa, detti composti vengono ridotti ad azoto molecolare  $N_2$  con consumo di  $NO_x$ . Questo è uno dei principi su cui si basano molte tecniche di abbattimento degli ossidi di azoto che prevedono la riduzione della concentrazione di ossigeno nella zona di combustione.

Il processo di formazione è veloce e non è influenzato in modo significativo dalla temperatura operativa, ma dipende fortemente dalle condizioni stechiometriche locali. Questo perché l’energia di dissociazione dei legami carbonio-azoto (+ 60÷150 Kcal/mole) è relativamente bassa, specialmente se confrontata con l’energia di dissociazione dell’azoto molecolare (+ 225 Kcal/mole), che caratterizza invece la formazione degli  $NO_x$  di origine termica.

La produzione di *fuel*  $NO_x$  può essere ridotta o eliminata utilizzando combustibili con basso tenore di azoto o azoto esenti, come il metano, il gas naturale o l’idrogeno.



### 1.3 Tecnologie di abbattimento degli ossidi di azoto

Le tecnologie attualmente utilizzate per abbattere le emissioni di ossidi di azoto si differenziano per la tipologia di intervento: i metodi sono definiti primari se intervengono direttamente modificando il processo di combustione, mentre sono detti secondari se agiscono a valle di esso.

Le tecnologie che sfruttano metodi primari, riassunte in **tabella 1.1**, basano il loro funzionamento sui seguenti principi fondamentali:

- riduzione della concentrazione di ossigeno nelle zone del bruciatore caratterizzate da temperature elevate.
- abbassamento dei tempi di residenza dei gas reagenti nelle zone del bruciatore caratterizzate da temperature elevate.
- attenuazione dei picchi di temperatura nella camera di combustione.

Il controllo degli ossidi di azoto viene realizzato in fase di combustione attraverso tecniche di raffreddamento della fiamma (*flame cooling*), combustione a stadi (*staged combustion*) e ricircolazione dei gas esausti (*exhaust gas recirculation*). Le tecniche di *flame cooling*, basate sull’iniezione di diluenti, come acqua e vapore in camera di combustione, permettono di ridurre i livelli di temperatura, ma determinano un incremento delle emissioni di monossido di carbonio.

La combustione a stadi, realizzata tramite l’introduzione a stadi del combustibile (*fuel staging*) o del comburente (*air staging*), risultano particolarmente attraenti per il controllo delle emissioni di NO<sub>x</sub>, ma determinano un incremento dei costi di investimento a causa delle difficoltà tecnologiche connesse alla loro realizzazione.

Studi più recenti [16] hanno evidenziato che le tecniche basate sul ricircolo di gas esausti sono le più efficaci per la riduzione delle temperature e delle concentrazioni di NO<sub>x</sub>. A questo proposito, è necessario fare una distinzione tra ricircolazione esterna ed interna: nel primo caso, parte dei gas esausti in uscita dalla sezione di combustione viene prelevata e inviata alla sezione di ingresso dei reagenti, al fine di diluire l’alimentazione fresca; nel secondo caso, invece, il ricircolo dei fumi di combustione è interno al bruciatore ed è ottenuto grazie alla particolare aerodinamica dei reattori a flusso inverso.

La tecnologia di combustione *flameless* è basata sul ricircolo interno di gas esausti nella zona di combustione.

METODO	ACRONIMO	DESCRIZIONE	VANTAGGI	SVANTAGGI	FATTORI DA CONSIDERARE	COMBUSTIBILE	RIDUZIONE NO <sub>x</sub>
LEA	<i>low excess air</i> , bruciatori a basso eccesso d'aria	Riduce la disponibilità di ossigeno	Facili modifiche operative	Bassa riduzione di NO <sub>x</sub>	Elevate emissioni di CO; lunghezza e stabilità della fiamma	Tutti i combustibili	1-15%
LNB	<i>low NO<sub>x</sub> burners</i> , bruciatori a basso tenore di ossidi di azoto	Combustione a stadi con riduzione delle temperature di picco e della disponibilità di ossigeno	Bassi costi di esercizio; facilità di accoppiamento con FGR	Moderati costi di impianto; l'applicazione dipende dai bruciatori, dalle caratteristiche di impianto, dai fumi etc.	Lunghezza e stabilità della fiamma	Tutti i combustibili	30-50%
FGR	<i>flue gas recirculation</i> , ricircolazione dei gas combusti	Ricircolo dei gas combusti fino al 25%	Elevata riduzione di NO <sub>x</sub> per combustibili a basso tenore di azoto	Moderati costi di impianto e di esercizio; incide sul trasferimento di calore	Potenza dei ventilatori; pressione della caldaia; perdite di carico nei bruciatori	Combustibili gassosi e a basso contenuto di azoto	40-80%
W/SI	<i>water or steam injection</i> , iniezioni di acqua o vapore nella camera di combustione	Iniezioni di acqua o vapore nel bruciatore	Bassi costi di impianto; riduzioni simili a FGR	Penalizzato il rendimento di combustione	Stabilità della fiamma; efficienza penalizzata	Combustibili gassosi e a basso contenuto di azoto	40-70%
RAPH	<i>reduction of preheating air</i> , riduzione della temperatura di preriscaldamento dell'aria di combustione	Riduzione del preriscaldamento dell'aria	Elevate riduzioni di NO <sub>x</sub>	Significative perdite di efficienza	Potenza dei ventilatori; efficienza penalizzata	Combustibili gassosi e a basso contenuto di azoto	25-65%

**Tabella 1.1: tecnologie che sfruttano metodi primari per l’abbattimento degli ossidi di azoto.**

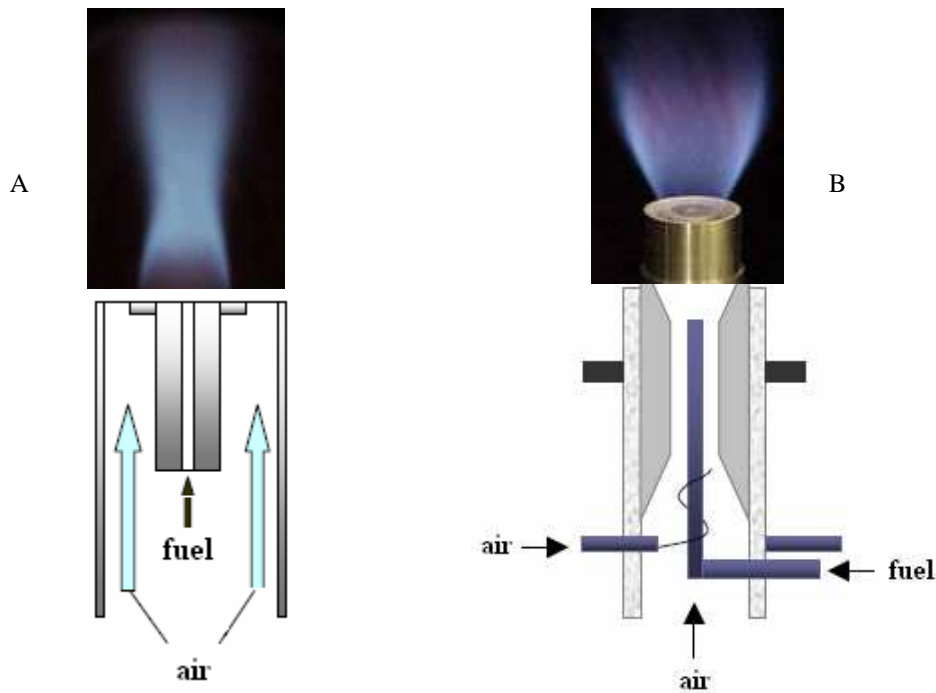
I metodi secondari, riassunti in **tabella 1.2**, agiscono invece mediante l’introduzione, a valle della zona di combustione, di un opportuno riducente attivato con (*Selective Catalytic Reduction, SCR*) o senza (*Selective Non Catalytic Reduction, SNCR*) l’ausilio di un catalizzatore.

METODO	ACRONIMO	DESCRIZIONE	VANTAGGI	SVANTAGGI	FATTORI DA CONSIDERARE	COMBUSTIBILE	RIDUZIONE NO <sub>x</sub>
SCR	<i>selective catalytic reduction</i> , riduzione catalitica selettiva	Riduzione catalitica mediante iniezione di ammoniaca o altri composti	Elevate riduzioni potenziali di NO <sub>x</sub>	Costi d’impianto ed esercizio molto elevati; elevato volume di reazione; perdite di carico nel reattore richiedono la circolazione forzata dei fumi; eliminazione del solfato d’ammonio dai gas	<i>Ammonia-slip</i>	Combustibili gassosi e combustibili solidi o liquidi a basso contenuto di zolfo	70-90%
SNCR	<i>selective non-catalytic reduction</i> , riduzione non catalitica selettiva	Riduzione non catalitica mediante iniezione di ammoniaca o di urea	Bassi costi di impianto e di esercizio; moderate riduzioni di NO <sub>x</sub>	Stretta dipendenza dalla temperatura; difficoltà a maneggiare ammoniaca	Geometria del forno e tempo di residenza; profilo di temperatura	Tutti i combustibili	25-50%

**Tabella 1.2: tecnologie che sfruttano metodi secondari per l’abbattimento degli ossidi di azoto.**

## 1.4 Caratteristiche della combustione senza fiamma

Nei bruciatori convenzionali la stabilizzazione della fiamma viene generalmente ottenuta mediante il ricorso a dispositivi quali *bluff-body*, nei quali il getto d’aria è concentrico rispetto a quello di combustibile (**figura 1.1 A**), e *swirler*, nei quali al getto d’aria coassiale è impressa una componente tangenziale di velocità (**figura 1.1 B**).



**Figura 1.1: dispositivi convenzionali usati per la stabilizzazione della fiamma. Bluff-body (A) e swirler (B) [17].**

Tali dispositivi determinano la formazione di zone a ricircolo interno dei gas di combustione in cui la velocità del flusso dei reagenti eguaglia la velocità di fiamma. La combustione è concentrata nel fronte di fiamma, una discontinuità gasdinamica che separa i gas combusti da quelli incombusti, motivo per cui tale regione è caratterizzata da gradienti di temperatura e concentrazione molto pronunciati. In uno spessore variabile da qualche decimo di millimetro a pochi millimetri si concentrano, infatti, le reazioni radicaliche che sono alla base del processo di combustione. L’innalzamento di temperatura conseguente all’ossidazione del combustibile risulta molto significativo, e le temperature locali possono raggiungere valori prossimi alla temperatura adiabatica di fiamma (1800-2000°C). L’esistenza di elevati gradienti termici nel fronte di fiamma permette di migliorarne la stabilità, ma costituisce, ad esempio, la causa principale di formazione degli ossidi di azoto. Alcuni sistemi di combustione sfruttano l’incremento del ricircolo interno dei gas esausti

alla radice della fiamma, aumentando così il contenuto di inerti nella miscela reagente, per il controllo delle emissioni di ossidi di azoto.

Il grado di ricircolo dei gas esausti ( $K_v$ ) può essere quantificato utilizzando la relazione proposta da Wüning e Wüning (1997) [1].

$$K_v = \frac{\dot{m}_E}{\dot{m}_A + \dot{m}_F} \quad (1.25)$$

dove  $\dot{m}_E$  è la portata di gas esausti riciccolati al sistema,  $\dot{m}_A$  la portata di aria di combustione e  $\dot{m}_F$  la portata di combustibile.

I sistemi di combustione che adottano, per il controllo delle emissioni di  $\text{NO}_x$ , la ricircolazione interna di gas esausti, utilizzano rapporti di ricircolo  $K_v$  inferiori a 0,5: gli studi condotti da Zabetakis (1965) [18] sulla combustione degli idrocarburi hanno infatti evidenziato che, a temperature prossime a quella ambiente, non è possibile ottenere miscele gassose infiammabili al di sopra di tale limite (figura 1.2).

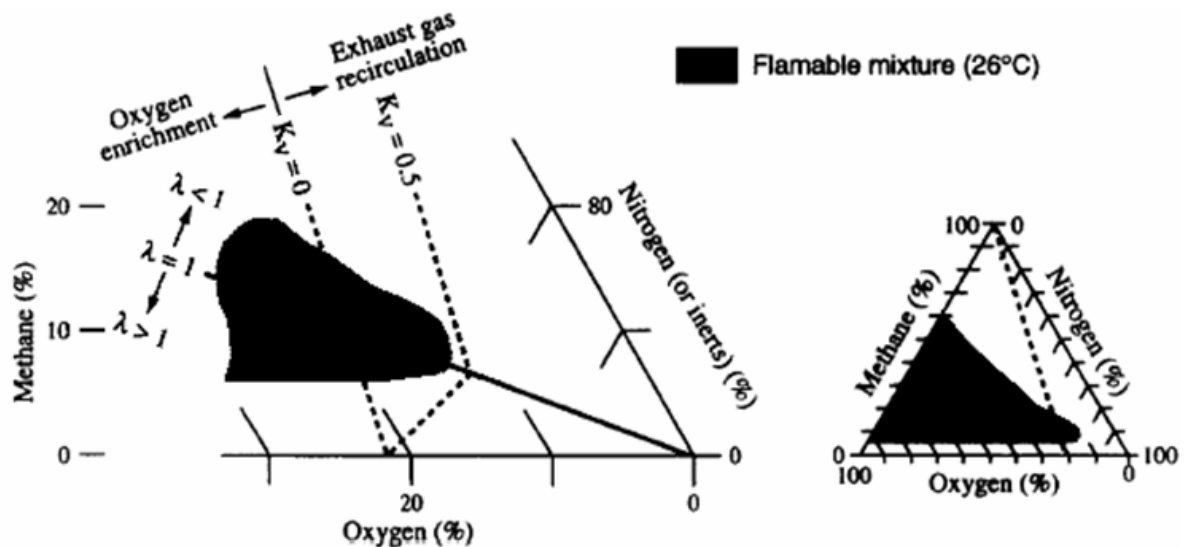


Figura 1.2: limiti di infiammabilità per miscele metano-aria [18].

È stato però verificato [1] che, in particolari condizioni operative, è possibile realizzare un regime di combustione stabile con valori del rapporto di ricircolo  $K_v$  maggiori di 0,5. Nel caso ideale, questa tipologia di combustione avviene senza alcuna fiamma visibile ed è, pertanto, indicata come ossidazione senza fiamma o *flameless*.

La figura 1.3 riporta un diagramma di stabilità per differenti regimi di combustione, in funzione della temperatura operativa e del rapporto di ricircolo [1].

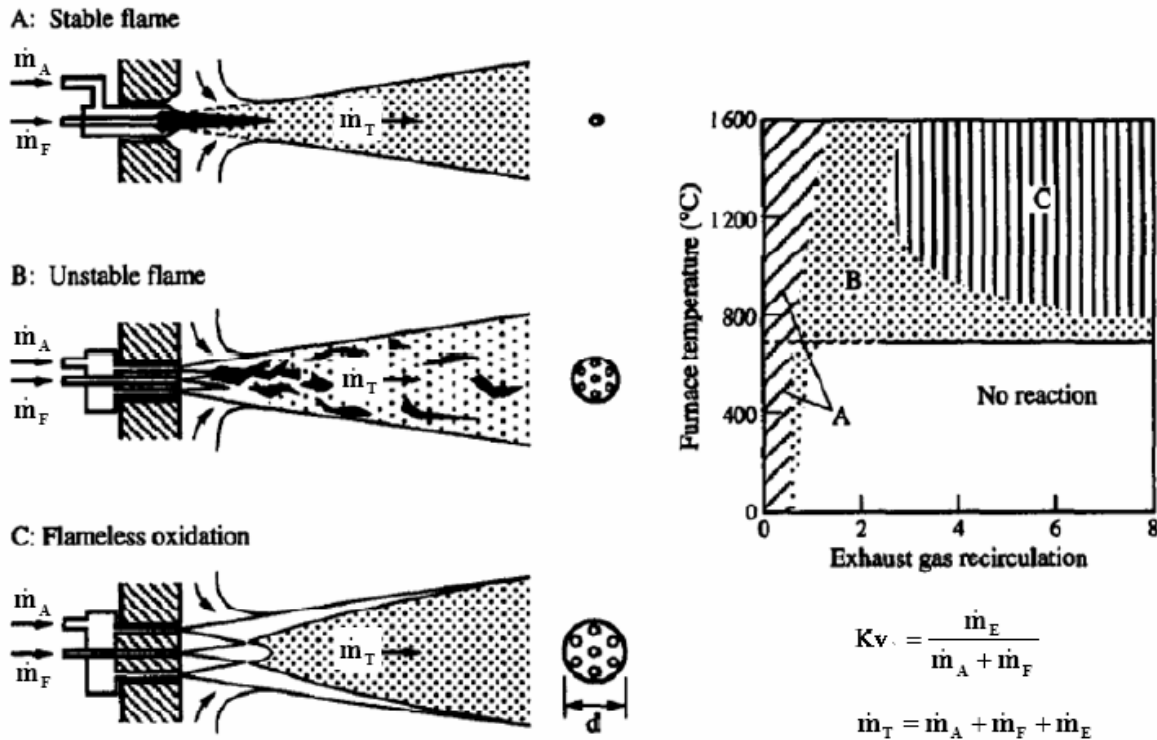


Figura 1.3: stabilità del regime di combustione per miscela metano-aria, in funzione del grado di ricircolo dei gas esausti e della temperatura operativa [1].

Si osserva che è possibile operare con fiamme convenzionali stabilizzate al bruciatore (A) per qualsiasi temperatura ma con rapporti di ricircolo inferiori a circa 0,3. L’incremento del grado di ricircolo dei gas esausti determina una destabilizzazione della fiamma (B) che, nel caso di temperature operative inferiori alla temperatura di autoignizione ( $T_{AI}$ ) del combustibile, si distacca dal bruciatore e si estingue (*blow-out*). Se però la temperatura all’interno del bruciatore è sufficientemente elevata, i.e.  $T > T_{AI}$ , l’ossidazione del combustibile può avvenire in regime *flameless* (C). Si deduce quindi che non è possibile operare in modalità *flameless* in una camera di combustione fredda, ma si rende invece necessaria una fase di avviamento del bruciatore secondo una modalità di combustione tradizionale al fine di consentire il raggiungimento in camera di temperature superiori a quella di autoignizione del combustibile.

Una rappresentazione ideale del processo di combustione senza fiamma è riportato in **figura 1.4**. L’aria comburente si miscela inizialmente per richiamo fluidodinamico con i gas esausti (regione I). Quando il miscelamento può ritenersi completo viene alimentato il combustibile (regione II) e la combustione *flameless* può avere luogo.

Se la quantità di fumi ricircolata è sufficientemente elevata, l’innalzamento di temperatura conseguente alle reazioni di ossidazione risulta limitato a poche centinaia di gradi Kelvin.

Nella regione III, infine, si realizza un parziale raffreddamento dei fumi di combustione. Il calore sottratto è utilizzato per preriscaldare l’aria comburente al fine di incrementare l’efficienza del processo. Tale regione può anche non esistere se il controllo della temperatura di combustione è effettuato tramite un’opportuna regolazione della stechiometria delle correnti in ingresso.

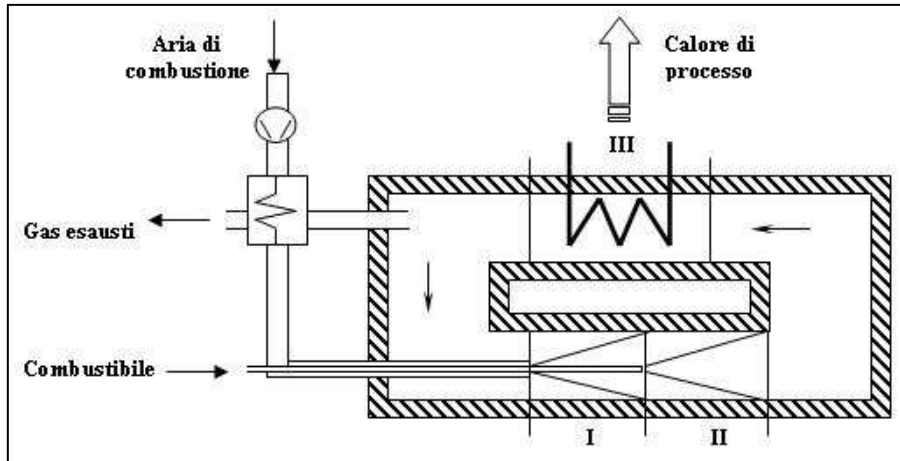


Figura 1.4: schematizzazione del processo di combustione *flameless* ideale [1].

Il processo ideale illustrato in **figura 1.4** può essere realizzato praticamente con un bruciatore ad alta velocità (*high velocity burner*), come schematizzato in **figura 1.5**.

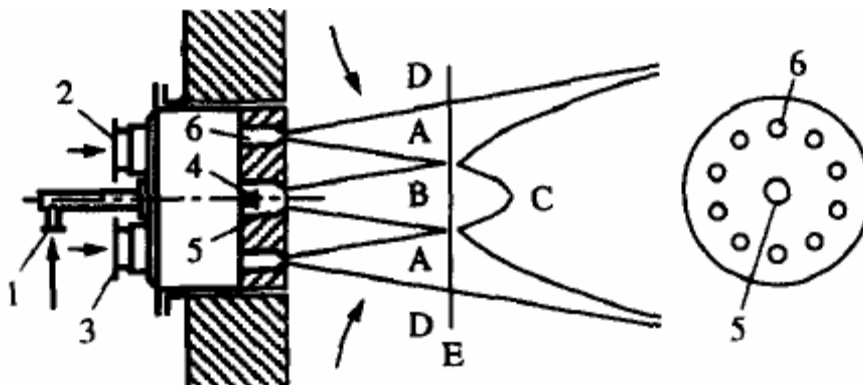


Figura 1.5: bruciatore ad alta velocità con possibilità di operare nei regimi *flame* e *flameless* [1].

Tale bruciatore è dotato di due sistemi di alimentazione dell’aria che permettono di operare sia in modalità di combustione con fiamma stabilizzata al bruciatore (*flame*), sia in regime *flameless*. In regime *flame*, il combustibile è alimentato alla camera di combustione primaria (5) attraverso gli ugelli (1) e (4), mentre l’aria comburente accede alla stessa camera attraverso il bocchello (2). L’ignizione della miscela reagente avviene a mezzo di una candela di accensione, e il bruciatore opera con una fiamma stabilizzata convenzionale. Quando le temperature all’interno del sistema raggiungono la temperatura di autoignizione

del combustibile (850-900°C), la valvola di alimentazione dell’aria attraverso il bocchello (2) viene chiusa, e l’aria viene introdotta tramite il bocchello (3) e i fori (6), disposti in maniera concentrica rispetto alla camera di combustione primaria (5). Il getto d’aria in ingresso ad alta velocità esercita un effetto di richiamo sui gas esausti che vengono così trascinati dalle zone circostanti D verso i getti entranti di combustibile ed aria. Ciò determina una riduzione della concentrazione di ossigeno e un incremento del contenuto di inerti nella corrente d’aria, la cui temperatura diventa prossima a quella dei prodotti di combustione. Le reazioni di combustione hanno luogo a valle della zona di miscelamento, quando il getto centrale di combustibile B entra in contatto con la corrente d’aria diluita. L’innalzamento di temperatura risulta, pertanto, limitato (200-400°C), e la combustione avviene senza un fronte di fiamma definito. L’intero volume della miscela reagente viene a trovarsi, infatti, in condizioni idonee all’innescarsi e al sostenersi della combustione, e il sistema evolve verso le condizioni tipiche di un reattore perfettamente miscelato (*well stirred reactor*) [19]. Il campo di stabilità del regime *flameless* in funzione della temperatura e del contenuto di O<sub>2</sub> nella corrente d’aria comburente è riportato in **figura 1.6**.

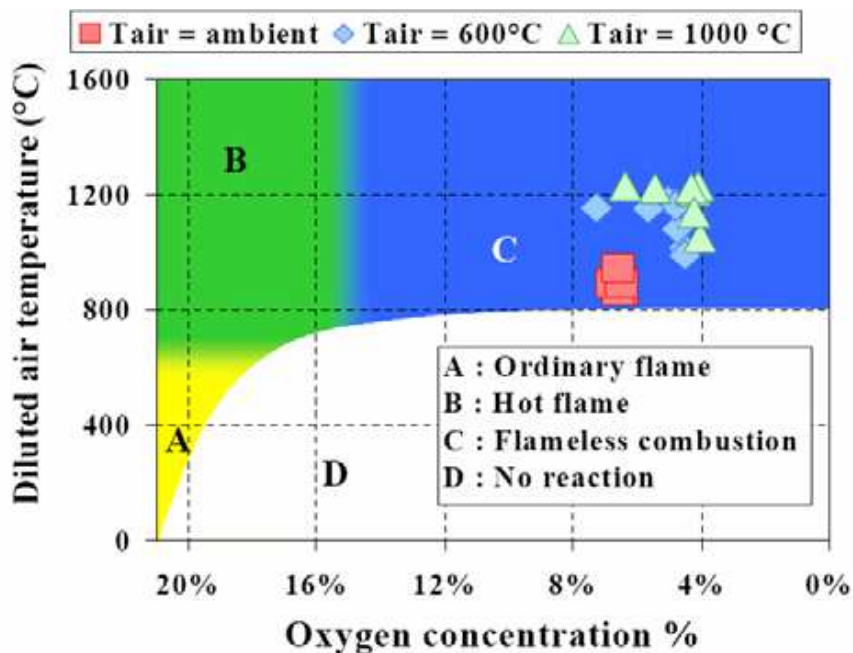


Figura 1.6: stabilità del regime di combustione *flameless* del metano in funzione della temperatura e del contenuto di O<sub>2</sub> nella corrente d’aria comburente.

La separazione delle correnti di alimentazione dell’aria e del combustibile (**figura 1.5**) è realizzata per evitare che la reazione avvenga prima che abbia avuto luogo il miscelamento dei reagenti con i fumi di combustione. Tuttavia, è stato dimostrato [1] [20] che è possibile

operare in modalità di combustione *flameless* anche con alimentazioni premiscelate dei reagenti.

Il vantaggio principale derivante dall’impiego della combustione *flameless* consiste nel drastico abbattimento delle emissioni di ossidi di azoto. L’assenza dei picchi di temperatura tipici dei sistemi di combustione convenzionali permette, infatti, di limitare fortemente la formazione di NO con il meccanismo termico, anche in presenza di preriscaldamenti significativi dell’aria comburente. Questo risultato è stato messo in evidenza dall’analisi condotta da Wüning e Wüning [1] utilizzando l’apparato sperimentale riportato in **figura 1.7**.

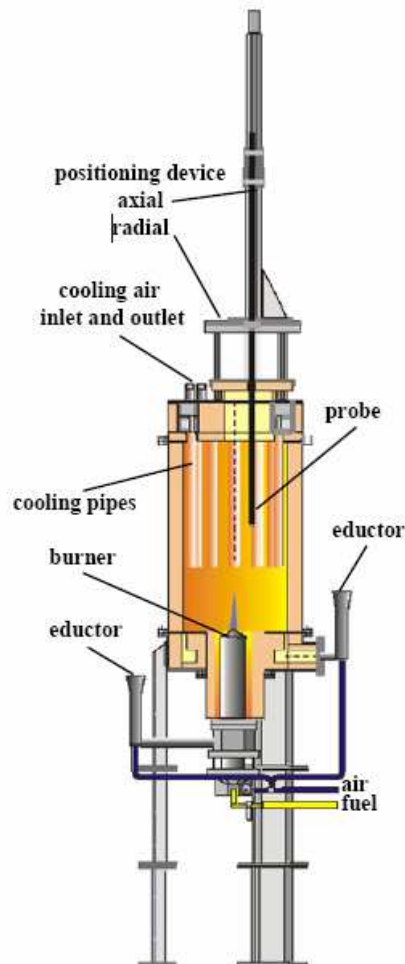
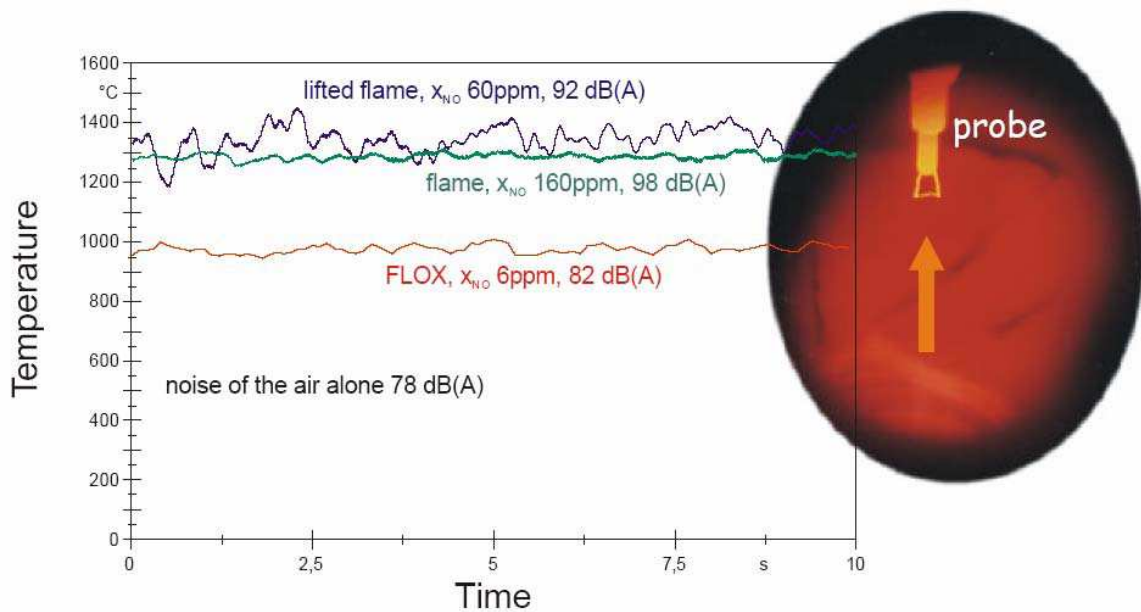


Figura 1.7: apparato sperimentale utilizzato da Wüning e Wüning (1998) per la realizzazione delle misure di temperatura e velocità in regime di combustione *flame* e *flameless*. Il bruciatore è montato sul fondo della camera di combustione e presenta, al suo interno, una sezione di preriscaldamento (fino a 750°C) dell’aria comburente. La camera di combustione è raffreddata ad aria ed è dotata di un sistema automatico per il posizionamento del *probe*. Le misure di temperatura sono state effettuate con una termocoppia Pt-Rh-Pt di 50 µm, mentre le velocità sono state valutate dalla conoscenza della pressione dinamica del flusso [1].



La valutazione del contenuto di NO nei fumi di combustione ha evidenziato (**figura 1.8**) che, passando dal regime di combustione *flame* a quello *flameless*, la concentrazione di NO e il rumore rilevato in camera di combustione si riducono fortemente. Operando con una fiamma distaccata si ottengono valori della concentrazione di NO e del rumore intermedi, anche se il segnale evidenzia una forte instabilità (fluttuazioni di bassa frequenza del profilo di temperatura).



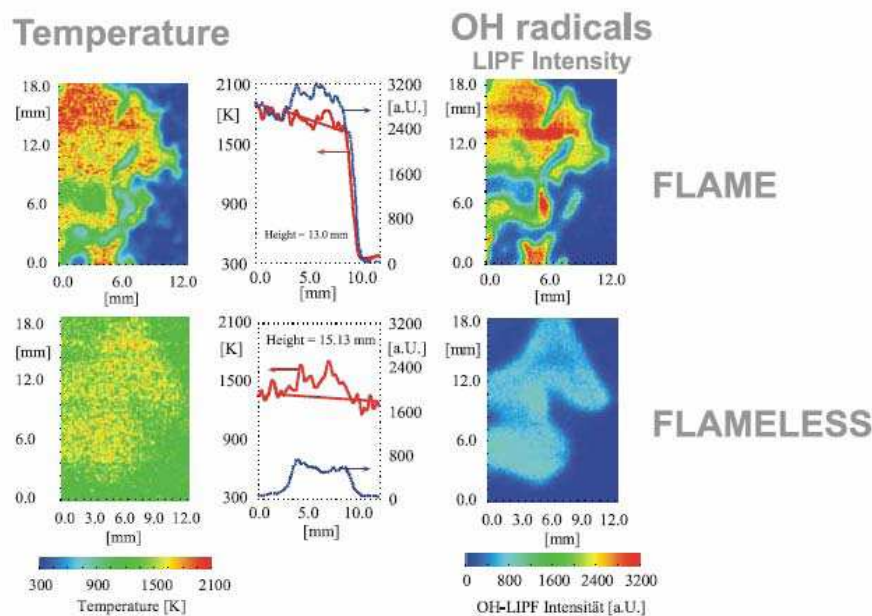
**Figura 1.8: profili di temperatura e livelli di rumore della fiamma, in funzione del tempo, nel caso di regime *flame*, regime di instabilità e *flameless oxidation* (FLOX) [21].**

Cavigliolo et al. (2003) [20] hanno analizzato l’influenza del rapporto di ricircolo sulla transizione dal regime di combustione tradizionale a quello *mild* in un bruciatore pilota alimentato con miscele di metano ed etano. L’analisi condotta ha evidenziato che il passaggio al regime di combustione *mild* è un fenomeno critico, caratterizzato da una drastica riduzione delle emissioni di NO, che passano dai valori tipici dei sistemi di combustione convenzionali (500 ppm) a valori inferiori ai 10 ppm. È stato osservato, inoltre, che l’impiego di etano come combustibile permette di ridurre il grado di ricircolo e le temperature richieste per operare in regime *mild*.

Plessing et al. (1998) [22] hanno realizzato, con tecniche ottiche non intrusive, misure di temperatura e concentrazione delle specie chimiche in una camera di combustione operante in modalità *flame* e *flameless*.

La **figura 1.9** mostra un confronto tra le temperature e le concentrazioni di radicali OH· misurate nei due casi. Si osserva che il passaggio al regime *mild* determina una riduzione significativa delle temperature massime, che passano da circa 1900 a 1650°C.

La combustione avviene nel regime *well stirred reactor* [19], e la formazione di NO con il meccanismo termico viene, pertanto, inibita. La **figura 1.9** evidenzia, inoltre, che nel caso *flameless* i radicali OH· sono presenti in concentrazioni minori e sono distribuiti più uniformemente rispetto al caso *flame*. Ciò permette di ridurre anche la quantità di NO formata con il meccanismo *prompt*, contribuendo a limitare il contenuto di NO nei fumi di combustione al di sotto di 10 ppm.



**Figura 1.9:** temperatura e concentrazione dei radicali OH· in una camera di combustione operante in regime di combustione *flame* e *flameless* [22].

La stesso bruciatore utilizzato da Plessing et al. (1998) [22] è stato impiegato da Özdemir e Peters (2001) [23] per la realizzazione di ulteriori misure di temperatura e concentrazione e per la valutazione delle velocità medie e fluttuanti in camera di combustione. Tale analisi ha evidenziato l’importanza del meccanismo di ricircolazione dei gas esausti sull’innesco e l’avanzamento delle reazioni di combustione. Inoltre, è stato ipotizzato che, in regime di combustione *flameless*, i tempi caratteristici della cinetica chimica e della turbolenza risultano paragonabili e il numero di Damköhler, ovvero il rapporto tra il tempo caratteristico di miscelazione dei reagenti e quello delle reazioni chimiche di combustione, tende all’unità. Ciò determina un allargamento della zona di reazione, che non risulta più

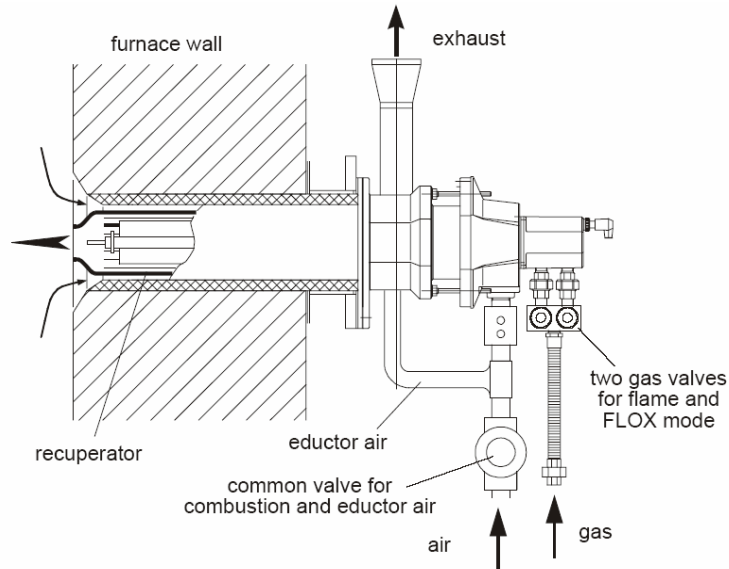
concentrata nel fronte di fiamma ma si estende a gran parte del volume della camera di combustione.

## 1.4.1 Applicazioni tecnologiche

Il ricorso alla combustione senza fiamma è particolarmente attraente in applicazioni ad alta temperatura (850-1300°C), in cui sia necessario assicurare una buona efficienza energetica senza gli effetti avversi derivanti dalla formazione degli ossidi di azoto. Ciò ha determinato lo sviluppo di bruciatori in grado di operare in regime di combustione *mild*, dotati di sezioni di recupero per il trasferimento dell’energia contenuta nei gas esausti all’aria comburente.

### 1.4.1.1 Bruciatori recuperativi

I bruciatori recuperativi sono diffusamente impiegati nell’industria dell’acciaio per il riscaldamento diretto ed indiretto (in combinazione con tubi radianti) delle fornaci. Tali sistemi possono operare sia in regime di combustione *flame* che *flameless*, e permettono di ottenere elevati gradi di preriscaldamento dell’aria (650°C) con emissioni di ossidi di azoto inferiori a 20 ppm [21]. Un esempio di bruciatore recuperativo è riportato in **figura 1.10**. Il preriscaldamento dell’aria comburente viene realizzato facendo passare i fumi caldi attraverso la sezione anulare compresa tra il recuperatore di calore (*recuperator*) e il mantello esterno. Si osserva, inoltre, che sono presenti due valvole per l’alimentazione del combustibile. Esse permettono di variare la modalità di introduzione del combustibile passando dal regime *flame* a quello *flameless*. È noto, infatti, che il bruciatore deve essere avviato in modalità *flame* per consentire il raggiungimento di temperature operative superiori a quella di autoignizione del combustibile.



**Figura 1.10: bruciatore recuperativo con possibilità di operare in regime *flame* e *flameless* [9].**

Per applicazioni nelle quali sia necessario evitare il contatto tra i gas di combustione e la miscela presente all’interno della fornace, il riscaldamento viene realizzato indirettamente, combinando i bruciatori recuperativi con i tubi radianti (**figura 1.11**). Tali sistemi sono generalmente realizzati in materiali ceramici (carburo di silicio) al fine di garantire un’elevata resistenza chimica e termica, una distribuzione di temperatura uniforme e un’elevata capacità di riscaldamento. Il ricircolo interno dei gas di combustione esausti, necessario per operare in regime di combustione *flameless*, viene ottenuto sfruttando la particolare configurazione geometrica dei tubi radianti (**figura 1.11**). Ciò permette di conseguire un’eccellente uniformità nella distribuzione di temperatura interna, limitando il contenuto di NO nei fumi esausti a pochi ppm.

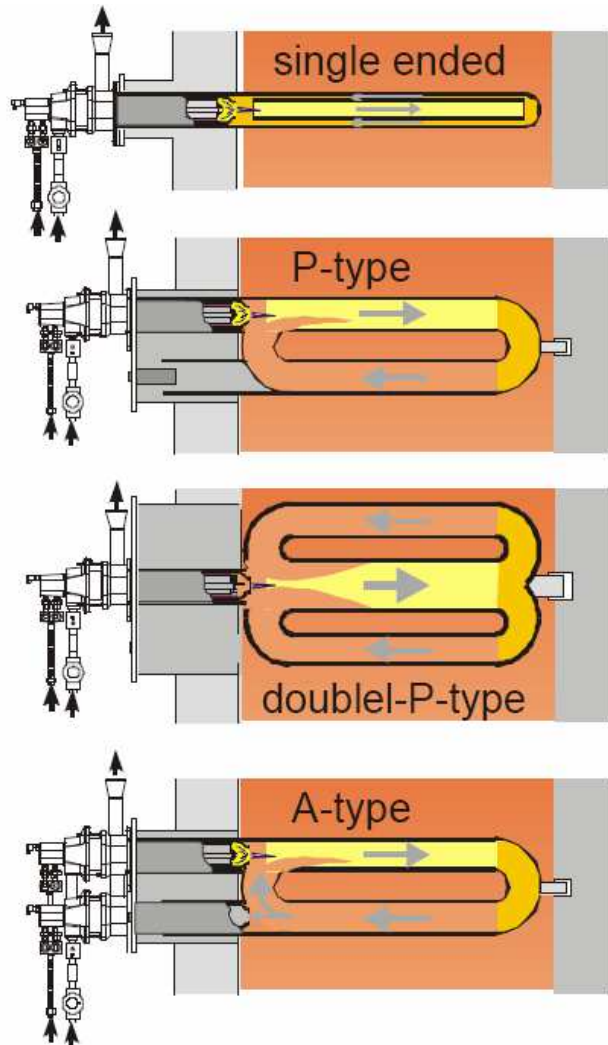
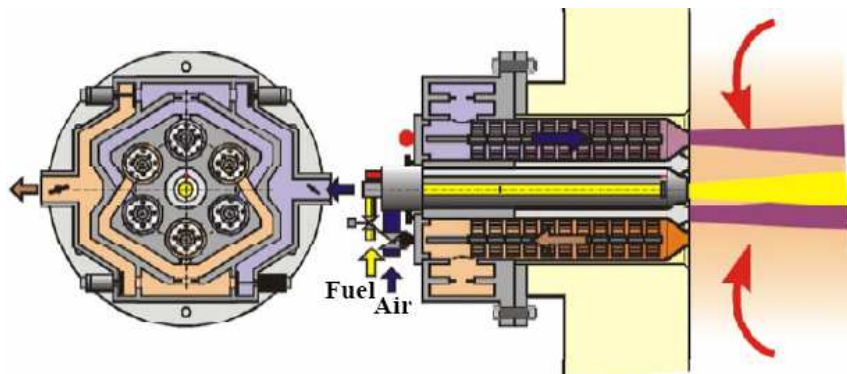


Figura 1.11: configurazione geometrica dei tubi radianti utilizzati, in combinazione con i bruciatori recuperativi, per il riscaldamento indiretto delle fornaci industriali [9].

### 1.4.1.2 Bruciatori rigenerativi

I bruciatori rigenerativi sono diffusamente impiegati nell’industria del vetro per garantire temperature di ingresso dell’aria superiori a 1200°C. Anche tali bruciatori possono operare nei regimi di combustione *flame* e *flameless*, variando la modalità di iniezione dei reagenti. Un esempio di bruciatore rigenerativo è riportato in **figura 1.12**. Si osserva che i rigeneratori di calore sono disposti concentricamente rispetto all’ugello centrale per l’alimentazione del combustibile. Essi sono riempiti con materiali ceramici e funzionano alternativamente come preriscaldatori dell’aria comburente e come recuperatori dell’energia termica contenuta nei gas esausti. In ciascun ciclo temporizzato, della durata di

20 secondi circa, tre rigeneratori operano come preriscaldatori dell'aria e i restanti tre sottraggono calore ai fumi di combustione. Il ricorso a strutture ceramiche tridimensionali permette di incrementare notevolmente la superficie di scambio termico rispetto ai bruciatori recuperativi, consentendo di raggiungere in una struttura assai compatta gradi di preriscaldamento elevatissimi. L'accoppiamento del principio di recupero termico con la tecnologia di combustione *mild* permette di ottenere efficienze energetiche molto alte (>80%) limitando la concentrazione di NO nei fumi a valori inferiori a 30 ppm [1].



**Figura 1.12:** bruciatore rigenerativo con la possibilità di operare in regime *flame* e *flameless* [21].

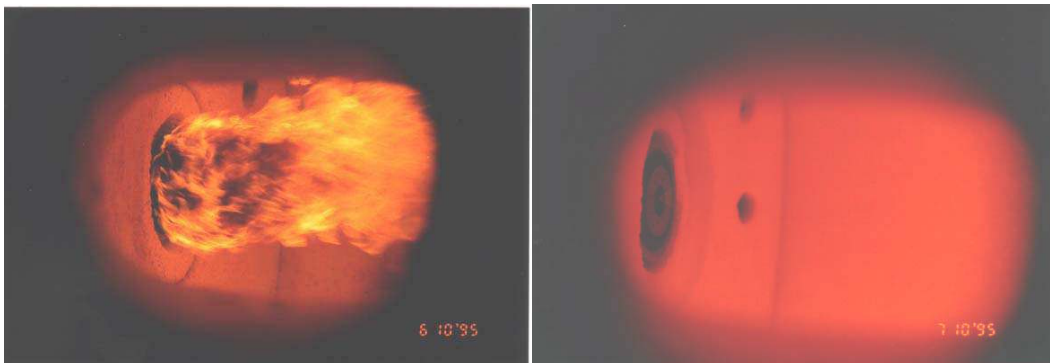
Applicazioni dei bruciatori rigenerativi sono presenti anche in Italia, presso l'acciaieria Pietra di Brescia e presso l'AST-Terni, dove si utilizza lo stesso tipo di bruciatore riportato in **figura 1.12** in un forno continuo per la ricottura degli acciai inossidabili (**figura 1.13**).



**Figura 1.13:** linea continua per la ricottura degli acciai inossidabili (AST-Terni). I bruciatori rigenerativi da 200 kW, tipo REGEMAT®, sono installati sulle pareti laterali del forno e forniscono una potenza totale di 12 MW termici [9].

### 1.4.1.3 Generatori di vapore

La combustione *mild* può essere presa in considerazione anche per generatori di vapore operanti a temperature di combustione elevate. Ciò permetterebbe, infatti, di conseguire una riduzione significativa della formazione di NO e particolato, con limitate emissioni di incombusti e microinquinanti organici. Inoltre, l’assenza di un fronte di fiamma definito e l’esistenza di un esteso volume di reazione consentirebbe di operare anche con combustibili poveri e difficili da bruciare come i combustibili liquidi pesanti (**figura 1.14**), o quelli derivanti da fonti rinnovabili e assimilabili (i.e. biomasse, rifiuti). Quest’ultima prospettiva risulta particolarmente interessante alla luce dei recenti sviluppi normativi e potrebbe giustificare lo sviluppo di nuove tecnologie per la generazione di vapore, basate sull’ossidazione senza fiamma. Questa possibilità è stata sperimentata su grande scala nell’impianto sperimentale da 50 MW di Ansaldo Termosud a Gioia del Colle [9]. I risultati hanno confermato la riduzione di NO e incombusti prodotti, nonostante gli esigui eccessi d’aria impiegati per aumentare la temperatura massima e il rendimento del ciclo.



**Figura 1.14:** combustione di olio pesante in regime *flame* (a) con aria a 250°C, e *flameless* (b), con aria a 500°C al 10% di O<sub>2</sub>.

### 1.4.1.4 Ossidazione termica

La combustione senza fiamma ha trovato diverse applicazioni in svariati settori quali l’industria farmaceutica e petrolchimica, l’industria della stampa e della carta, l’industria della verniciatura e, in generale, in qualsiasi realtà produttiva nella quale si rende necessario il trattamento termico (incenerimento) degli sfiati di processo o di correnti inquinate. La tecnologia *mild* permette, infatti, di migliorare la resa energetica di un sistema di

combustione, consentendo una riduzione dei costi di esercizio e di manutenzione degli stessi [24].

La combustione senza fiamma viene generalmente impiegata per l’ossidazione termica quando la concentrazione degli inquinanti combustibili negli effluenti da trattare non è sufficiente per autosostenere il processo di combustione. In questi casi, i sistemi di ossidazione tradizionali (inceneritori, torce, combustori e post-combustori) richiedono, infatti, la messa in funzione di bruciatori ausiliari (operanti generalmente con gas naturale, propano o gpl). Ciò determina una penalizzazione del rendimento energetico dell’impianto e un incremento dei costi di gestione (necessità di sistemi di controllo dei bruciatori ausiliari). Per superare queste difficoltà tecniche ed economiche sono stati sviluppati sistemi che permettono di raggiungere la condizione di autotermicità dei forni attraverso l’iniezione diretta di gas combustibile nella corrente di effluente da trattare. In pratica, il sistema viene avviato mediante l’utilizzo di bruciatori o di termoresistenze, che vengono disattivati una volta raggiunte le condizioni che permettono di operare in regime *mild*. In tal modo, è possibile limitare il consumo di combustibile ausiliario al solo *deficit* energetico rispetto alla condizione autotermica degli effluenti da trattare.

### 1.4.1.5 Combustibili liquidi

Un’importante innovazione nel campo della combustione senza fiamma è rappresentata dall’utilizzo di combustibili liquidi. Nonostante in letteratura siano presenti diversi lavori riguardanti l’impiego di combustibili liquidi in bruciatori di tipo rigenerativo [25], scarse informazioni sono invece reperibili riguardo la combustione senza fiamma di idrocarburi liquidi[26]. Uno dei più significativi lavori a riguardo tratta delle differenze nella combustione *mild* di gas naturale, olio leggero, olio pesante e polverino di carbone [27]. Le sperimentazioni sono state condotte in una fornace sperimentale da 0,58 MW avente una sezione laterale di 2 m x 2 m e una lunghezza di 6,25 m.

Il ricircolo dei gas esausti è stato simulato attraverso l’utilizzo di un pre-combustore alimentato a metano: i gas combusti a 1300°C, previo arricchimento con ossigeno per mantenere una concentrazione in volume del 21%, venivano poi immessi in camera di combustione attraverso un apposito condotto, centrale rispetto alla camera di combustione, con una velocità di 85 m/s. Il tenore di NO in tale corrente esausta è stato stimato essere dell’ordine di 100 ppm.



Il combustibile di interesse veniva immesso in camera attraverso due iniettori/atomizzatori posti radialmente, ad una distanza ottimale di circa 280 mm, rispetto al getto di aria viziata. Gli atomizzatori, del tipo *twin-fluid atomizers* funzionanti ad azoto, permettevano un’atomizzazione molto spinta ( $D_{10} = 35 \mu\text{m}$ , con una velocità media delle gocce stimata intorno a 60 m/s per l’olio pesante). L’elevata velocità dei getti d’aria e di combustibile creavano un intenso richiamo dei gas combustibili, così che la concentrazione di ossigeno, all’atto della miscelazione combustibile/comburente, non superava il 2-5% in volume. E’ stato per esempio calcolato che la portata del getto di gas naturale passava da 23,5 kg/h a 225 kg/h a una distanza di 0,6 m dal punto di iniezione. Il getto centrale di aria viziata si è visto triplicava la propria portata ad una distanza di 0,3 m dall’ugello. L’inglobamento di esausti da parte del getto di olio combustibile, infine, è stato stimato pari a circa la metà di quello del gas naturale.

Le sperimentazioni hanno evidenziato la totale assenza di una fiamma visibile per la combustione di gas naturale e olio leggero, mentre una fiamma luminosa è stata osservata per l’olio pesante e il carbone.

I risultati ottenuti in termini di composizione dei gas entranti e uscenti dalla fornace, del relativo contenuto entalpico e dei campi di temperature rilevati sono riportati in **tabella 1.3**.

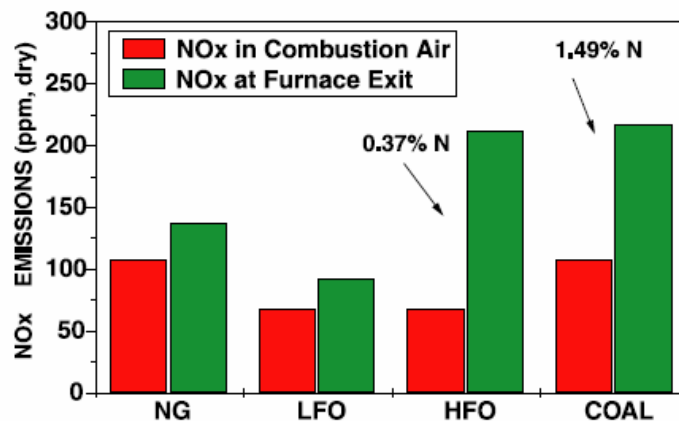
	Flow rate (kg/h)	Temp (°C)	Enthalpy (MW)	Composition % (vol)
<i>Natural gas (NG)</i>				
Natural gas	47	25	0.58	CH <sub>4</sub> 87.8%, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 4.6%, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1.6%, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 0.5%, LCV = 44.76 MJ/kg
Vitiated air (comburent)	830	1300	0.35	19.5% wet O <sub>2</sub> , 59.1% wet N <sub>2</sub> , 15% H <sub>2</sub> O, 6.4% wet CO <sub>2</sub> , 110 ppm vd NO
Furnace exit gases	877	1220	0.380	1.6% wet O <sub>2</sub> , 140 ppm vd NO
<i>Light fuel oil (LFO)</i>				
Light oil	49	25	0.58	C 86.56%, H 13.43%, S 0.074%, N < 0.05%, LCV = 42.66 MJ/kg
Vitiated air (comburent)	800	1270	0.33	19.6% wet O <sub>2</sub> , 60.1% wet N <sub>2</sub> , 14% H <sub>2</sub> O, 6.4% wet CO <sub>2</sub> , -70 ppm vd NO
Furnace exit gases	849	1130	0.325	1.1% wet O <sub>2</sub> , 95 ppm vd NO
<i>Heavy fuel oil (HFO)</i>				
Heavy oil	51	105	0.58	C 87.98 %, H 10.48 %, S 1.08%, N 0.37%, LCV = 40.75 MJ/kg
Vitiated air (comburent)	765	1320	0.33	20.1% wet O <sub>2</sub> , 59.7% wet N <sub>2</sub> , 14% H <sub>2</sub> O, 6.6% wet CO <sub>2</sub> , 70 ppm vd NO
Furnace exit gases	816	1240	0.350	1.1% wet O <sub>2</sub> , 215 ppm vd NO
<i>Coal</i>				
High volatile Guasare coal	66	—	0.58	C 78.41%, H 5.22%, O 10.9 S 0.82%, N 1.49%, Ash 3.3%, Volatiles 37.1%, Fixed carbon 57.7%, Moisture 2.9%, LCV = 31.74 MJ/kg
Vitiated air (comburent)	675	1350	0.30	19.7% wet O <sub>2</sub> , 57.2% wet N <sub>2</sub> , 15.1% H <sub>2</sub> O, 8.1% wet CO <sub>2</sub> , 110 ppm vd NO
Furnace exit gases	871	1230	0.360	2.6% wet O <sub>2</sub> , 220 ppm vd NO

**Tabella 1.3: condizioni operative e risultati sperimentali per i diversi combustibili adottati. Fornace operante con un eccesso totale di ossigeno pari al 10% rispetto allo stechiometrico [27].**

I risultati hanno mostrato come il campo di temperature fosse ragionevolmente uniforme entro tutta la fornace, variando tra 1300 e 1500°C, e mostrando significativi gradienti solo in corrispondenza dei punti di iniezione del combustibile. La temperatura di uscita dei gas esausti dalla fornace è stata di 1220, 1130, 1240 e 1230°C per gas naturale, olio leggero, olio pesante e carbone, rispettivamente.

Contrariamente a quanto atteso, si è visto che la combustione dell’olio leggero produceva maggiori quantitativi di CO rispetto all’olio pesante. La concentrazione di tale specie, per l’olio leggero, è stata stimata essere pari al 2% in volume ad una distanza assiale di 2 m, mentre l’olio pesante ha mostrato un picco di concentrazione pari all’1,7% ad una distanza di 80 cm, che si riduceva allo 0,4% alla distanza di 2 m. Concentrazioni di CO superiori al 5% sono invece state misurate per il carbone entro il getto di combustibile. Nessuna traccia di CO è stata rilevata, in nessun caso, nei gas combusti uscenti dalla fornace che operava con un eccesso totale di ossigeno pari al 10% rispetto allo stechiometrico. Tracce di idrogeno sono state rilevate nella prima metà della fornace per gas naturale (2,5%), olio leggero (3%) e olio pesante (6%), fatto indicativo di una blanda combustione e dell’instaurarsi di fenomeni di *cracking* nell’idrocarburo.

Le emissioni in termini di ossidi di azoto per i diversi combustibili sono mostrate nel grafico di **figura 1.15**.



**Figura 1.15:** emissioni di ossidi di azoto [27]. Per ciascun combustibile è riportato in rosso il contributo relativo alla corrente d’aria in ingresso, in verde la concentrazione rilevata all’uscita dalla fornace.

Una più bassa produzione di ossidi di azoto per l’olio leggero (95 ppm), rispetto al gas naturale (140 ppm), è da ricercarsi nelle diverse condizioni termiche in cui è stata condotta la prova (si noti la differenza di temperatura dei gas in uscita in **tabella 1.3**).

L’incremento della concentrazione di ossidi di azoto, relativamente alla concentrazione presente nell’aria comburente entrante, è risultato significativo solo per l’olio pesante e il

carbone. La produzione di ossidi di azoto per questi combustibili, contenendo azoto chimicamente legato, è infatti dovuta, oltre che al meccanismo termico, anche al meccanismo *fuel*. Le sperimentazioni hanno però mostrato come il passaggio dalla modalità di combustione tradizionale alla modalità *mild* permetta una drastica riduzione (dell’ordine del 60-70%) delle emissioni di ossidi di azoto anche per tali combustibili. Queste si sono infatti ridotte da 400-600 ppm a 210 ppm per l’olio pesante, e da 800-1000 ppm a 220 ppm per il carbone (con un tenore di ossigeno nei gas esausti pari al 3%).

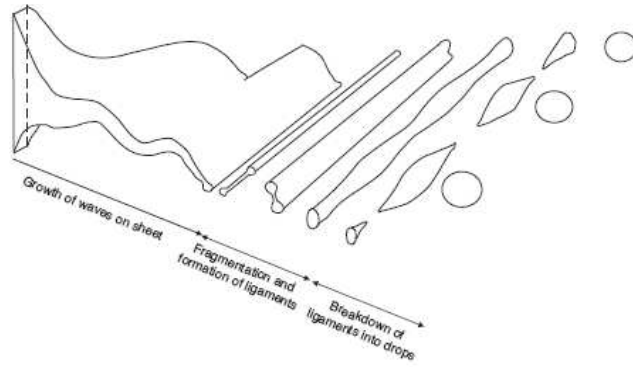
Un’ultima nota è da fare riguardo all’emissione di particolato, che per l’olio pesante è stata stimata intorno ai 400 mg/Nm<sup>3</sup>. Successive sperimentazioni hanno però mostrato come la messa a punto di un sistema di atomizzazione più adeguato permettesse la riduzione delle emissioni di particolato a livelli compresi fra 15 e 20 mg/Nm<sup>3</sup>. L’atomizzazione di un liquido è infatti un fattore critico per la realizzazione di una buona combustione, e poiché il presente lavoro si basa proprio sull’impiego di combustibili liquidi, nel seguito si cercherà di introdurre alcune nozioni di base e di delineare le principali problematiche che possono presentarsi nello studio, o nella configurazione, di un sistema di atomizzazione con particolare riguardo ai sistemi di combustione.

### 1.5 Atomizzazione: definizione e principi generali

L’atomizzazione è quel processo fisico che consiste nella frammentazione di strutture liquide quali getti, lamine e gocce, a causa dell’instaurarsi, all’interfaccia tra liquido e gas, di oscillazioni ondose che, in particolari condizioni, possono amplificarsi fino a portare alla disgregazione della struttura stessa (**figura 1.16**).

In tale processo, definito *break-up*, le forze capillari, legate alla tensione superficiale, e le forze inerziali, dovute alla velocità relativa tra le due fasi, sono la causa dell’instaurarsi delle oscillazioni, mentre la viscosità agisce in maniera da ridurre le instabilità della struttura liquida ritardandone la sua disgregazione e incrementando le dimensioni delle strutture formate.

Il *break-up* si definisce “primario” quando il fenomeno interessa la frantumazione del getto direttamente uscente dal sistema di atomizzazione (**figura 1.16**), mentre viene detto “secondario” quello che descrive la scissione di una goccia madre in più gocce figlie.



**Figura 1.16: propagazione di un’onda all’interfaccia gas-liquido e successiva disgregazione della struttura liquida (*break-up* primario) [28].**

In un processo di combustione, la necessità di atomizzare un combustibile liquido nasce dall’esigenza di aumentare la superficie dell’interfaccia gas-liquido al fine di migliorare l’efficienza dello scambio di calore, materia e quantità di moto fra le due fasi e, dunque, dell’intero processo.

La grande varietà di sistemi utilizzati nella pratica per la realizzazione di spray, e la peculiare difficoltà di dare una formulazione matematica ai processi di atomizzazione per le condizioni di interesse, rende necessario adottare un approccio largamente empirico alla trattazione del problema.

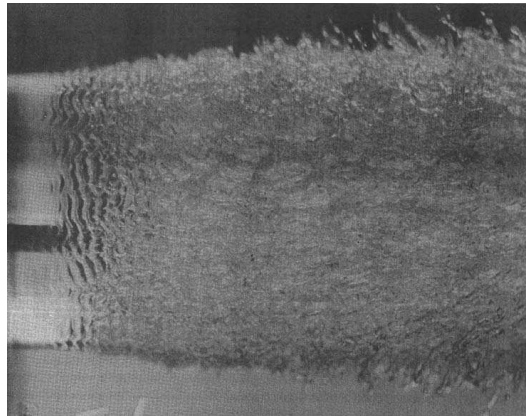
### 1.5.1 Break-up primario

Come detto in precedenza, per *break-up* primario si intende il processo di frantumazione in gocce del getto liquido che fuoriesce direttamente dall’atomizzatore.

Il distacco di gocce dal getto, in prossimità dell’interfaccia tra la fase liquida e la fase aeriforme, è dovuta alla formazione di onde generate da perturbazioni dell’equilibrio statico della superficie stessa. Una causa di tali perturbazioni sono le forze di attrito conseguenti al moto relativo tra il liquido e la fase gassosa che lo circonda. Tuttavia questa non è la sola causa: recenti studi hanno infatti dimostrato l’esistenza di perturbazioni già dentro l’ugello dell’iniettore, principalmente dovute alla turbolenza della vena fluida e al fenomeno di cavitazione.

La presenza di onde superficiali non è però condizione sufficiente per la formazione delle gocce: queste si generano quando tali onde raggiungono condizioni critiche, vale a dire

condizioni di instabilità, quali pulsazione e lunghezza d'onda critica, per cui si formano delle creste dalle quali si staccano particelle di liquido (**figura 1.17**).



**Figura 1.17: sviluppo di onde sulla superficie di un getto liquido.**

Il processo di formazione di uno spray a partire dalla frantumazione del getto liquido in uscita da un iniettore è stato oggetto, in passato, di numerosi studi sperimentali [29] [30] a mezzo di tecniche ottiche (i.e. fotografia ad alta frequenza di acquisizione, shadowgrafia), per studiarne i meccanismi di formazione e la dinamica, nonché per determinare i principali parametri che lo caratterizzano: penetrazione, distribuzione della fase liquida, velocità e dimensioni delle goccioline (dei quali si accennerà in seguito).

Gli studi hanno mostrato come la formazione di uno spray sia governata principalmente da tre gruppi adimensionali:

- Il numero di Reynolds, che rappresenta il rapporto tra gli sforzi inerziali e gli sforzi viscosi nel fluido:

$$Re = \frac{\rho_L V D}{\mu_L} \quad (1.26)$$

- Il numero di Ohnesorge, che rappresenta una misura della possibilità di atomizzare il liquido in regime di break-up primario, descrive il rapporto tra le forze viscosi e le forze capillari (dovute alla tensione superficiale), in seno al liquido:

$$Oh = Z = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \sigma D}} \quad (1.27)$$

- Il numero di Weber, che rappresenta il rapporto tra le forze di inerzia del getto e le forze capillari:

$$We_g = \frac{\rho_g V^2 D}{\sigma} \quad (1.28)$$

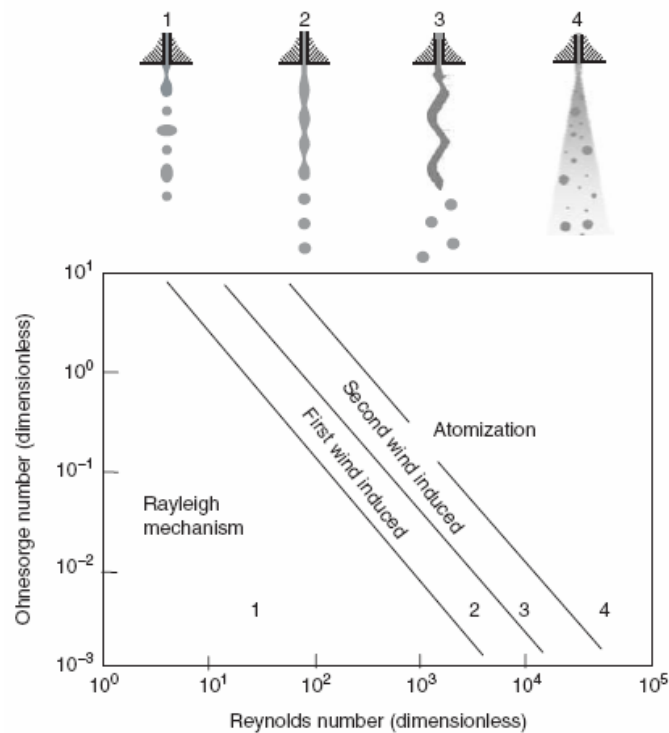
Talvolta, soprattutto nel caso dei fenomeni di rottura di un getto liquido, si fa riferimento ad un numero di Weber riferito alla colonna liquida in cui compare la densità del liquido al posto di quella del gas:

$$We_L = \frac{\rho_L V^2 D}{\sigma} \quad (1.29)$$

Nelle espressioni utilizzate (1.26-29)  $\mu_L$ ,  $\rho_L$  e  $\sigma$  sono rispettivamente la viscosità dinamica, la densità e la tensione superficiale del liquido,  $\rho_g$  la densità della fase gas in cui si sviluppa lo spray,  $V$  la velocità relativa tra fase liquida e gassosa e  $D$  la dimensione caratteristica della vena liquida che deve essere atomizzata.

Nell’ambito del processo di atomizzazione primaria di un getto liquido si possono riconoscere quattro tipi di regimi di *break-up*:

- Regime di Rayleigh, a cui è associata una bassa velocità del fluido e le dimensioni delle gocce superano il diametro della colonna fluida (caso 1 di **figura 1.18**). In questo caso, il *break-up* ha luogo diversi diametri a valle dell’iniettore.
- Regime laminare-turbolento o primo regime indotto dall’aerodinamica (*first wind induced*), in cui le gocce presentano un diametro dell’ordine del diametro del getto. (caso 2 di **figura 1.18**). Anche in questo caso il *break-up* ha luogo diversi diametri a valle dell’iniettore.
- Secondo regime indotto dall’aerodinamica (*second wind induced*), che si sviluppa con un diametro delle gocce molto più piccolo rispetto al diametro del getto (caso 3 di **figura 1.18**). In questo caso il *break-up* inizia leggermente a valle dell’iniettore, ed è caratterizzato da un numero di Weber per la fase gas circa uguale a 50.
- Regime di atomizzazione, caratterizzato da alte pressioni di iniezione e da un numero di Weber per la fase gas maggiore di 200 (caso 4 di **figura 1.18**).



**Figura 1.18:** conformazione dei possibili regimi di break-up primario in un getto liquido e loro identificazione nel piano Ohnesorge-Reynolds.

Per bassi valori del numero di Ohnesorge, i regimi sono identificati solo in termini del numero di Weber. In questo caso la transizione dal regime di Rayleigh a quello “aerodinamicamente indotto” è stata rilevata tra  $We_g = 0,4 \div 1,2$ , mentre la transizione dal regime “aerodinamicamente indotto” a quello di “atomizzazione” avviene tra 13 e 40. Infine, per valori molto bassi del numero di Weber, si realizza un regime non descritto in precedenza che prende il nome di “gocciolamento”. La transizione tra questo regime e quello di Rayleigh si realizza ad un numero di Weber pari a  $We_g = 4\rho_g / \rho_L$ . La zona di transizione tra i due regimi non avviene, dunque, per un ben determinato valore di  $We_g$ , ma essa può variare in dipendenza del valore del rapporto  $\rho_g / \rho_L$ .

La **figura 1.19** mostra come si modifica il regime di atomizzazione primario, per bassi valori del numero di Ohnesorge, all’aumentare del numero di  $We_g$ .

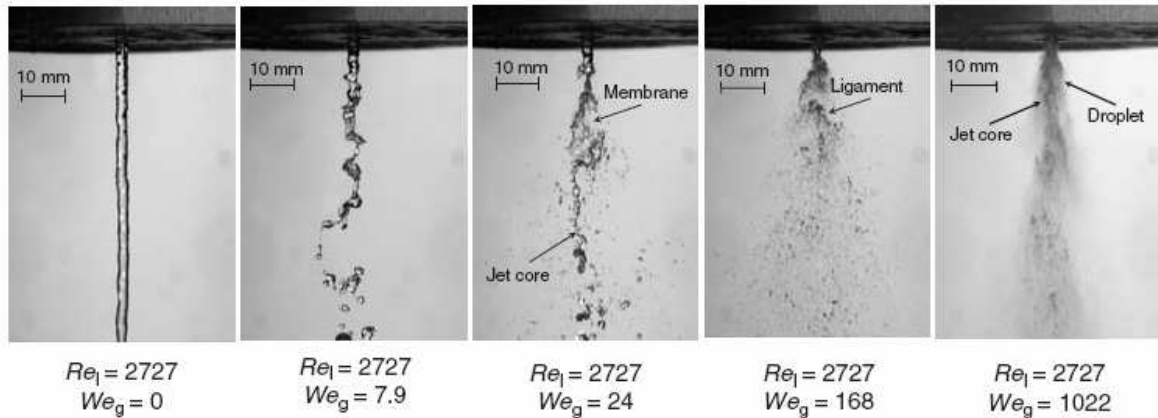


Figura 1.19: evoluzione del fenomeno di atomizzazione primaria all’aumentare del numero di Weber per la fase gas [28].

### 1.5.2 Break-up secondario

Dopo la disgregazione del getto liquido all’uscita dall’iniettore, le gocce formatesi e costituenti lo spray possono ulteriormente rompersi in gocce ancora più piccole durante il loro moto all’interno del gas della camera in cui sono state iniettate.

La rottura di gocce sferiche rappresenta un importante processo, denominato atomizzazione secondaria, che è estremamente importante nella determinazione della qualità finale del processo di atomizzazione in presenza di campi fluidodinamici che interagiscono con il getto liquido.

Il meccanismo che porta alla loro rottura è legato alla deformazione che le gocce subiscono per effetto della non uniforme distribuzione di pressione sulla loro superficie determinata dal moto cui sono soggette.

Tale processo di *break-up* è comunque piuttosto complesso, ed è determinato dal concorso delle forze che agiscono sulla singola goccia: forza di inerzia, forze legate alla tensione superficiale e forze legate alla viscosità. La dinamica della frammentazione di tali gocce non è univoca ma dipende dalle condizioni di moto delle particelle e del gas in cui sono iniettate, nonché dai diversi parametri fisici che caratterizzano le goccioline ed il gas (densità, temperatura, pressione del gas, ecc.).

Risulta utile rappresentare i vari meccanismi di rottura utilizzando come variabile controllante il numero di Weber per la fase gas ( $We_g$ ), poiché esso rappresenta il rapporto



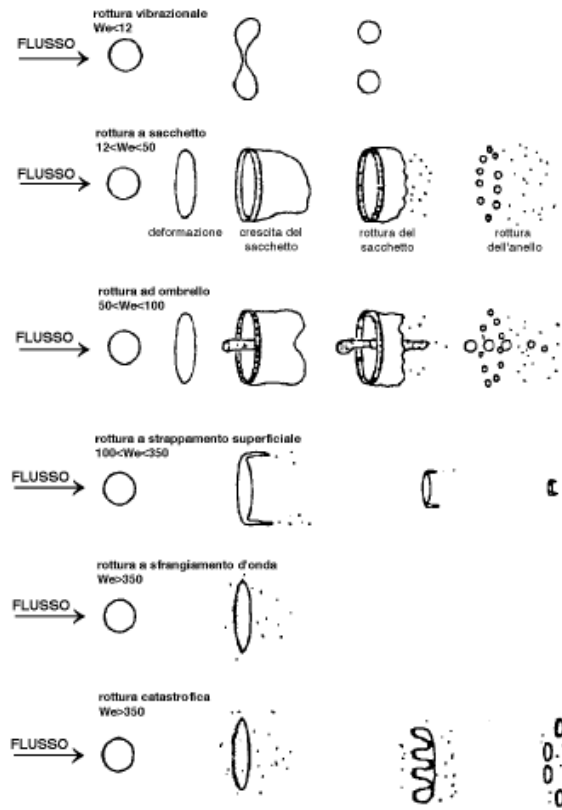
tra forze aerodinamiche che provocano la rottura e la forza stabilizzante dovuta alla tensione superficiale del liquido.

E’ possibile costruire un quadro generale della progressione dei vari meccanismi in funzione di tale parametro, ovvero dello sforzo aerodinamico cui la goccia va soggetta:

- Rottura vibrazionale  $We_g < 12$ : questa modalità di rottura si verifica quando il numero di Weber è molto basso, e in condizioni tali per cui il flusso esterno può interagire con la goccia provocandone la divisione in grossi frammenti. Tuttavia il tempo di rottura per questo meccanismo, confrontato con quello degli altri meccanismi, è molto lungo, per cui la rottura non è osservabile su tempi significativi per le applicazioni pratiche.
- Rottura “a sacchetto”  $12 < We_g < 50$ : il meccanismo di rottura a sacchetto è analogo alla rottura di una bolla di sapone. La parte interna della goccia diviene sottile e si rompe in un gran numero di piccoli frammenti, mentre la parte esterna, più pesante, si rompe poco dopo producendo un minor numero di frammenti più grandi.
- Rottura “a ombrello”  $50 < We_g < 100$ : questo tipo di rottura presenta molte caratteristiche in comune con il secondo meccanismo. Come in quest’ultimo, si forma una sorta di sacco ancorato ad un anello esterno, ma una colonna liquida è formata lungo l’asse della goccia. La rottura interessa dapprima la zona più sottile e poi la parte centrale.
- Rottura a “strappamento superficiale”  $100 < We_g < 350$ : il meccanismo è differente dai precedenti. Non si forma alcun sacchetto, ma si verifica un continuo consumo del sottile strato esterno della goccia che si rompe così in piccoli frammenti. Una struttura residua di goccia permane durante l’intero processo di rottura.
- Rottura a “sfrangiamento d’onda” o “catastrofica”  $We_g > 350$ : a numeri di Weber più alti, si formano sulla superficie della goccia delle onde molto piccole, le cui creste vengono continuamente erose dall’azione aerodinamica. Quando le onde di maggior ampiezza e lunghezza penetrano nella goccia, si verifica il fenomeno della “rottura catastrofica”, che porta ad un processo multistadio in cui i primi frammenti sono soggetti ad ulteriore rottura.

In **figura 1.20** sono illustrati i cinque principali meccanismi di rottura di gocce di liquido che sono stati osservati in ambiente gas, per mezzo di tecniche ottiche (fotografia

ultraveloce, *shadowgraph*). E’ da notare che meccanismi simili sono stati osservati anche per sistemi liquido-liquido (olio in olio, mercurio in acqua).



**Figura 1.20: principali meccanismi di atomizzazione secondaria osservati per gocce di liquido in fase gassosa [31].**

Così come suggerito dall’osservazione dei meccanismi di rottura, è possibile individuare un valore critico di  $We_g$  al di sotto del quale la rottura della goccia non è osservabile su tempi significativi per le applicazioni pratiche. Tale valore è deducibile imponendo la condizione di equilibrio tra le forze aerodinamiche e le forze capillari e risulta pari a:

$$We_g^c = \frac{\rho_g v^2 D}{\sigma} = \frac{8}{C_d} \quad (1.30)$$

dove  $C_d$  è un coefficiente d’efflusso che tiene conto della contrazione della vena liquida in uscita dall’iniettore.

Per valori del numero di Weber inferiori a quello critico ( $We_g^c$ ), la rottura delle gocce non è impossibile ma, se si verifica, non è dovuta all’azione diretta della corrente d’aria, bensì a fenomeni di instabilità della goccia eventualmente indotti dall’interazione con l’aria. In linea generale, il valore di  $We_g^c$  è funzione delle caratteristiche del flusso gassoso e delle

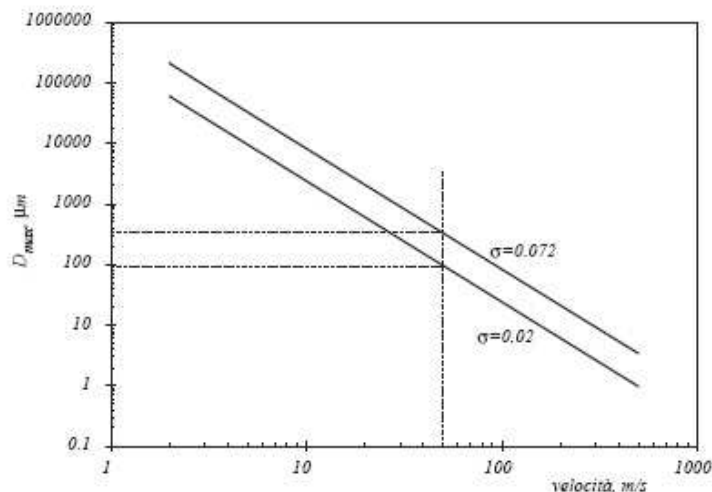
proprietà fisiche delle fasi coinvolte nel fenomeno. In generale, per velocità relative liquido-gas dell’ordine delle decine di metri al secondo, e per mezzi poco viscosi, esso assume valori compresi tra 5 e 12.

Dalla relazione (1.30) è possibile ricavare un’espressione per il valore massimo del diametro delle gocce stabili in funzione della velocità relativa e della tensione superficiale:

$$D_{\max} = \frac{\sigma We_g^c}{\rho_g V^2} \quad (1.31)$$

In **figura 1.21** è mostrato un diagramma che riporta i valori di  $D_{\max}$ , in funzione della velocità relativa tra la fase liquida (goccia) e l’aria, per due sostanze aventi differente tensione superficiale: acqua e n-dodecano. Si è assunto un valore di  $We_g^c$  pari a 12.

E’ possibile osservare come il  $D_{\max}$ , a parità di velocità relativa, sia significativamente maggiore per l’acqua. Ciò da un’idea di come la tensione superficiale sia un parametro importante nella determinazione dell’efficienza del processo di atomizzazione.



**Figura 1.21:** valore del diametro massimo delle gocce in funzione della velocità relativa tra la fase liquida e la fase gas, per acqua ( $\sigma = 0,072$  N/m) e n-dodecano ( $\sigma = 0,02$  N/m).

In **figura 1.22** è riportata una correlazione sperimentale per un sistema liquido-gas, dovuta a Brodkey [31], tra il valore del numero critico di Weber  $We_g^c$  ed il valore del numero  $Z$  di Ohnesorge. Il numero di Weber critico, come risulta dal diagramma di **figura 1.22**, è circa 12 per numeri di Ohnesorge inferiori a 0,1, ma cresce in maniera molto rapida per valori di  $Z$  maggiori. In altre parole se  $Z$  è alto, ovvero se la viscosità assume valori sempre più elevati, la rottura della goccia diviene sempre più difficile sino a diventare impossibile.

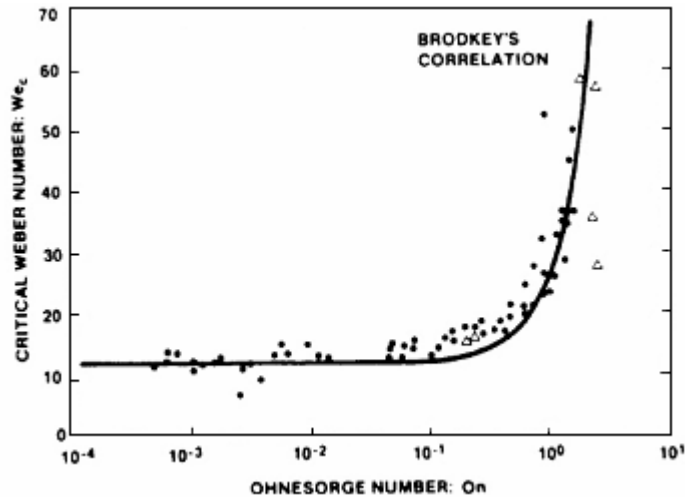


Figura 1.22: correlazione sperimentale tra il numero critico di Weber  $We_g^c$  ed il numero di Ohnesorge  $Z$  [31].

La correlazione di Brodkey può essere espressa in forma analitica come [34]:

$$We_g^c = 12 \cdot (1 + 1,077 \cdot Oh^{1,6}) \quad (1.32)$$

Analogamente può essere interessante calcolare il numero di Ohnesorge per alcuni liquidi in funzione del diametro delle gocce. In **figura 1.23** sono riportati gli andamenti dei valori di  $Z$  per acqua, eptano e olio combustibile leggero a  $40^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ . La fascia grigia indica la zona di transizione tra il campo di piccoli valori di  $Z$  per i quali la viscosità può essere trascurata e quello, ad alti valori di  $Z$ , nel quale essa gioca un ruolo importante nel meccanismo di rottura della goccia.

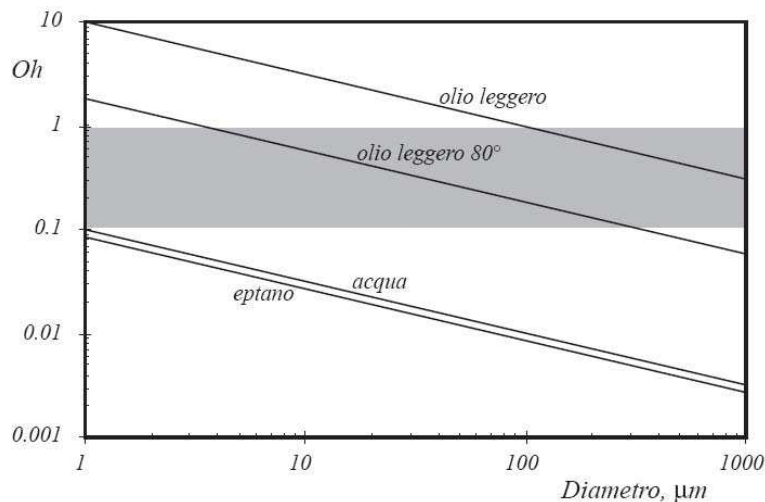


Figura 1.23: valore del numero di Ohnesorge in funzione del diametro della goccia per diverse sostanze.

Si può osservare che per gocce microniche di acqua ed eptano la viscosità si può considerare ininfluenza. Nel caso dell'olio combustibile, invece, anche un blando

preriscaldamento del liquido prima dell'atomizzazione può avere un beneficio sul processo di atomizzazione. Tale effetto è ancora più pronunciato per oli combustibili pesanti che sono caratterizzati da valori di viscosità maggiori di un ordine di grandezza rispetto all'olio leggero.

### 1.5.3 Parametri caratteristici di uno spray

#### 1.5.3.1 Distribuzione delle dimensioni delle gocce

Il processo di disgregazione di un getto liquido è un processo stocastico. In quanto tale, esso dà luogo ad un insieme di gocce che hanno dimensioni distribuite in un intervallo più o meno ampio in dipendenza dell'atomizzatore utilizzato. Le dimensioni delle gocce sono pertanto individuate per mezzo di una funzione densità di probabilità delle dimensioni  $p(D)$ , intendendo con  $p(D)$  la probabilità che una goccia abbia dimensione  $D$ . A partire da tale densità è possibile definire anche una funzione di distribuzione delle dimensioni  $P(D)$  :

$$P(D) = \int_0^D p(D)dD \quad (1.33)$$

Poiché da un'atomizzazione risulta uno spray di gocce di diametro estremamente variabile, molto spesso si identifica la qualità dello spray, in termini di dimensioni delle gocce, attraverso valori medi del diametro, che corrispondono a momenti statistici della  $p(D)$ . Essi consentono di caratterizzare in maniera sintetica la distribuzione delle dimensioni fisiche delle gocce quali area superficiale, volume o rapporti fra queste quantità.

In generale si possono definire tali diametri come:

$$\left(D_{i,j}\right)^{i-j} = \frac{\int_0^{\infty} D^i p(D)dD}{\int_0^{\infty} D^j p(D)dD} \quad (1.34)$$

dove  $i$  e  $j$  sono parametri rappresentativi della dimensione fisica considerata. Alcuni diametri medi hanno un impiego più frequente, sia perché possono essere determinati direttamente per mezzo di tecniche diagnostiche, sia perché hanno un particolare significato fisico.

Ad esempio  $D_{10}$  è il valore medio statistico delle dimensioni di tutte le gocce dello spray:

$$\left(D_{1,0}\right)^1 = \frac{\int_0^{\infty} D^1 p(D) dD}{\int_0^{\infty} D^0 p(D) dD} = \frac{\int_0^{\infty} D p(D) dD}{1} = D_{10} \quad (1.35)$$

dove l’integrale a denominatore rappresenta in questo caso la probabilità che le gocce abbiano diametro compreso tra zero e infinito e assume, pertanto, valore unitario. Analogamente  $D_{20}$  è il diametro di una goccia la cui area superficiale, se moltiplicata per il numero di gocce dello spray, dà il valore dell’area superficiale totale, mentre  $D_{30}$  è il corrispondente diametro relativamente al volume.

Più utilizzato è il diametro  $D_{32}$ , denominato diametro medio di Sauter (*SMD*), corrispondente al diametro di una goccia per la quale il rapporto tra volume e area superficiale sia lo stesso di quello relativo all’intero spray. Esso è particolarmente utilizzato per caratterizzare il comportamento dello spray relativamente a processi reattivi e di scambio materiale quali sono i processi di combustione.

La rapidità con cui i vapori di combustibile evaporano dalla superficie della goccia, che determina la velocità del processo di combustione, è infatti proporzionale al flusso termico fra la goccia e il gas circostante, a sua volta proporzionale al rapporto superficie/volume.

### 1.5.3.2 Penetrazione del getto

La penetrazione è la lunghezza del getto misurata lungo l’asse dello stesso (**figura 1.24**). Essa dipende dalla velocità iniziale e dal diametro del getto, ed è fortemente influenzata dall’interazione tra lo spray e il gas circostante.

La penetrazione, dunque, aumenta:

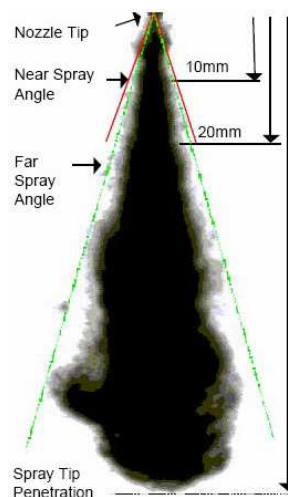
- 2 al diminuire della densità della fase gassosa in cui lo spray si sviluppa, e quindi al diminuire della contropressione;
- 3 all’aumentare del diametro delle gocce: per effetto dell’aerodinamica una goccia più grande penetra meglio;
- 4 all’aumentare della pressione di iniezione. Quest’ultima ha però un effetto contrastante riguardo a quanto detto al punto precedente, in quanto un aumento della pressione di iniezione comporta un aumento della velocità iniziale del getto, e quindi un maggior grado di atomizzazione (gocce più fini).

Occorre infine ricordare che, nonostante la penetrazione sia uno dei parametri utilizzati per la caratterizzazione di uno spray, essa non è calcolabile in modo univoco: a causa della dispersione dello spray durante il suo sviluppo, infatti, è possibile che alcune gocce si allontanino eccessivamente del corpo dello stesso.

### 1.5.3.3 Angolo di diffusione

E’ l’angolo di apertura del getto in uscita dell’iniettore. Durante la sua evoluzione, però, tale angolo cambia di continuo lungo l’asse del getto, restando costante solo nel caso in cui l’iniezione avvenga nel vuoto. Per tale motivo, in genere, si individuano almeno due angoli di diffusione: uno in corrispondenza del foro di uscita dell’iniettore, e uno dopo una certa distanza (**figura 1.24**).

L’esperienza dimostra che l’angolo di apertura del getto dipende soltanto dalla contropressione (o meglio dal rapporto densità gas/densità combustibile), e dalla geometria dell’iniettore, in particolare dal rapporto fra la lunghezza dell’iniettore stesso e il suo diametro. Pareti più lunghe, infatti, tendono a guidare meglio il getto, ostacolandone l’apertura.



**Figura 1.24:** parametri caratteristici di uno spray.

### 1.5.4 Sistemi utilizzati per l’atomizzazione dei combustibili liquidi

I dispositivi utilizzati per la disgregazione in gocce dei liquidi vengono generalmente chiamati atomizzatori. Un atomizzatore può essere un dispositivo indipendente oppure essere un componente di una più complessa parte di un iniettore, ma, in ogni caso, lo scopo fondamentale che è chiamato ad assolvere è quello di generare un’elevata velocità relativa tra il fluido iniettato e la fase gassosa presente nell’ambiente circostante.

Una classificazione degli atomizzatori può essere fatta tenendo conto del tipo di energia utilizzata per ottenere la frantumazione del getto.

Quando l’energia cinetica viene trasferita direttamente al liquido per mezzo di un salto di pressione in corrispondenza della sezione di uscita dell’iniettore, si parla di *pressure atomizers* (casi A e B di **figura 1.25**). Il principio di funzionamento è basato sull’utilizzo dell’energia di pressione posseduta dal liquido che si trova ad una pressione notevolmente superiore rispetto a quella dell’ambiente in cui deve essere iniettato. Durante la fase di iniezione, questa energia di pressione viene convertita in energia cinetica, permettendo al getto di liquido di entrare nel combustore con un’elevata velocità relativa rispetto al gas presente, condizione necessaria per promuovere un’elevata instabilità sulla superficie del getto che causa il processo di frantumazione. Talvolta vengono impresse al liquido anche componenti di velocità radiale e/o tangenziale: si parla in questo caso di *pressure swirl atomizers*. In tali tipi di atomizzatori il liquido è iniettato per mezzo di condotti opportunamente inclinati e/o facendolo fluire lungo una superficie conica al fine di agevolarne la dispersione (casi E, F, G di **figura 1.25**).

Per applicazioni in cui si rendono necessarie portate più elevate si utilizzano configurazioni tipo *duplex* o *dual orifice*, in cui due ugelli di dimensioni differenti sono ricavati nel corpo dell’iniettore. Basse portate di liquido vengono fatte fluire nell’ugello più piccolo, mentre per alte portate viene utilizzato anche quello più grande (caso C di **figura 1.25**). Un altro modo di allargare il campo di portate è quello di utilizzare una valvola regolabile di spillaggio (*spill return nozzle*) che consente di regolare la portata facendo rifluire quantità opportune di liquido. In tal modo la pressione di iniezione può essere mantenuta pressoché costante intorno ad un valore ottimale, fornendo una buona qualità di atomizzazione indipendentemente dalla portata (caso D di **figura 1.25**).

I tipi di iniettori descritti hanno l’indubbio vantaggio di essere economici e costruttivamente semplici, ma non risultano adatti all’uso di liquidi viscosi e non operano bene quando vengono adoperati al di fuori delle loro condizioni di progetto.



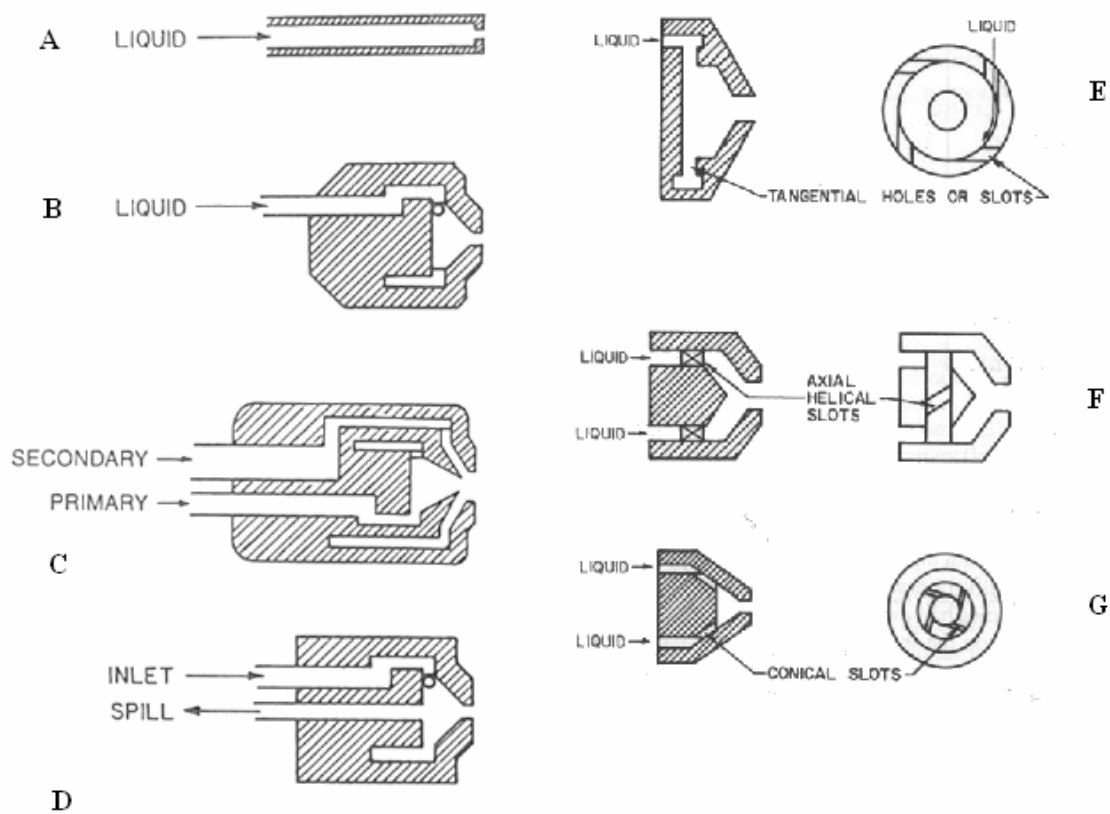


Figura 1.25: diverse configurazioni di *pressure atomizers*.

Quando l'energia cinetica viene trasferita al liquido per mezzo dell'interazione con un flusso gassoso si parla di atomizzatori pneumatici o di *Twin-fluid atomizers*. In questo caso la causa che promuove l'atomizzazione del getto è la differenza di velocità che si viene a creare tra il gas e il liquido. Si distingue di solito tra ugelli assistiti ad aria (*air assisted*) e a corrente d'aria (*airblast*). Nel primo tipo, una piccola portata d'aria ad alta velocità ( $>100$  m/s) viene fatta interagire con il flusso liquido, prima (*internal mixing*, **figura 1.26 A**) o dopo (*external mixing*, **figura 1.26 B**) l'ugello di uscita dell'atomizzatore. Nel secondo tipo, una grande portata di aria a più bassa velocità ( $<100$  m/s) viene fatta interagire con un getto (*plain jet airblast*, **figura 1.26 C**) o una lamina (*prefilming airblast*, **figura 1.26 D**) di liquido. L'interazione tra fluido e gas può essere ottenuta inserendo il getto di liquido sia con l'asse parallelo alla corrente di gas che ortogonale a questa. Nel primo caso si svilupperanno onde di perturbazione che provocheranno la distruzione del getto, nel secondo, invece, è l'azione dinamica del gas a produrre la frantumazione della colonna liquida.

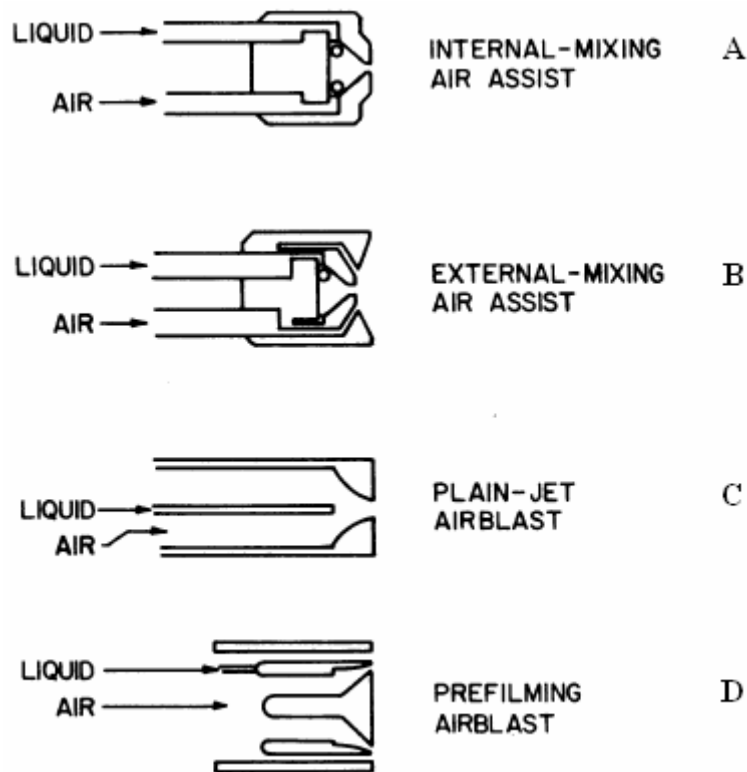


Figura 1.26: diverse configurazioni di *pneumatic atomizers*.

Tutti questi tipi di iniettori permettono di ottenere spray molto fini anche a partire da liquidi con alta viscosità e in un ampio campo di portate (maggiore di quello dei *pressure atomizers*). Tutto questo a fronte però di una maggiore complicazione costruttiva.

Quando l’energia cinetica viene trasferita al fluido mediante una sorgente meccanica esterna rotante si parla di atomizzatori rotativi (*rotary atomizers*). In questo caso il fluido è iniettato su un piattello rotante, in genere guidato da un motore elettrico, venendo così sottoposto ad una forte accelerazione centripeta che lo porta ad acquisire, di conseguenza, un’elevata energia cinetica (**figura 1.27**).

I vantaggi di tale tipo di configurazione sono l’uniformità delle dimensioni delle gocce e gli ampi angoli di spray realizzabili. Inoltre la possibilità di variare indipendentemente pressione di iniezione e velocità di rotazione del piatto (o del cono) può consentire un maggiore controllo della qualità di atomizzazione.

La possibilità di atomizzare a basse pressioni rende questo tipo di atomizzatori molto utilizzati nel caso in cui il liquido sia una soluzione o nei processi di essiccazione. Purtroppo l’uso di parti meccaniche in movimento rende più complicato (e dunque meno

robusto), nonché poco applicabile, l'uso di tali tipi di atomizzatori ai processi di combustione.

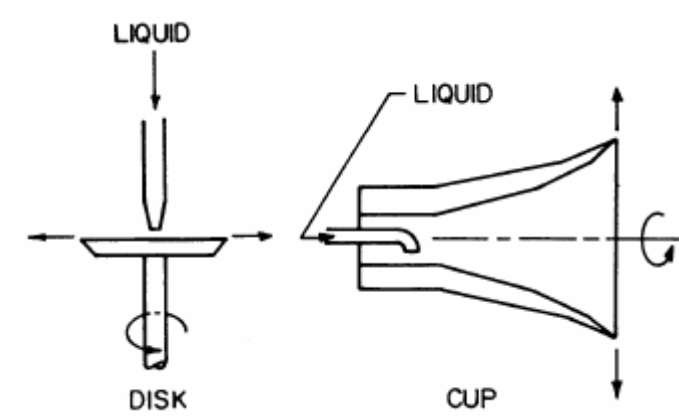
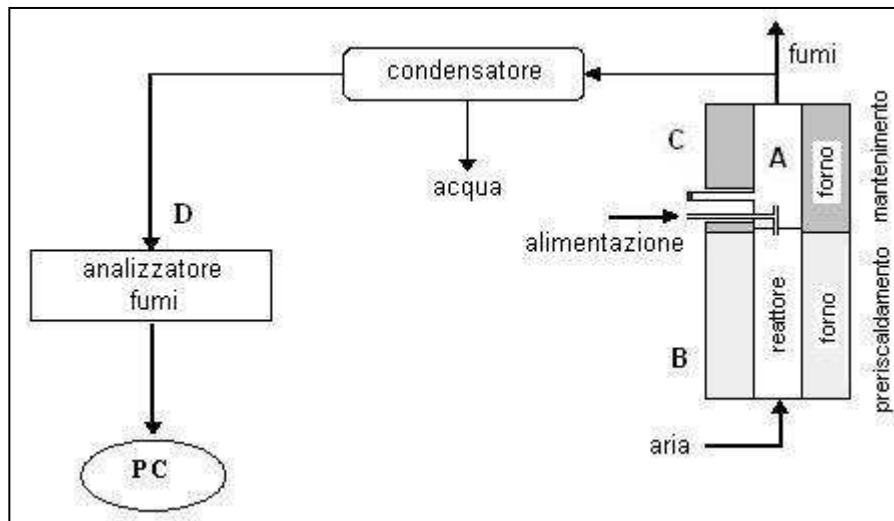


Figura 1.27: configurazione di un atomizzatore rotativo.

## Materiali e metodi

### 2.1 Descrizione dell'impianto

Le prove sperimentali sono state condotte impiegando un bruciatore *mild* su scala di laboratorio progettato e sviluppato presso il dipartimento CMIC del Politecnico di Milano [4]. L'attuale configurazione dell'impianto è riportata in **figura 2.1**.



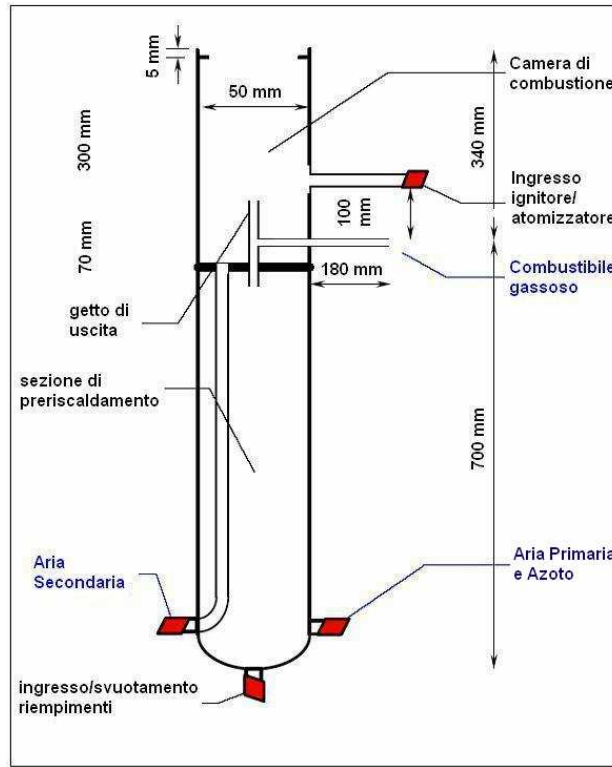
**Figura 2.1:** rappresentazione schematica dell'impianto di laboratorio.

Nello schema generale dell'impianto si notano il reattore *mild* (A), il forno elettrico della sezione di preriscaldamento (B) e di mantenimento (C), e l'apparato per l'analisi in continuo dei fumi di combustione (D), costituito da un condensatore per la separazione dell'acqua e da un analizzatore portatile di gas che rileva le concentrazioni di  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  in uscita dal bruciatore.

#### 2.1.1 Reattore

Il bruciatore di laboratorio, illustrato in **figura 2.2** unitamente alle dimensioni di progetto, è di tipo tubolare in quarzo, materiale che presenta scarsa attività catalitica nei confronti delle reazioni di combustione ed in grado di sopportare temperature operative fino a  $1400^\circ\text{C}$ .

Esso è suddiviso in una zona inferiore di preriscaldamento dell'aria di combustione e una zona superiore che costituisce la camera di reazione.



**Figura 2.2:** rappresentazione del reattore *mild* di laboratorio. Disegno non in scala con quote di progetto.

Affinché il reattore possa riprodurre le principali caratteristiche della modalità di combustione *mild*, devono essere rispettati due requisiti fondamentali: la premiscelazione del comburente con i gas combustibili e un elevato grado di turbolenza interna. La prima ha l'effetto di diluire il sistema reagente così da aumentare il tempo caratteristico delle reazioni chimiche coinvolte, mentre l'elevata turbolenza interna consente di ridurre il tempo di miscelazione tra combustibile, comburente ed inerti. L'effetto complessivo è quello di ottenere un numero di Damköler il più piccolo possibile, ovvero di riuscire ad effettuare la combustione in una regione diffusa, approssimando così le condizioni di perfetta miscelazione tipiche di un reattore ideale perfettamente miscelato (*continuous stirred tank reactor, CSTR*).

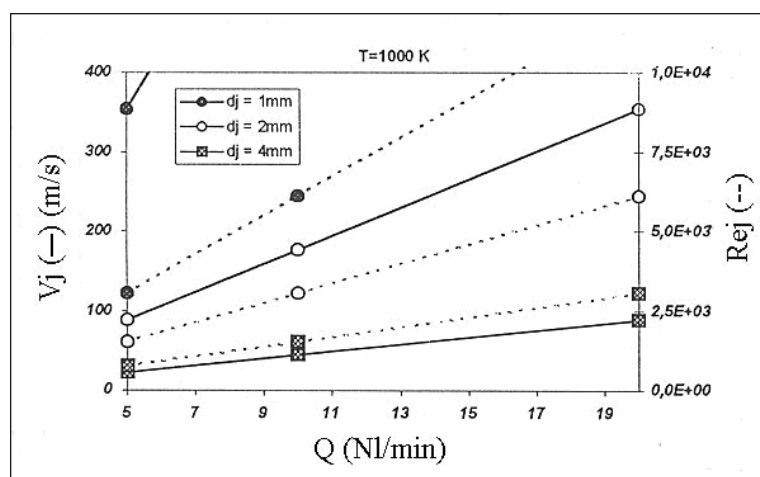
Queste condizioni sono marcatamente differenti da quelle usualmente riscontrate nei bruciatori tradizionali, nei quali la velocità di miscelazione è decisamente inferiore a quella di reazione: conseguentemente la velocità di combustione globale è limitata dalla velocità di miscelazione delle correnti di combustibile e comburente, ovvero la reazione non si può

assumere istantanea asserendo che ciò che è miscelato è anche bruciato. L'ottenimento di un'elevata turbolenza in un reattore di laboratorio, caratterizzato quindi da piccole dimensioni caratteristiche, è però complicato dall'elevata portata di gas necessaria a raggiungere elevati valori del numero di Reynolds.

Lo scopo è stato raggiunto attraverso un'adeguata progettazione della camera di reazione e dell'ugello del bruciatore, posto, come mostrato in **figura 2.2**, sul fondo della camera stessa. I vincoli considerati per la progettazione riguardano:

- 1) Il tempo di residenza nel reattore ( $\tau$ ), che deve essere compreso nell'intervallo 0,1-1 secondi per ottenere risultati cinematicamente significativi;
- 2) Le condizioni del getto uscente dall'ugello, caratterizzate da un numero di Reynolds almeno dell'ordine di  $10^3$ ;
- 3) La portata di aria ed inerte ( $Q$ ), che deve essere minore di 10 NI/min per consentire un preriscaldamento in un forno elettrico, da cui consegue che la portata massima di combustibile gassoso può raggiungere valori di circa 1 NI/min in condizioni stechiometriche.

Il diametro dell'ugello di uscita del getto è stato definito in base alla **figura 2.3**, che riporta la velocità del getto ( $V_j$ , con linea continua) ed il relativo numero di Reynolds ( $Re_j$ , con linea tratteggiata) al variare della portata ( $Q$ ) e del diametro dell'ugello ( $D_j$ ), per una temperatura del getto pari a 1000 K.



**Figura 2.3:** velocità del getto e numero di Reynolds in funzione della portata.

Dalla **figura 2.3** si vede come la soluzione che soddisfi le condizioni di portata e numero di Reynolds richieste si ha per un diametro dell'ugello  $D_j$  pari a 3 mm. L'impiego di una

camera di reazione di diametro interno pari a 50 mm e lunga 350 mm permette inoltre di soddisfare la condizione richiesta sul tempo di residenza ( $\tau$ ), che risulta così stimato dell'ordine di 1 secondo.

In **figura 2.4** è riportato in dettaglio l'ugello del bruciatore, costituito da un tubo capillare in quarzo di 3 mm di diametro su cui è innestato perpendicolarmente il condotto di adduzione del combustibile gassoso. La corrente di combustibile gassoso e di comburente attraversano, quasi senza miscelarsi, la tubazione di piccolo diametro (A) dove la combustione non ha inizio a causa del diametro ridotto del condotto e dell'esiguo tempo di residenza. La miscelazione avviene principalmente nella camera di reazione all'interno del getto ad alta velocità che si origina dall'ugello (B). Tale getto determina, per effetto aerodinamico, il richiamo di una parte dei gas combusti, diluendo così l'aria di combustione.

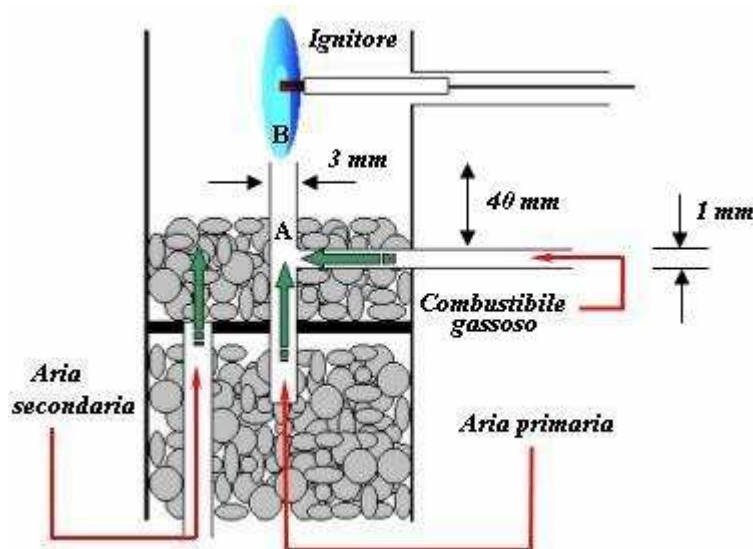


Figura 2.4: dettaglio dell'ugello del bruciatore con relative quote di progetto.

L'effetto di un'ulteriore diluizione per ricircolo esterno dei gas combusti inerti, che avviene nella camera di combustione di un bruciatore reale, può essere simulato attraverso l'eventuale aggiunta di azoto all'aria di combustione.

Il riscaldamento della miscela aria-azoto, industrialmente realizzato recuperando calore dai fumi caldi di combustione, avviene nella sezione di preriscaldamento grazie ad un forno elettrico tubolare, in grado di scaldare la corrente fino a temperature nominali di 1500°C. Al fine di migliorare l'efficienza di riscaldamento, questa zona è riempita con *pellets* di quarzo lunghi circa 10 mm e con diametro di circa 5 mm.

L'alta velocità del getto non permette però di avviare il bruciatore in modalità di combustione tradizionale, in quanto la fiamma non riuscirebbe ad ancorarsi in modo stabile all'ugello. Per ovviare a questo inconveniente, all'interno della camera di reazione viene introdotta, attraverso un tubo di quarzo interno alla sezione di preriscaldamento, una corrente di aria ausiliaria, definita secondaria, il cui scopo è quello di consentire, inizialmente, lo sviluppo di una fiamma stabile di tipo diffusivo necessaria a riscaldare la camera di combustione fino ad una temperatura sufficientemente elevata da permettere la reazione di combustione anche in assenza di un innesco. Tale corrente ha scopo di esistere solo durante il graduale passaggio alla modalità *mild*, condizione in cui tale flusso è assente. Durante la transizione dalla modalità di combustione tradizionale a quella senza fiamma, infatti, il flusso di aria secondaria viene gradualmente ridotto, ma la quantità d'aria totale è mantenuta costante attraverso il simultaneo aumento del flusso di aria primaria. La linea dell'aria secondaria percorre la sezione di preriscaldamento parallelamente all'aria primaria, ma rimanendo da essa separata non attraversa il tortuoso cammino fra i corpi di riempimento: non vi è infatti motivo di preriscaldare tale corrente ad alta temperatura. L'aria secondaria attraversa poi lo strato di riempimenti di quarzo dello spessore di tre centimetri posto alla base della camera di reazione, come si può vedere dalla **figura 2.4**, allo scopo di distribuirne la portata.

La fiamma diffusiva è innescata attraverso un dispositivo a resistenza elettrica introdotto in camera di combustione attraverso un apposito condotto, come visibile in **figura 2.4**. Tale ingresso è lo stesso che verrà poi utilizzato per l'inserimento del sistema di alimentazione del combustibile liquido.

Sulla sommità della camera di combustione è stato posto un setto forato di quarzo, mostrato in **figura 2.5**, che, oltre a ridurre le perdite di calore attraverso tale via, funge da guida coassiale per l'introduzione di una sonda di quarzo che preleva parte dei fumi di combustione e li convoglia alla sezione di analisi dei gas.

Il punto di prelievo è situato a circa 50 mm dalla sommità della camera per consentire il prelievo dei fumi solo a combustione completamente avvenuta.



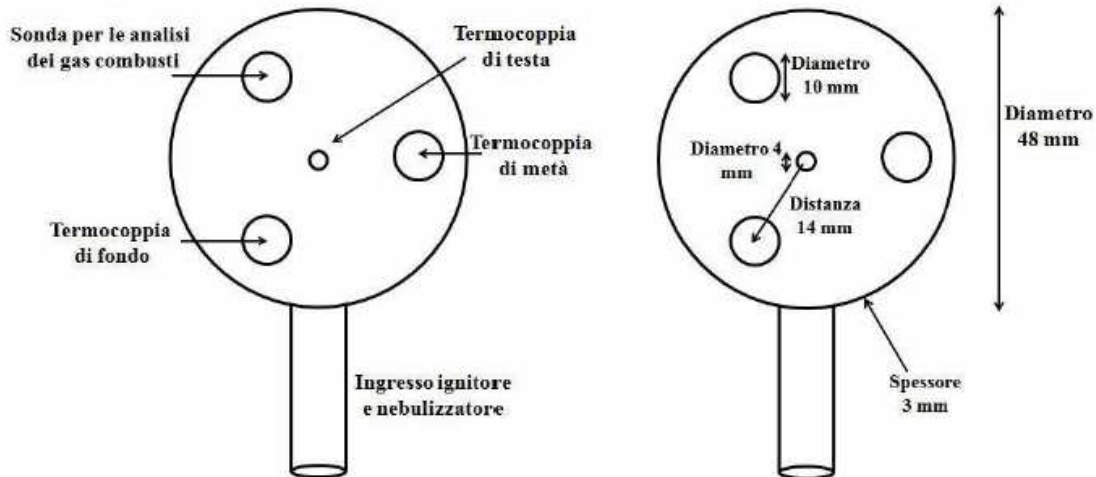


Figura 2.5: rappresentazione del setto forato con relative dimensioni.

Tre termocoppie, introdotte dal setto di testa, rilevano la temperatura all'interno della camera di combustione: due di tipo N (Ni-14,2% Cr-1,4% Si / Ni-4,4% Si-0,1% Mg) e una di tipo B (Pt-30% Rh / Pt-6% Rh), resistenti rispettivamente fino a 1300°C e 1600°C. Questi rilevatori sono montati in modo da poterne variare la profondità, al fine di controllare il profilo di temperatura interno al reattore, fondamentale per osservare il funzionamento del sistema al variare dei parametri caratteristici dell'impianto, e per cogliere la riduzione dei gradienti termici, una differenza peculiare tra la combustione *mild* e quella tradizionale.

Sopra il setto forato è stato disposto uno strato di lana di quarzo (3-4 cm), modellato in modo che possa essere attraversato dal tubo di prelievo dei fumi e dalle termocoppie di rilevamento della temperatura, al fine di ridurre le dispersioni di calore attraverso la sommità del reattore. Per rendere confrontabili i rilevamenti di temperatura ed i campionamenti dei gas di combustione effettuati nel corso delle diverse prove, è necessario garantire un posizionamento delle termocoppie e della sonda di campionamento quanto più possibile simile tra una prova e l'altra. Per questo motivo, sopra il reattore sono state collocate due lastre metalliche con funzione portante sulle quali sono presenti dei fori, identici in dimensioni e posizioni a quelli del setto sottostante, tali da fungere da guida coassiale per le termocoppie e la sonda.

### 2.1.2 Forno di mantenimento

Il passaggio dalla modalità di combustione classica a quella *mild* non può essere ottenuto a meno che ogni punto della camera non abbia raggiunto una temperatura superiore a quella di autoignizione del combustibile. Per questo motivo è necessario limitare le perdite di calore del bruciatore, sia dalle sue pareti, sia nel tratto capillare che collega la zona di preriscaldamento a quella di reazione.

La significativa riduzione delle perdite di calore è ottenuta grazie ad un secondo forno, chiamato forno di mantenimento, la cui collocazione è visibile in **figura 2.6**. Poiché la funzione di tale forno è quella di limitare le perdite di calore, la sua temperatura operativa è sempre mantenuta ad un livello inferiore rispetto a quella misurata in camera di combustione, ovvero 100-150°C al di sotto della temperatura media rilevata. Il mantello di refrattario attorno al bruciatore presenta, nella parte inferiore, una finestra che accoglie il capillare di adduzione del combustibile gassoso e il tubo di inserimento del dispositivo a resistenza elettrica usato per l'accensione e del sistema di alimentazione del combustibile liquido. Questa finestra consente un'osservazione diretta della fiamma e, generalmente, durante lo svolgimento delle prove sperimentali, è riempita con lana di quarzo in modo da ridurre al minimo le perdite di calore attraverso tale via. In **figura 2.6** è possibile osservare la configurazione attuale dell'impianto di combustione *mild*.



**Figura 2.6:**  
visione d'insieme dell'impianto *mild* di laboratorio.

Nella parte destra sono riconoscibili il forno di preriscaldamento (1) e di mantenimento (2), gli ingressi di aria primaria e azoto (3) e dell'aria secondaria (4), il capillare orizzontale di adduzione del combustibile gassoso (5) e il canale di introduzione del dispositivo a resistenza elettrica e dell'atomizzatore del combustibile liquido (6). Nella parte sinistra, si notano il display di lettura delle temperature rilevate dalle termocoppie (7), i flussimetri di massa che regolano le portate su tutte le linee dell'impianto (8) e il controllore del forno di preriscaldamento (9).

## 2.2 Sistema di analisi dei gas

I gas prodotti dalla combustione, una volta entrati nel tubo di prelievo, sono convogliati ad un analizzatore di gas portatile. Una piccola pompa, interna allo strumento, permette di indirizzare il flusso di gas verso le celle di analisi con una portata di 0,4 NI/min, valore di circa 15-20 volte inferiore alla portata entrante nel reattore durante la combustione *mild* e quindi poco influente sulla fluidodinamica interna alla camera di reazione. Questo strumento utilizza sistemi e intervalli di misura differenti a seconda dell'inquinante analizzato. La tecnica di misurazione ed i limiti di rilevabilità per ogni singolo inquinante sono riportati in **tabella 2.1**.

Inquinante	Tecnica di misura	Intervallo di rilevabilità
NO <sub>x</sub>	Chemiluminescenza	0 – 5000 ppm
O <sub>2</sub>	Paramagnetismo	0 – 25% in volume
CO	Infrarosso non dispersivo	0 – 5000 ppm
CO <sub>2</sub>	Infrarosso non dispersivo	0 – 15% in volume

**Tabella 2.1: tecniche di misurazione e intervalli di rilevabilità dell'analizzatore di gas utilizzato.**

Poiché la presenza di vapore acqueo può interferire nelle misure della concentrazione degli inquinanti, l'analizzatore è preceduto da un condensatore in grado di disidratare la corrente dei fumi (vedi **figura 2.1**).

## 2.3 Sistema di immissione del combustibile liquido

Il bruciatore *mild* illustrato è stato progettato per la realizzazione del regime di combustione senza fiamma di combustibili gassosi. In particolare l'impianto è stato precedentemente utilizzato per la sperimentazione con metano [4], etano [5], idrogeno [6] e miscele degli stessi [8]. Volendo alimentare un combustibile allo stato liquido, non è possibile adottare lo stesso sistema di alimentazione utilizzato per le sperimentazioni con combustibili gassosi: il capillare utilizzato per l'alimentazione del gas non può essere utilizzato per ovvi problemi di pirolisi che si avrebbero a causa delle elevate temperature raggiunte al suo interno. Per ovviare al problema è stato quindi necessario progettare un sistema di alimentazione del combustibile liquido che operasse esternamente all'impianto [32]. La soluzione adottata ha previsto l'utilizzo di un atomizzatore di tipo pneumatico, mostrato in **figura 2.7**, per l'iniezione del combustibile liquido in camera sottoforma di spray.

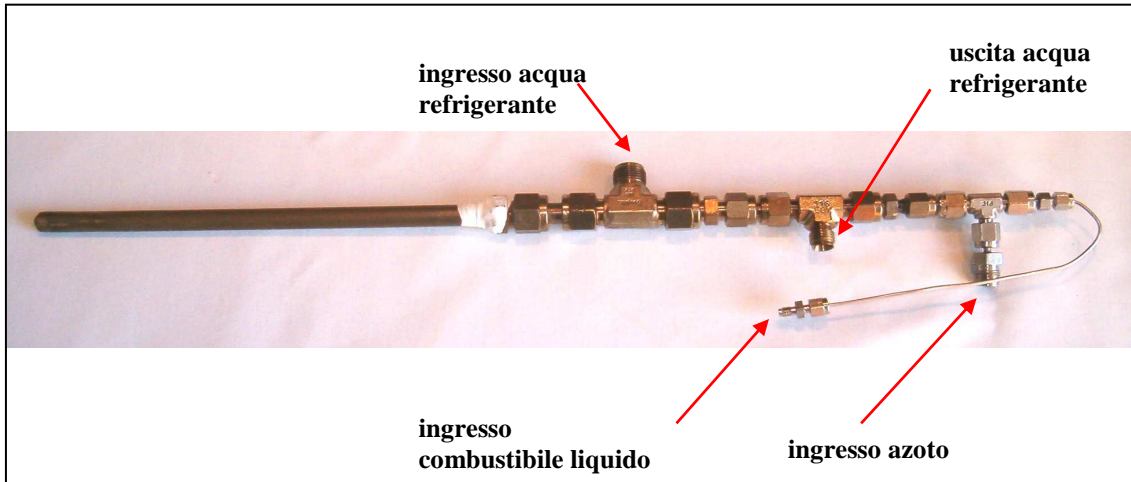


Figura 2.7: dispositivo utilizzato per l'atomizzazione del combustibile liquido.

L'atomizzatore è realizzato con due tubi concentrici in acciaio inox: quello esterno del diametro di 1/8" e quello interno del diametro di 1/16".

Il flusso gassoso atto alla formazione dello spray è fatto passare nell'intercapedine tra i due tubi, mentre il liquido attraversa il condotto centrale di diametro inferiore.

Il flusso gassoso è costituito da una corrente con una portata di circa 2 NL/min di azoto mantenuta costante. Si è scelto di non atomizzare con aria per evitare la formazione di miscele infiammabili direttamente all'uscita dell'ugello.

La portata di azoto è stata scelta sulla base di osservazioni dirette della qualità dello spray al di fuori della camera di reazione: si è visto in particolare quale fosse la minima portata di gas che garantisse la formazione di uno spray sufficientemente fine ed uniforme in corrispondenza della massima portata di liquido alimentata che, in condizioni di alimentazione totalmente liquida, è risultata pari a 0,8 ml/min.

Tale portata è garantita da una pompa peristaltica che consente un flusso liquido sufficientemente costante e uniforme.

Il corpo dell'atomizzatore è incamiciato da altri due tubi, uno concentrico all'altro, del diametro di 1/4" e 3/8" rispettivamente. Entro l'intercapedine così ricavata è fatta fluire una portata d'acqua a 60°C al fine di mantenere nell'atomizzatore una temperatura inferiore alla temperatura di pirolisi dell'idrocarburo liquido, ma al contempo, una temperatura adeguata a mantenere una viscosità del liquido che permetta la formazione di uno spray sufficientemente fine ed uniforme.

In **figura 2.8** è riportato lo schema costruttivo dell'atomizzatore: oltre alle dimensioni sono indicate le direzioni dei flussi di acqua refrigerante, azoto e combustibile liquido.

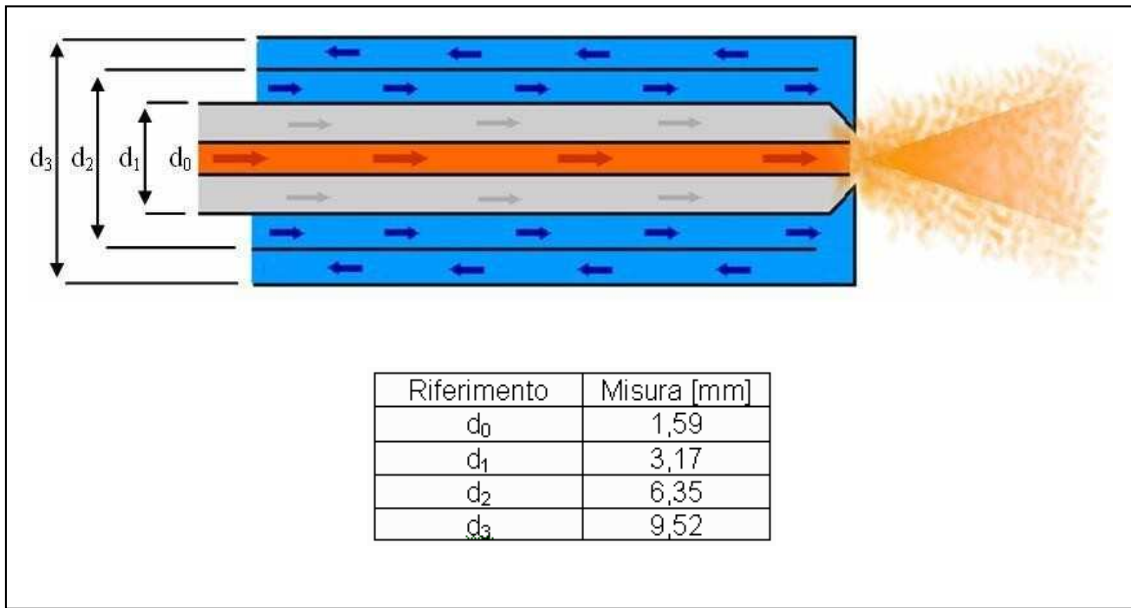


Figura 2.8: schema del dispositivo di atomizzazione del combustibile liquido. Si notano il flusso dell'acqua di raffreddamento (in azzurro), il flusso di azoto (in grigio) e il flusso di combustibile liquido (in arancione). Sono inoltre riportate le dimensioni caratteristiche del dispositivo.

Il dispositivo di alimentazione del combustibile liquido è stato collocato nel condotto precedentemente utilizzato per l'inserimento dell'ignitore (vedi **figura 2.9**), posizione che lo colloca, all'interno della camera di reazione, ad una distanza di 60 mm dalla sommità dell'ugello, in prossimità della zona di massimo ricircolo aerodinamico interno (come visibile nel grafico di **figura 2.10**).

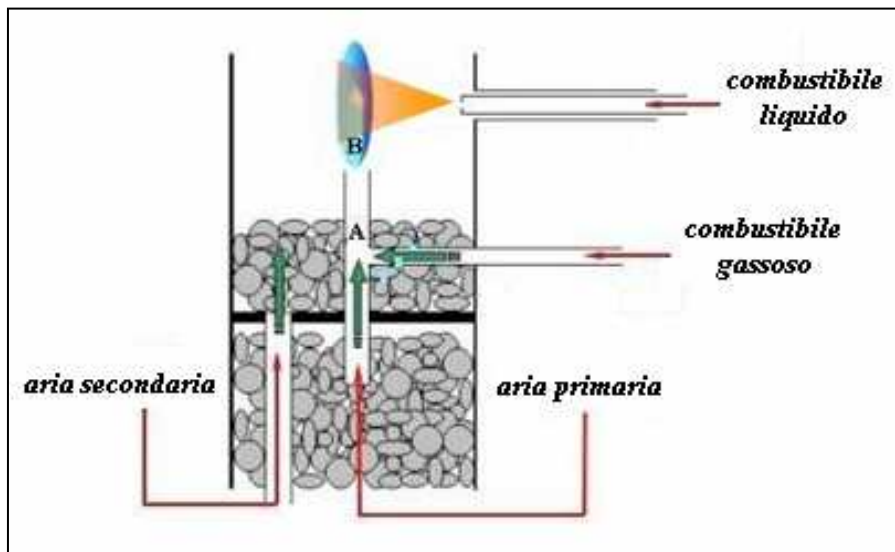


Figura 2.9: posizione relativa del sistema di atomizzazione del combustibile liquido rispetto all'ugello del bruciatore.

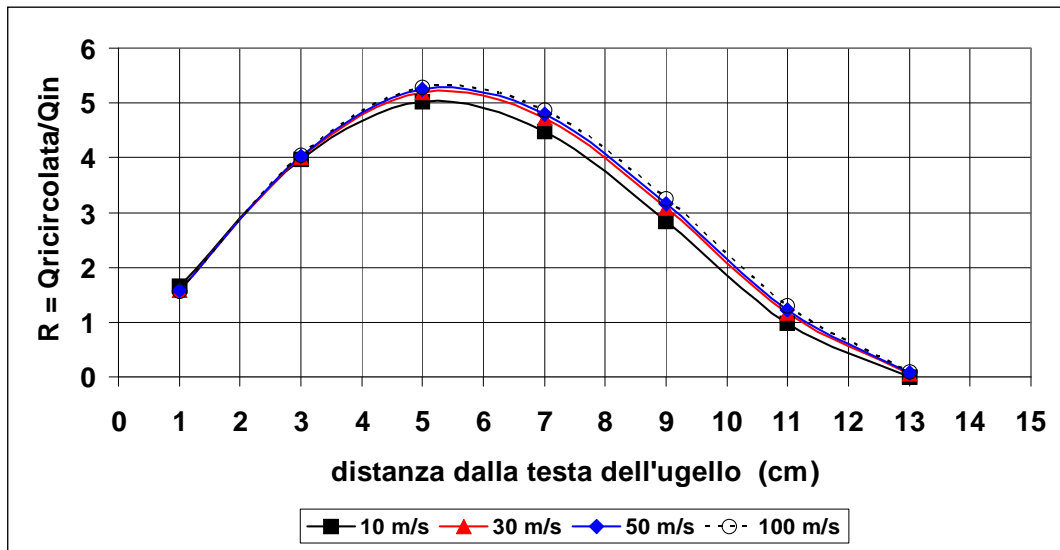


Figura 2.10: ricircolo aerodinamico interno, per diversi valori della velocità del getto, in funzione della distanza dall'ugello.

L'iniezione del combustibile nel punto di massimo ricircolo aerodinamico consente un più agevole controllo della miscelazione tra combustibile e aria.

Il tipo di atomizzatore adottato è assimilabile, dal punto di vista costruttivo, a quelli di tipo plain-jet airblast (cfr. paragrafo 1.5.4), con la sola differenza che il gas responsabile del processo di frantumazione del liquido è azoto invece che aria. Dal punto di vista delle caratteristiche dello spray, invece, l'atomizzatore è assimilabile a quelli del tipo *swirl*. Il tipo di spray che ne deriva, a bassa penetrazione, risulta completamente formato a una distanza non superiore a 35 mm dall'ugello, prossimo al diametro interno della camera di combustione.

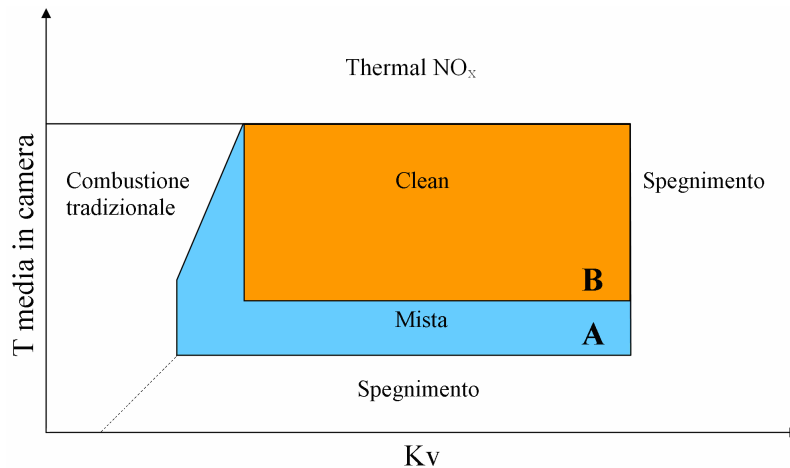
## 2.4 Mappa di funzionamento

Le prove sperimentali su cui è basato questo lavoro di tesi hanno lo scopo di indagare le caratteristiche e i confini del funzionamento in regime *mild clean*, di diversi idrocarburi liquidi.

Per mappa di funzionamento, o zona di funzionamento *mild clean* si intende la zona B del diagramma presentato in **figura 2.11**, definita dalle coppie di valori temperatura media in camera–grado di ricircolo ( $K_V$ ), per le quali sono rispettate le seguenti condizioni di concentrazione imposte sui fumi in uscita dal bruciatore:

- NO < 30 ppm;
- CO < 50 ppm;
- Resa CO<sub>2</sub> > 50%

Per la definizione del grado di ricircolo  $K_v$ , già dettagliatamente descritta in precedenti lavori di tesi [4], si rimanda all'**appendice A** mentre le procedure di normalizzazione per le concentrazioni di inquinanti sono riportate nell' **appendice B**.



**Figura 2.11: struttura di una tipica mappa di funzionamento. Si distinguono 4 regioni principali: zona di combustione tradizionale; zona mista (A); zona di funzionamento *mild clean* (B) e zona di non combustione (spegnimento).**

Il limite superiore della regione *mild* è delimitato dalla formazione tramite meccanismo *thermal* di NO<sub>x</sub>. Per basse temperature vi è invece la formazione di CO dovuta alla cinetica di reazione non sufficientemente veloce a ossidare completamente il combustibile, preludio dell'estinzione della reazione. Per alti valori di  $K_v$  la diluizione è talmente spinta da portare la miscela fuori dai limiti di infiammabilità, condizione che tuttavia il reattore utilizzato nelle correnti prove non è in grado di raggiungere, mentre per bassi valori del grado di ricircolo la diluizione si riduce fino alla parziale ricomparsa di un fronte di fiamma, ossia il ritorno a una combustione convenzionale e alla formazione copiosa di NO<sub>x</sub>.

## 2.5 Procedure sperimentali

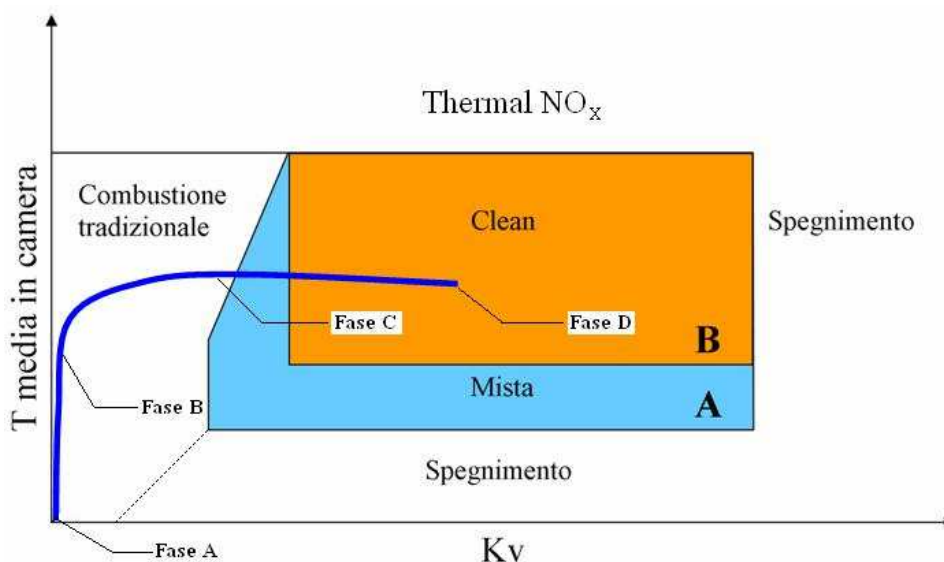
Come spiegato in precedenza, il bruciatore di laboratorio utilizzato per la campagna di prove sperimentali è stato originariamente progettato per la realizzazione del regime di combustione senza fiamma attraverso l'impiego di combustibili gassosi.

L'esigenza dell'utilizzo di combustibili liquidi su questo tipo di impianto ha comportato, come visto, la necessità di progettare un sistema di alimentazione esterna del liquido stesso. Tale modifica non consente però di avviare il bruciatore direttamente con il combustibile liquido, rendendo necessario accendere il bruciatore mediante l'impiego di un combustibile gassoso e, solo successivamente, operare un graduale passaggio dall'alimentazione di tipo gassoso a quella di tipo liquido. L'iniezione del liquido in camera è operata solo dopo aver raggiunto delle condizioni di funzionamento *mild* stabili mediante l'ausilio del solo combustibile gassoso (metano o etano).

### 2.5.1 Avviamento del bruciatore

Il conseguimento delle condizioni *mild* impiegando un combustibile gassoso (metano o etano), è realizzabile attraverso il percorso schematizzato in **figura 2.12**.

Il cammino che porta all'ottenimento delle condizioni *mild clean* prevede innanzitutto il raggiungimento in tutta la camera di elevate temperature, superiori alla temperatura di autoignizione del combustibile, a mezzo di una combustione di tipo tradizionale e, solo successivamente, il passaggio alla modalità di combustione senza fiamma tramite un aumento del grado di ricircolo dei gas esausti.



**Figura 2.12:** percorso di raggiungimento delle condizioni *mild clean* con il combustibile gassoso. Fase A: accensione della fiamma; Fase B: preriscaldamento della camera con combustione tradizionale; Fase C: aumento della velocità dei reagenti; Fase D: ingresso in modalità *mild clean*.



Facendo riferimento alla **figura 2.12**, la procedura di prova può essere così suddivisa:

Accensione (Fase A): è effettuata a temperatura ambiente, e avviene alimentando, attraverso l'ugello, una bassa portata di metano ed aria caratterizzata da un largo eccesso di metano. L'ossigeno mancante al completamento della combustione è introdotto tramite il condotto dell'aria secondaria, consentendo così il mantenimento di una fiamma diffusiva stabile.

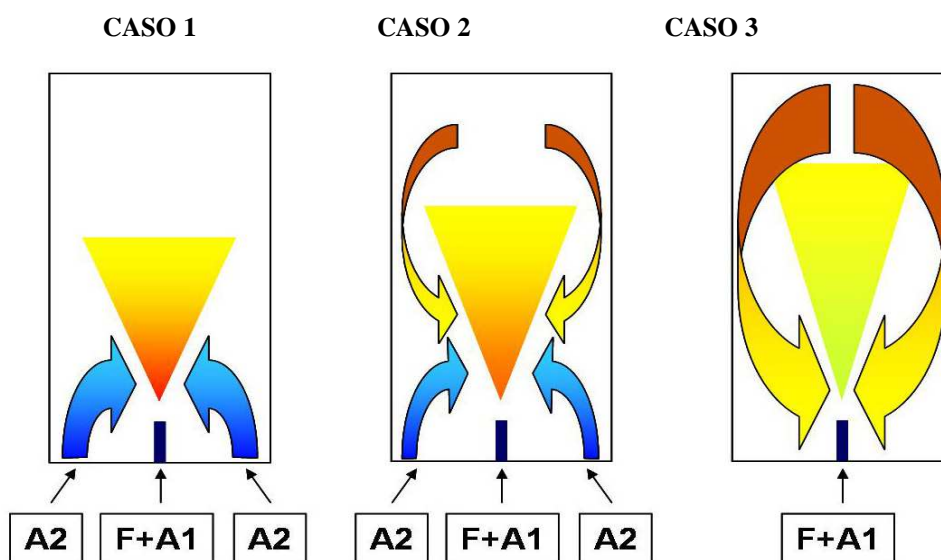
Preriscaldamento dell'aria primaria (fase B): il raggiungimento di elevate temperature in camera è realizzato, oltre che con il processo di combustione, attraverso il preriscaldamento dell'aria comburente. Questo viene effettuato accendendo il forno di preriscaldamento e impostandolo alla temperatura richiesta per la prova, generalmente 950°C per l'etano, e 1100°C per il metano. Una più alta temperatura di ingresso in regime *mild* per il metano è dovuta, come dimostrato in precedenti lavori di tesi [5], alla minore reattività del metano rispetto all'etano. Oltre al forno di preriscaldamento viene acceso anche quello di mantenimento per evitare perdite di calore troppo elevate.

Incremento della velocità dei reagenti (fase C): una volta che i forni hanno raggiunto la temperatura voluta, si aumentano gradualmente le portate di combustibile gassoso e di aria primaria attraverso l'ugello, mentre, nel contempo, viene diminuita quella di aria secondaria. Questa procedura è necessaria per favorire, in questa fase, il distacco della fiamma dall'ugello. Man mano che le portate vengono variate, ci si avvicina alle condizioni stechiometriche tra aria primaria e combustibile e, una volta che l'aria secondaria non è più presente nel sistema, si raggiunge una condizione di funzionamento caratterizzata da un eccesso di ossigeno pari al 14% rispetto al valore stechiometrico. Tale valore di eccesso è superiore a quello del 3% tenuto di norma durante le sperimentazioni con combustibili gassosi, questo perché si vuole portare il reattore nelle condizioni adeguate per la successiva immissione del combustibile liquido sottoforma di spray. Il problema dell'efficienza di contattamento tra una fase liquida combustibile dispersa sottoforma di gocce, e una fase comburente gassosa porta, infatti, alla necessità di assumere un eccesso di ossigeno più alto per evitare problemi di combustione incompleta con la conseguente formazione di specie inquinanti.

Attraverso il graduale aumento delle portate di combustibile gassoso e aria primaria, e una contemporanea diminuzione del flusso di aria secondaria, si realizza l'incremento del

ricircolo dei gas combusti. In **figura 2.13** è illustrato, in modo schematico, come questo varia al susseguirsi delle fasi A, B, C.

All'inizio, quando la combustione procede sostenuta quasi completamente dall'apporto di aria secondaria, e finché tale flusso è mantenuto costante, il richiamo di gas esausti da parte del getto uscente dall'ugello è praticamente nullo, ed il contenuto di ossigeno nei gas di combustione è prossimo al 21% (caso 1 in **figura 2.13**). La diminuzione del flusso di aria secondaria (caso 2), ed il contemporaneo aumento di quello di aria primaria, consentono al getto di richiamare una quantità via via più elevata di gas combusti dalla zona a valle della reazione, fatto che provoca una diminuzione della concentrazione di ossigeno nella miscela reagente. Infine, in condizioni di flusso di aria secondaria assente, il forte incremento di velocità del getto dei reagenti instaura un ricircolo sempre più spinto dei gas esausti e la concentrazione di ossigeno nella zona di reazione raggiunge un valore minimo, consentendo così di raggiungere la modalità *mild* (caso 3).



**Figura 2.13:** evoluzione del ricircolo dei gas combusti in camera di reazione. Al variare delle portate il sistema evolve dal caso 1 a ricircolo nullo al caso 3 ad elevato ricircolo. “F” indica il combustibile mentre “A1” e “A2” sono rispettivamente i flussi di aria primaria e secondaria.

In **figura 2.14** viene riportato, in sequenza, come si mostra all'osservazione diretta la zona sovrastante l'ugello durante il susseguirsi delle fasi A, B e C: a sinistra, fiamma diffusiva visibile subito dopo l'accensione; al centro, fiamma in condizioni di alta temperatura, sovresposta a causa del riverbero arancione del quarzo dopo l'accensione dei forni di preriscaldamento e di mantenimento; a destra, combustione *mild* con assenza di un fronte di fiamma visibile.

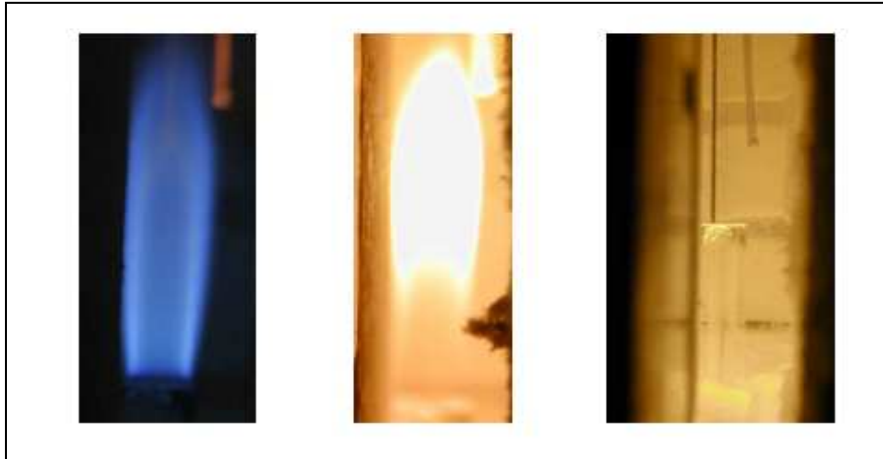


Figura 2.14: immagini della zona sovrastante l’ugello del bruciatore rappresentative del graduale passaggio dal regime di combustione tradizionale, caratterizzato da una fiamma diffusiva ben visibile (a sinistra), al regime di combustione *mild* caratterizzato dall’assenza di un fronte di fiamma visibile (a destra).

## 2.5.2 Iniezione di combustibili liquidi

Nel passaggio dalla combustione a metano a quella di liquidi, il sistema passa da una configurazione a singolo ugello (SN, *single nozzle*) a una configurazione a doppio ugello (DN, *dual nozzle*) come rappresentato in **Figura 2.15**.

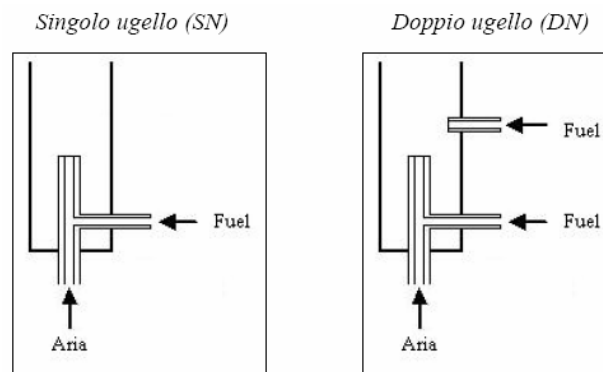


Figura 2.15: possibili configurazioni di immissione del combustibile.

Nelle tesi precedenti è stato verificato che variando la posizione di immissione del combustibile in camera non si registravano differenze significative nel regime di combustione. Nella configurazione a singolo ugello l’aria e il combustibile si miscelano parzialmente già prima di entrare in camera di reazione, mentre nella configurazione a doppio ugello il contatto avviene all’interno del bruciatore, con possibili problemi legati alla miscelazione. A quest’ultimo fatto si deve aggiungere, inoltre, l’intrinseca difficoltà nel

contattamento tra combustibile e comburente qualora si utilizzi un combustibile in fase liquida. È quindi di fondamentale importanza avere un buon grado di atomizzazione del combustibile liquido al fine di migliorare l'efficienza di scambio materiale e termico, favorendo quindi l'evaporazione del combustibile e la miscelazione con il comburente. Il passaggio dalla condizione di funzionamento a solo combustibile gassoso (attraverso l'ugello), a quella in cui si alimenta esclusivamente il combustibile liquido (attraverso l'atomizzatore laterale) non è un passaggio netto. Si effettua invece attraverso uno *switch* graduale diminuendo progressivamente la portata di metano all'ugello e, nel contempo, aumentando la portata del combustibile liquido all'iniettore (a potenza termica immessa costante) regolando opportunamente il numero di giri della pompa peristaltica. Per alimentare il combustibile liquido si è fatto uso del dispositivo e delle modalità operative descritte nel **Paragrafo 2.1.4**.

### 2.6 Combustibili surrogati

In questa tesi si è fatto uso di combustibili surrogati. In questo paragrafo si vuole spiegare che cosa si intende per questo tipo di combustibili e quali sono le loro peculiarità. Un "combustibile surrogato" è definito come un carburante costituito da un ridotto numero di composti puri, il cui comportamento riproduce certe caratteristiche di un combustibile obiettivo che contiene un elevato numero di specie (e.g. gasolio commerciale). Il surrogato dovrebbe rappresentarne sia le caratteristiche chimiche che fisiche, in modo che si riproducano non solo le proprietà reattive del combustibile ma anche le capacità di iniezione, vaporizzazione e miscelazione che precedono l'accensione nelle apparecchiature reali. Le caratteristiche chimiche rilevanti del carburante possono includere il comportamento di ignizione, le strutture molecolari, la temperatura adiabatica di fiamma, il contenuto di carbonio, idrogeno e ossigeno, e la propensione alla produzione di fuliggine. Le proprietà fisiche di rilievo possono includere parametri quali volatilità, densità, viscosità, tensione superficiale e coefficienti di diffusione. Le motivazioni che rendono un combustibile surrogato preferibile rispetto a uno tradizionale, in ambito di ricerca e progettazione, sono riassumibili nella semplificazione del meccanismo cinetico che ne può descrivere il comportamento e nella riproducibilità sperimentale. I meccanismi cinetici dettagliati sono importanti perché consentono la progettazione e l'ottimizzazione di dispositivi pratici come i motori a combustione interna e le turbine aeronautiche,

consentendo la simulazione della combustione di carburanti commerciali come la benzina, diesel e jet fuel. Gli sviluppi di modelli cinetici dettagliati sono sfide impegnative: le miscele idrocarburiche convenzionali di derivazione petrolifera come benzina, gasolio e jet fuel sono composte da centinaia di migliaia di specie, pertanto lo sviluppo di modelli che rappresentino tutte queste componenti è proibitivo e, se associati a fluidodinamiche dettagliate, risulterebbero troppo complessi per le attuali capacità di calcolo. Inoltre, non tutti i dati fondamentali necessari per lo sviluppo di tali modelli (ad esempio, costanti cinetiche, cammini di reazione, parametri termodinamici) sono facilmente reperibili. Lo sviluppo di questo tipo di miscele è vantaggioso perché i combustibili surrogati oltre a consentire accurate simulazioni computazionali, dal punto di vista sperimentale mettono a disposizione carburanti standardizzati la cui composizione non varia nel tempo, garantendo la riproducibilità delle prove sperimentali. I surrogati permettono inoltre di testare il combustibile in diversi dispositivi sperimentali, luoghi geografici e con l'utilizzo di tecniche di analisi differenti e rendono possibili dei confronti senza avere variabilità nel combustibile che complica ulteriormente l'interpretazione dei risultati. Infatti le composizioni di carburanti quali benzina, gasolio e jet fuel cambiano a seconda della materia prima raffinata (che varia da impianto a impianto) e di come vengono effettuati i processi di blending, che a loro volta possono modificarsi nel tempo. Anche se un taglio reale fosse formulato da flussi di raffineria e stoccato, per un uso successivo a fini di ricerca, sarebbe comunque un volume finito e che potrebbe deteriorarsi chimicamente nel tempo. Al contrario, i combustibili standardizzati possono essere riformulati in qualsiasi momento poiché sono costituiti da una miscela ben definita di composti puri. Lo studio dei surrogati focalizza l'attenzione sulle proprietà del carburante che sono più importanti per determinare l'efficienza del motore, le emissioni, ed altre caratteristiche rilevanti. Per decidere quali proprietà debbano essere eguagliate tra il surrogato e il combustibile commerciale, il ricercatore ipotizza gli effetti che alcune caratteristiche specifiche del combustibile hanno su processi quali, ad esempio, miscelazione e combustione nei cilindri. Se il surrogato risultante non riesce a riprodurre le prestazioni del carburante reale in modo adeguato, queste ipotesi di fondo devono essere rivalutate e migliorate, portando in definitiva a una maggiore comprensione delle relazioni fondamentali tra le proprietà delle specie idrocarburiche e gli effetti all'interno di un motore. Lo sviluppo di un modello di carburante surrogato è un processo lungo [33, 34, 35, 36, 37]. I modelli cinetici devono essere sviluppati e convalidati dal confronto con dati sperimentali per ciascuno dei

composti, sia puri che in miscela. È necessario definire una procedura per identificare e scegliere la concentrazione relativa di ciascun idrocarburo nel surrogato per riprodurre al meglio le proprietà del carburante di partenza. I meccanismi cinetici dei singoli componenti devono essere combinati e devono essere incluse anche importanti meccanismi di reazione che si generano quando i composti vengono mischiati. Il modello di carburante surrogato deve essere di ridotte dimensioni in modo che possa essere utilizzato in modelli di fluidodinamica computazionale (CFD) multi-dimensionali per la simulazione della reazione di combustione nel sistema di interesse. Infine, il surrogato ottimale deve essere confrontato sperimentalmente con il carburante che si propone di riprodurre in apparecchiature di interesse pratico (e.g. turbine, caldaie). Per quanto riguarda le proprietà fisiche devono essere sviluppati modelli per tutte le specie chimiche del surrogato e loro miscele. Questi includono densità, volatilità, tensione superficiale, viscosità, conducibilità termica e scambio materiale delle specie. Queste caratteristiche sono necessarie per predire correttamente la nebulizzazione del combustibile, l'evaporazione e il trasporto delle specie che determinano la temperatura della miscela reagente e la concentrazione di reagenti e prodotti in ogni punto del sistema. Le proprietà fisiche sono differenti tra la fase liquida e quella gassosa ma devono combaciare entrambe con quelle del combustibile obiettivo in modo che le risultanti iniezione, vaporizzazione e caratteristiche di miscelazione siano simili. Ad esempio, in un lavoro recente che tratta di un modello di fluidodinamica computazionale per un gasolio [38] le proprietà fisiche della fase liquida utilizzate per la simulazione dello spray sono state densità, tensione di vapore, tensione superficiale, viscosità, conducibilità termica, entalpia di vaporizzazione e potere calorifico. Per la fase gas si sono utilizzate caratteristiche quali diffusività, conducibilità termica, entalpia di vaporizzazione, viscosità e potere calorifico.

### 2.6.1 Formulazione di un combustibile surrogato

Una volta che si hanno a disposizione un ventaglio di composti, si deve definire una procedura in grado di selezionare quali di questi e in quale quantità debbano essere utilizzati per la formulazione di un surrogato. Sono state esaminate e discusse in letteratura varie procedure, delle quali in seguito sono riportati alcuni esempi.

- **Zhang** e altri [39] abbinano la composizione chimica di un combustibile surrogato al carburante reale (JP-8, un carburante comune) mediante analisi per risonanza magnetica nucleare (NMR). Hanno formulato la miscela cercando di riprodurre il più possibile la

quantità di ciascun tipo di atomo di carbonio identificato mediante NMR, come ad esempio quelli legati ad atomi di idrogeno primari, secondari e terziari o carboni aromatici legati a un atomo di H o a un gruppo sostituito. Sono stati identificati i carboni collegati a composti ciclici, così come altri tipi di atomi di carbonio. Infine, è stato fatto un tentativo di far coincidere la quantità degli otto tipi di carboni classificati col NMR nel surrogato e nel carburante obiettivo.

- **Colket** e altri [40] hanno descritto quali proprietà chimiche e fisiche che devono coincidere tra un combustibile surrogato e un carburante reale. Nel caso del jet fuel, le caratteristiche più importanti sono il rapporto H/C e la quantità di ogni classe chimica (e.g. composti aromatici), l'entalpia di combustione, il punto di fumo [41], la viscosità e la curva di distillazione. È possibile utilizzare al posto del punto di fumo l'indice di soglia limite di fuliggine (*threshold sooting index*, TSI) [42] e l'indice di resa in fuliggine [43] per descrivere la tendenza del carburante a formare sporcamenti. Per formulare correttamente la composizione chimica, suggeriscono l'analisi NMR [39]. Infine indicano un approccio per come stimare le proprietà del surrogato sulla base della composizione di una miscela già proposta.

- **Dryer** e altri [37] hanno presentato un metodo che specifica la composizione di un surrogato rappresentante un jet fuel. Sugeriscono che devono trovare corrispondenza le seguenti proprietà: il rapporto H/C, l'indice di soglia limite di fuliggine (TSI) e il numero di cetano. Sostengono che il rapporto H/C sia importante perché è collegato a temperatura e velocità di fiamma, al calore di reazione e alla composizione locale nei sistemi non-premiscelati dove la stechiometria aria/carburante è pari a uno. Inoltre questo parametro influenza le portate di aria combustibile attraverso la camera di combustione. Raccomandano di utilizzare il numero di cetano per far coincidere le proprietà di accensione del carburante surrogato e di quello reale.

- **Puduppakkam** e altri [36] hanno presentato un approccio in cui sono stati determinati il tipo e la quantità di ogni componente inserito in un carburante surrogato cercando di riprodurre alcune caratteristiche del carburante obiettivo, quali il potere calorifico inferiore, il rapporto H/C, la curva di distillazione e la modalità di accensione. A seconda del carburante obiettivo che si desidera sviluppare, si rende appropriato l'utilizzo del numero di ottano come misura della qualità di accensione nel caso di una benzina, mentre per il gasolio può essere impiegato il numero di cetano. Le curve di distillazione vengono fatte corrispondere a quelle dei combustibili reali in alcuni punti predeterminati, in particolare a

T10, T50 e T90 (dove T10 è la temperatura della miscela bollente quando è distillato il 10% del volume). È stato proposto un approccio iterativo per determinare la composizione del surrogato come mostrato in **Figura 2.16**.

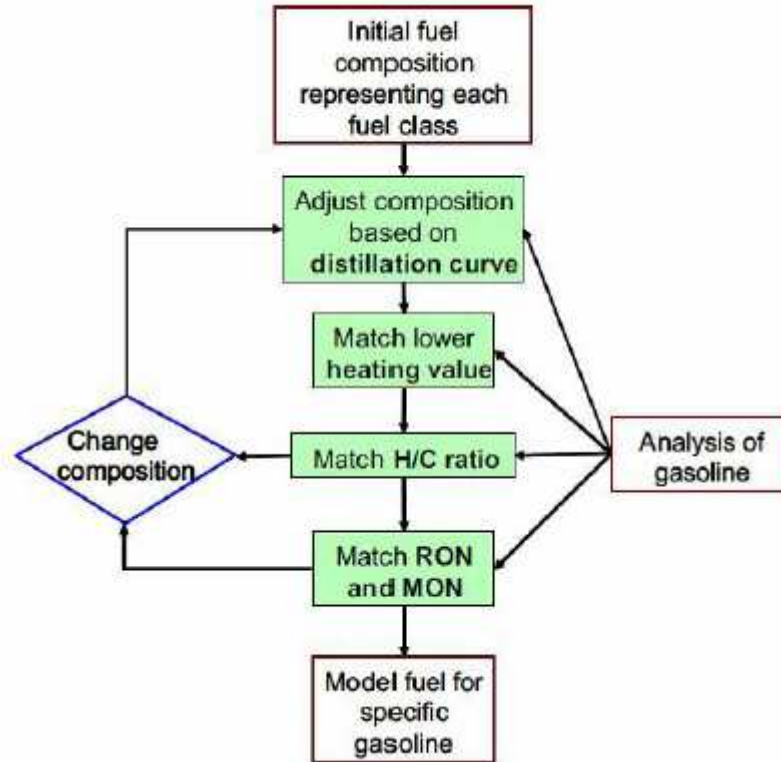


Figura 2.16: schema a blocchi per lo sviluppo di un combustibile surrogato che riproduca un gasolio.

### 2.6.3 Combustibili surrogati utilizzati

Nella tabella seguente sono mostrate la composizione e le proprietà del combustibile surrogato utilizzato, sviluppato durante i precedenti lavori di tesi [44].

Combustibile Surrogato	
normal ottano	30
iso ottano	20
normal dodecano	30
decalina	10
metil cicloesano	10
PM [g/mol]	131.86
Densità [kg/l]	0.729
PCI [kJ/mol]	5827

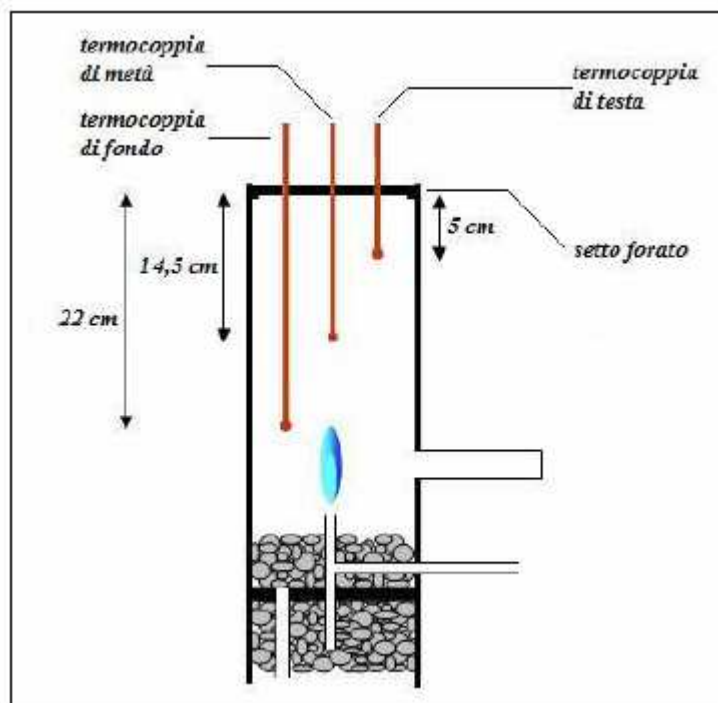
Tabella 2.2: composizione e proprietà del combustibile surrogato utilizzato.



A questa formulazione di base del combustibile surrogato verranno aggiunte quantità di benzene, p-xilene, anilina e piridina per valutare la loro influenza sulle emissioni di NO<sub>x</sub>, come descritto dettagliatamente nel **Capitolo 3**.

## 2.7 Identificazione dei limiti di funzionamento *mild clean*

La mappa di funzionamento *mild clean* è la zona nel diagramma temperatura media – grado di ricircolo (Kv) nel quale sono rispettati i vincoli sulle emissioni di NO<sub>x</sub> e CO, come descritto nel **Paragrafo 2.4**. Per la rilevazione della temperatura media in camera le termocoppie vengono poste a tre profondità diverse: quella di fondo a una distanza dalla sommità del reattore di 22cm, quella di metà a 14,5cm e quella di testa a 5cm, come mostrato a titolo esplicativo in **Figura 2.17**. L'uscita dalle condizioni di funzionamento *mild clean* per colpa di eccessiva emissione di CO viene identificata come spegnimento per raffreddamento semplice; tale termine non deve essere pertanto inteso come estinzione della reazione di combustione. Vengono invece definiti spegnimento per controdiluzione e limite superiore di temperatura le soglie limite per le quali non si rispetta il vincolo sugli ossidi di azoto.



**Figura 2.17:** posizionamento delle termocoppie rispetto alla camera di combustione. Il disegno non è in scala e non rispetta il posizionamento reciproco delle termocoppie.

### 2.7.1 Spegnimento per raffreddamento semplice

Una volta raggiunte delle condizioni di funzionamento *mild* stabili mediante l'impiego del combustibile liquido, è possibile procedere con le prove di spegnimento semplice, mirate a definire il limite inferiore del campo *mild clean*. Le prove consistono nella progressiva riduzione della temperatura media in camera di reazione agendo sui forni di preriscaldamento e mantenimento. Nelle prime fasi della prova, inoltre, è ridotto l'apporto termico al reattore mediante la progressiva riduzione della portata di combustibile liquido. In questo modo, spostandosi lungo linee verticali discendenti, come mostrato in **figura 2.18** (percorsi blu), si cerca la temperatura minima in camera di combustione in grado di mantenere il regime di combustione *mild clean*, il cui limite è identificato dalla condizione imposta sulla concentrazione di CO nei fumi ( $CO < 50$  ppm). La progressiva riduzione della temperatura media in camera comporta, infatti, un rapido peggioramento dell'efficienza di combustione, con incremento delle emissioni di tale specie, a causa del fatto che ci si avvicina sempre più alla temperatura di autoignizione del combustibile. Come visto in precedenza (cfr. **paragrafo 1.4**), non è infatti possibile sostenere il regime di combustione *mild clean* al di sotto di questa soglia di temperatura.

Effettuando diverse prove con spegnimento a differenti valori del grado di ricircolo è possibile definire il limite inferiore della zona di funzionamento *mild clean*.

### 2.7.2 Spegnimento per controdiuizione

Le prove di spegnimento per controdiuizione permettono di stabilire il valore minimo di  $K_V$  per il quale è possibile sostenere il regime di funzionamento *mild* nel bruciatore rispettando le condizioni imposte sulla concentrazione, in particolare, di NO ( $< 30$  ppm) nei fumi di combustione. Operando una progressiva diminuzione del grado di ricircolo, infatti, vengono meno quelli che sono i requisiti fondamentali affinché il reattore possa operare secondo una combustione di tipo *mild*: la premiscelazione del comburente con i gas combusti e un elevato grado di turbolenza interna. Al diminuire del grado di ricircolo, ovvero al diminuire del grado di diluizione del sistema reagente, si assiste così ad un progressivo aumento della concentrazione di tale specie nei fumi, in quanto ne vengono sempre meno inibiti i meccanismi di formazione (i.e. la sempre più marcata disponibilità di ossigeno in camera favorisce il meccanismo di formazione di tipo termico, cfr. **paragrafo 1.2**). Il punto di partenza è sempre un punto di funzionamento *mild* stabile, dopodiché si



## 2.8 Rilevazione dei profili di temperatura

I profili di temperatura sono la rappresentazione delle temperature misurate in funzione della posizione in camera di combustione. Sono utili per visualizzare e aiutare a comprendere gli effetti che la fluidodinamica e la composizione dei reagenti hanno sulla reazione di ossidazione che avviene all'interno della camera, ad esempio con l'osservazione della posizione del picco massimo di temperatura e del valore assoluto della stessa. La prova viene effettuata muovendo lungo la coordinata assiale del reattore le termocoppie poste sulla testa del reattore fino al raggiungimento della massima profondità che risulta essere 25cm per quella denominata di fondo, 21cm per quella di metà e 15cm per quella di testa. La corsa dei sensori parte da 5cm dalla sommità del reattore e vengono abbassati simultaneamente di 2cm per volta, in modo che siano tutti alla stessa altezza fino a quando possibile. Quando una termocoppia arriva a fondo corsa si prosegue solo con le rimanenti. Procedura simmetrica viene effettuata in risalita, in modo che la riproducibilità non sia influenzata da eventuali variazioni del regime fluidodinamico e da cambiamenti del contributo dell'irraggiamento per differenti fattori di vista. A ogni profondità, dopo aver lasciato stabilizzare le condizioni interne, vengono rilevate le temperature, sia in discesa che in risalita; vengono poi mediati i valori in modo da ottenere un profilo medio che permette di verificare la riproducibilità della prova e di avere misure più affidabili. Per maggiore chiarezza in **Figura 2.19** è raffigurato schematicamente lo svolgimento della prova per una termocoppia.

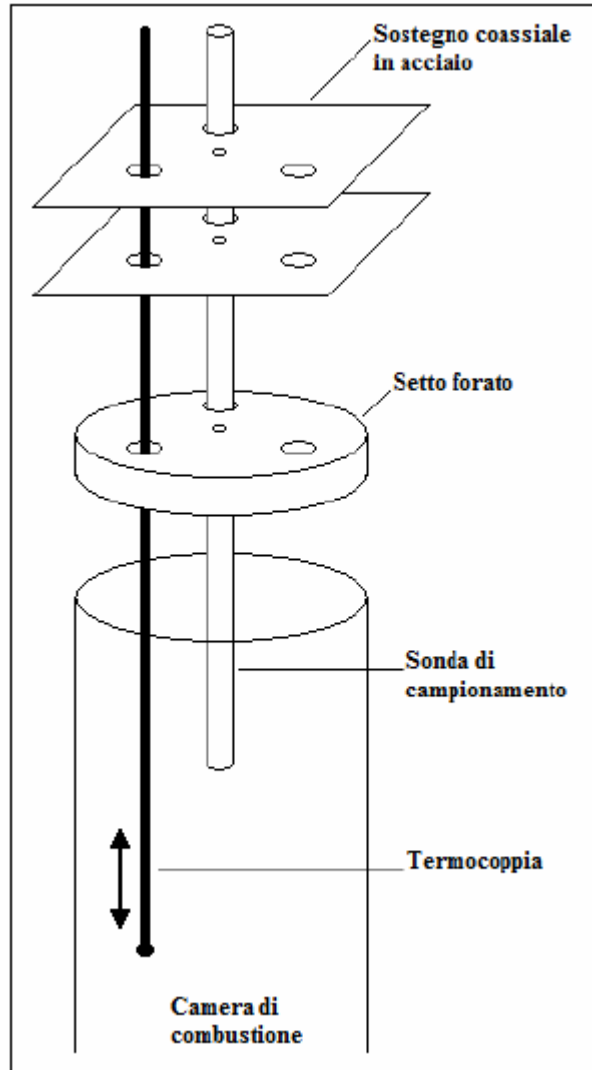


Figura 2.19: posizionamento di una termocoppia e della sonda di campionamento con appoggio in due punti. È stata riportata una sola termocoppia per maggiore chiarezza nella rappresentazione.

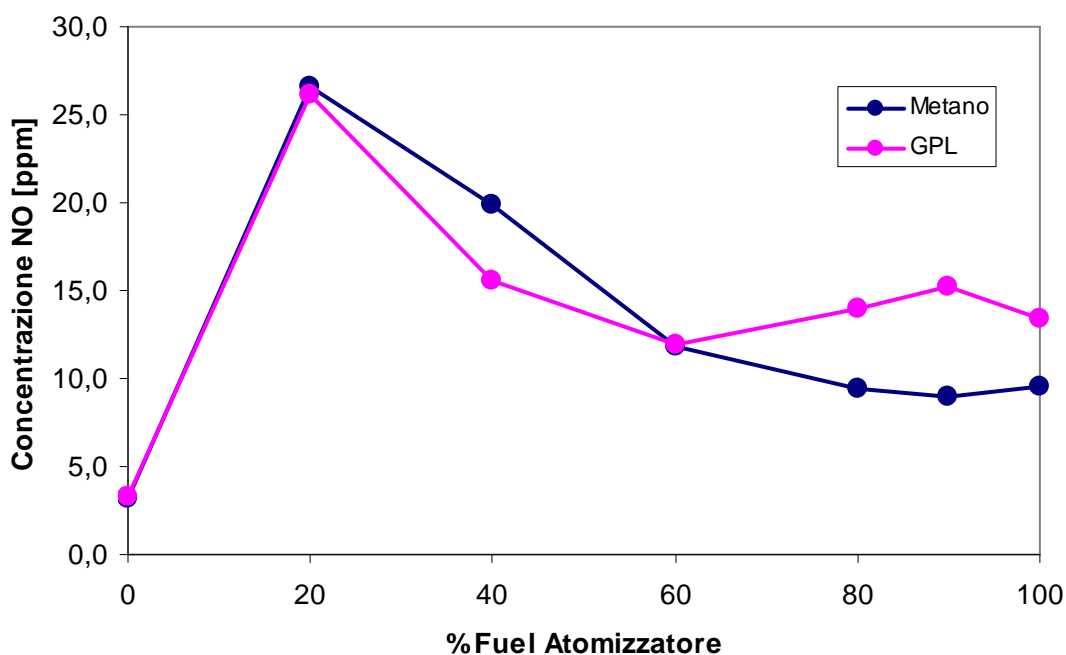
## Risultati e discussione

### 3.1 Stato di transizione originato dalla variazione del punto di immissione del combustibile

Le prove mostrate in questo paragrafo riguardano lo stato di transizione che si insatura nella camera di reazione durante lo scambio del punto di immissione del combustibile. Inizialmente il combustibile (metano), premiscelato con aria, viene erogato dall'ugello localizzato nella parte inferiore della camera per avviare il bruciatore in modalità flame e raggiungere all'interno della camera una temperatura superiore alla temperatura di autoignizione del combustibile. Successivamente, è possibile aumentare gradualmente il grado di ricircolo per ottenere in camera le condizioni di combustione mild. Dopo aver raggiunto un valore di grado di ricircolo Kv pari a 7 è possibile iniziare ad alimentare il combustibile scelto, liquido o gassoso, dall'atomizzatore posizionato sulla parete laterale della camera di combustione: ad un graduale aumento della portata alimentata dall'atomizzatore corrisponde un decremento della portata di combustibile alimentata dall'ugello inferiore, fino a quando tutto il combustibile viene alimentato dall'atomizzatore. Le prove di transizione eseguite in questa sezione, effettuate ad un valore di Kv costante e pari a 7, sono state eseguite mantenendo la potenza termica complessiva immessa in camera dai combustibili costante e pari a 0,3kW; il forno di preriscaldamento è stato impostato a 1050°C nominali.

#### 3.1.1 Prove preliminari

Le prove preliminari sono state eseguite alimentando, durante la transizione, combustibili gassosi come metano e GPL dall'atomizzatore, senza l'ausilio della portata di azoto indispensabile per la nebulizzazione dei combustibili liquidi.



**Figura 3.1:** emissioni di NO all'aumentare della percentuale di combustibile alimentata dall'atomizzatore.

Nel grafico illustrato in **figura 3.1** è possibile osservare l'andamento delle emissioni di NO all'aumentare della percentuale di combustibile alimentato dall'atomizzatore. Si può notare un repentino incremento nelle emissioni di ossido di azoto per basse percentuali di combustibile immesso dall'atomizzatore. Osservando il grafico presentato nella **figura 3.2** si nota che l'aumento delle emissioni è causato da un netto incremento delle temperature rilevate in camera, dovuto al fatto che il getto di combustibile immesso in camera possiede una velocità troppo bassa per miscelarsi efficacemente con il comburente e, come conseguenza, si origina quindi un fronte di fiamma instabile. Questo gradiente termico favorisce quindi il meccanismo termico di formazione degli ossidi di azoto. All'aumentare della percentuale di combustibile immesso dall'atomizzatore si ha una riduzione delle emissioni di NO, nonostante non si registri un corrispettivo calo delle temperature in camera: questo indica che l'aumento della velocità del getto favorisce una sua miglior miscelazione con il comburente presente nella zona di reazione. Alla fine della transizione si può notare che le emissioni di NO da parte del GPL sono superiori rispetto a quelle del metano, nonostante le temperature rilevate in camera siano identiche: questa differenza può essere spiegata tramite un contributo maggiore del meccanismo *prompt NO<sub>x</sub>*, favorito da una maggior presenza di radicali CH<sub>3</sub> forniti dal GPL.

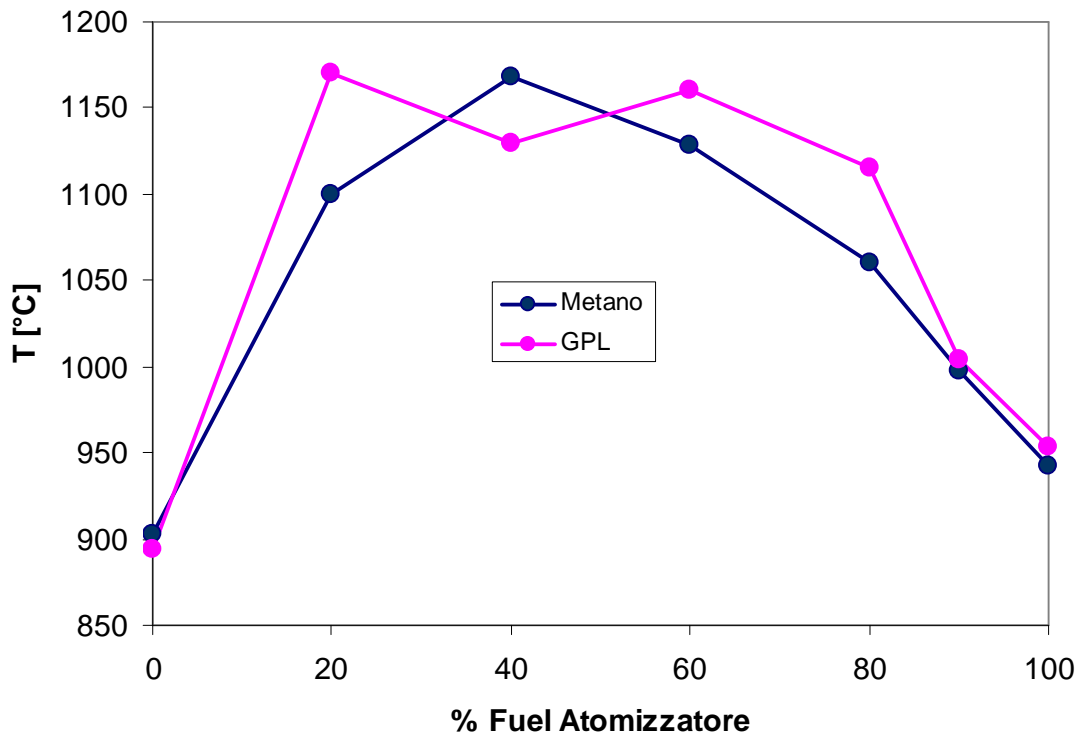


Figura 3.2: temperature rilevate in camera di combustione all'aumentare della percentuale di combustibile alimentato dall'atomizzatore.

### 3.1.2 Transizione con combustibili gassosi e liquidi

Le prove preliminari con i combustibili gassosi sono state ripetute inviando in camera di combustione dall'atomizzatore la portata di 2 NI/min di azoto necessaria per la nebulizzazione di combustibili liquidi. In questo modo è stato possibile confrontare i risultati ottenuti sulle emissioni e sulle temperature rilevate in camera indipendentemente dal tipo di combustibile utilizzato. L'aggiunta della portata di azoto dall'atomizzatore, non interessata da preriscaldamento, ha come effetto quello di abbassare mediamente le temperature in camera di combustione e migliorare la miscelazione del getto di combustibile aumentandone la velocità, anche a basse percentuali di combustibile alimentato dall'atomizzatore.



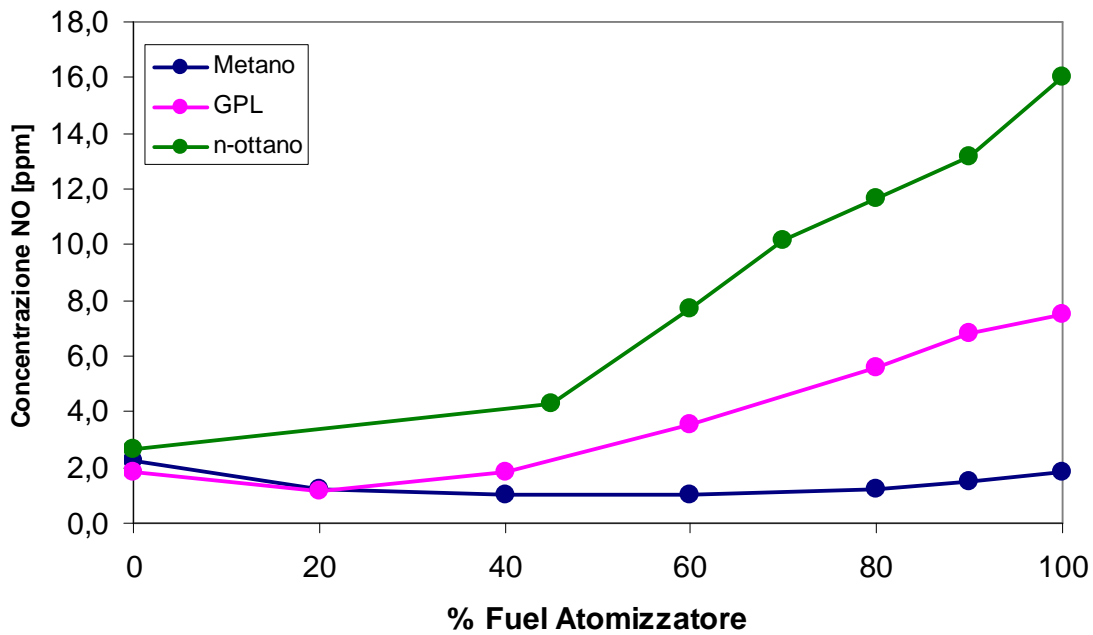
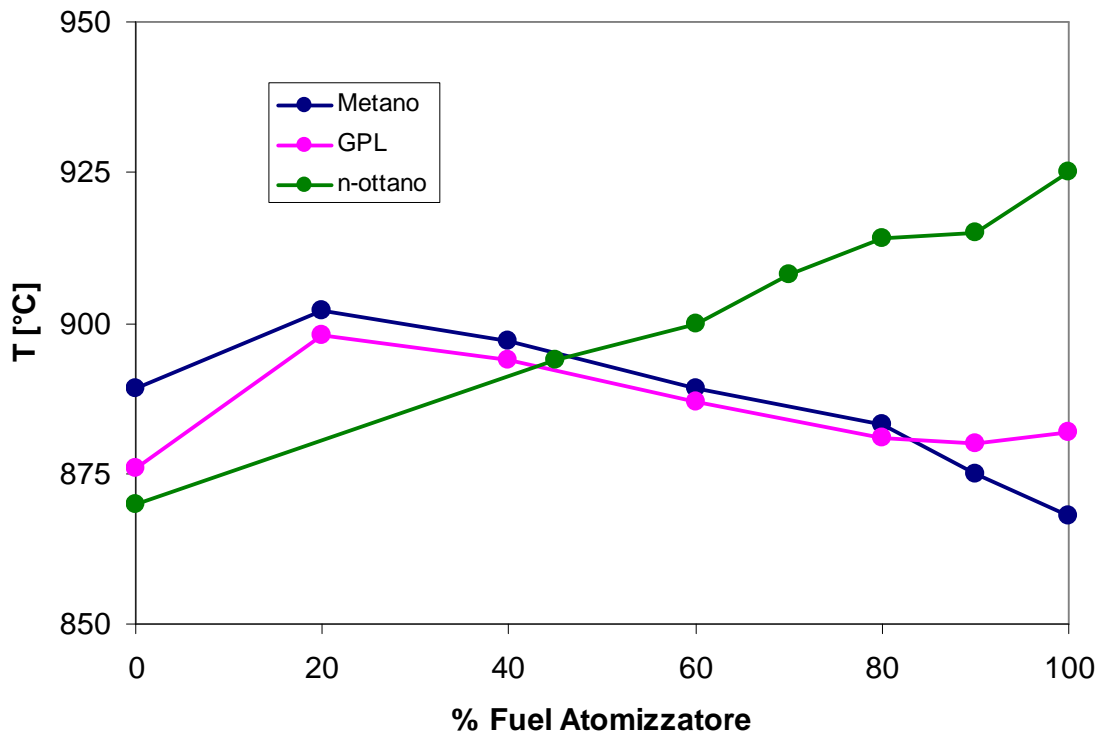


Figura 3.3: emissioni di NO durante la transizione all'aumentare della percentuale di combustibile alimentato dall'atomizzatore.

Dal grafico visibile nella **figura 3.3** è possibile osservare l'andamento delle emissioni di NO durante la transizione per i vari combustibili utilizzati. Si può notare che le emissioni di NO prodotte dal metano si mantengono pressoché costanti, segno che le temperature non subiscono grandi variazioni, come si può osservare nella **figura 3.4**. L'andamento delle temperature registrate in camera per i due combustibili gassosi è simile, per questo le differenze di emissioni tra metano e GPL possono essere spiegate, come nel caso precedente, ipotizzando un maggior contributo del meccanismo *prompt NOx* nel caso del GPL, favorito dal maggior numero di radicali  $\text{CH}_3$  presenti in camera di combustione.

L'andamento delle temperature in camera nel caso del n-ottano risulta invece differente dal caso dei due combustibili gassosi: la temperatura tende a crescere gradualmente all'aumentare della percentuale di combustibile liquido erogato dall'atomizzatore. Come conseguenza si può notare un aumento delle emissioni di NO, in questo caso dipendenti anche da un maggior contributo da parte del meccanismo termico di formazione degli ossidi di azoto, a causa delle maggiori temperature presenti in camera, superiori di circa  $50^\circ\text{C}$  a quelle raggiunte con i due combustibili gassosi.



**Figura 3.4:** temperature rilevate in camera durante la transizione all'aumentare della percentuale di combustibile alimentato dall'atomizzatore.

Infine sono stati rilevati i profili termici presenti all'interno della camera, spostando progressivamente verso il basso, fin dove possibile, le tre termocoppie, inizialmente posizionate ad una profondità di 50 mm dalla testa del reattore. Per ogni quota è stata calcolata la media delle tre temperature misurate. I tre casi in cui è stato rilevato il profilo termico, visibili nella **figura 3.5** sono:

- 100% di metano alimentato dall'ugello localizzato nella parte inferiore della camera, corrispondente alle condizioni di partenza dello stato di transizione (indicato come metano ugello nel grafico).
- 50% di metano alimentato dall'ugello inferiore e 50% di n-ottano alimentato dall'atomizzatore, corrispondente alle condizioni presenti in camera durante lo stato di transizione.
- 100% di n-ottano alimentato dall'atomizzatore, corrispondente alle condizioni finali dello stato di transizione.

Si può notare che, passando dall'alimentazione a metano (condizioni iniziali) all'alimentazione a n-ottano (condizioni finali), la zona di reazione si sposta da una profondità di 190 mm ad una profondità di 130 mm. Nella situazione intermedia in cui si

alimentano entrambi i combustibili al reattore si può osservare una migliore uniformità di temperature, mediamente più alte rispetto ai casi precedenti, all'interno del bruciatore.

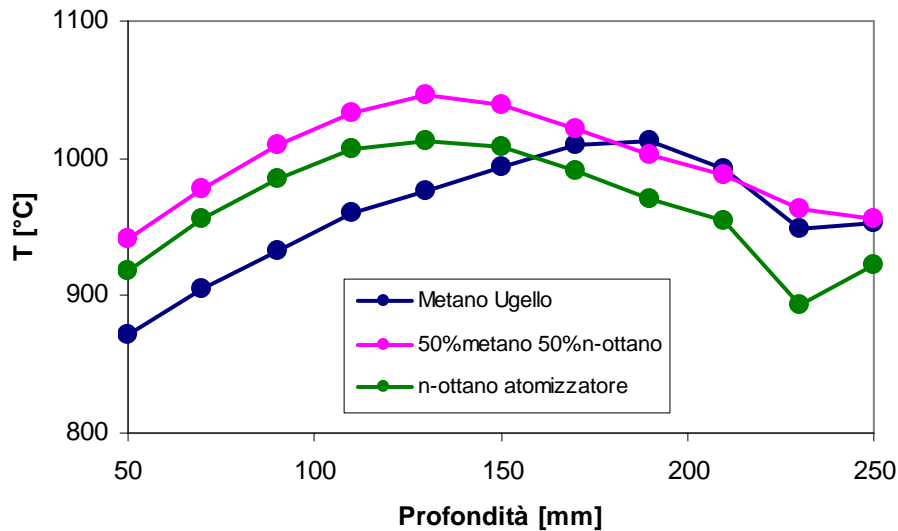


Figura 3.5 profili di temperatura presenti in camera al variare del combustibile e della posizione di alimentazione ad un valore di Kv pari a 7 e con una potenza termica di 0,3 kW.

### 3.2 Combustibili liquidi surrogati

In questo paragrafo vengono descritte le prove eseguite sui combustibili liquidi surrogati. In particolare, partendo dalla formulazione originale di un combustibile surrogato utilizzato nei precedenti lavori di tesi [44], è stato valutato l'effetto dell'aggiunta di particolari composti alla miscela al fine di valutare la loro influenza sulle emissioni di ossidi di azoto. I composti aggiunti sono stati benzene e xilene, per valutare l'influenza di prodotti aromatici nei meccanismi di formazione di NO, e piridina ed anilina, per valutare in che misura la combustione mild possa essere efficace per ridurre le emissioni di NO dovute al meccanismo di tipo *fuel NO<sub>x</sub>*.

#### 3.2.1 Formulazione del combustibile liquido surrogato

Nella **tabella 3.1** viene riportata la formulazione originale del combustibile liquido surrogato e delle miscele contenenti aromatici utilizzate.

	BASE	A1	A2
i-ottano	20	19	19
n-ottano	30	28,5	28,5
n-dodecano	30	28,5	28,5
metilcicloesano	10	9,5	9,5
decalina	10	9,5	9,5
benzene		5	
p-xilene			5
Aromatici	0	5	5
Naftenici	20	19	19
PM [g/mol]	131,86	129,17	130,57
Densità [kg/l]	0,729	0,737	0,736
PCI [kJ/mol]	5827,30	5699,28	5752,59

**Tabella 3.1: combustibili liquidi surrogati utilizzati contenenti composti aromatici.**

Nella **tabella 3.2** vengono invece riportate le miscele utilizzate contenenti i composti azotati.

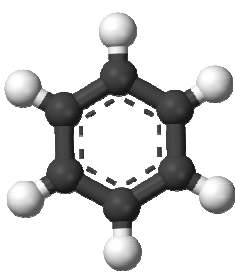
	BASE	N1-10	N1-25	N1-50	N2-10	N2-25
i-ottano	20	20	20	20	20	20
n-ottano	30	30	30	30	30	30
n-dodecano	30	30	30	30	30	30
metilcicloesano	10	10	10	10	10	10
decalina	10	10	10	10	10	10
anilina		0,01	0,025	0,05		
piridina					0,01	0,025
% Azotati in peso	0	0,011	0,027	0,053	0,011	0,027
Max NO fuel [ppm]	0	10,1	25,2	50,4	10,1	25,2

**Tabella 3.2: combustibili liquidi surrogati utilizzati contenenti composti azotati.**

La massima concentrazione di NO prodotto secondo il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>* è calcolata stechiometricamente basandosi sulle condizioni operative utilizzate durante le prove (portate di gas utilizzate ed eccesso di ossigeno), descritte dettagliatamente nel **paragrafo 3.2.3**.

### 3.2.2 Aggiunta di composti aromatici alla miscela

Il benzene è un idrocarburo aromatico monociclico composto da sei atomi di carbonio. In natura si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico; è infiammabile ed è un cancerogeno riconosciuto per l'uomo. Si tratta di un costituente naturale del petrolio, ma visti i suoi impieghi nell'industria chimica ed energetica, viene sintetizzato nei processi di reforming catalitico e steam cracking. Il benzene è un importante intermedio chimico per la produzione di etilbenzene, cumene, cicloesano, nitrobenzene e anidride maleica. Viene anche utilizzato come antidetonante nei carburanti e in piccola parte è destinato alla produzione di lubrificanti, coloranti, detergenti, gomme, pesticidi ed esplosivi. Le sue principali proprietà chimico fisiche sono riportate in **tabella 3.3**.

Formula Chimica	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
Peso Molecolare [g/mol]	78,11	
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	876,5	
Temperatura di Fusione [°C]	5,5	
Temperatura di Ebollizione [°C]	80	
Flash Point [°C]	-11	
Temperatura di Autoignizione [°C]	555	
ΔH° <sub>c</sub>	-3267	

**Tabella 3.3: proprietà chimico fisiche e struttura 3D di una molecola di benzene.**

Il p-xilene è un idrocarburo aromatico, derivato dal benzene, il cui scheletro è composto da un anello aromatico al quale sono legati due gruppi metile in posizione diametralmente opposta rispetto all'anello (caratteristica dell'isomero para). Il p-xilene è un liquido incolore avente un odore lievemente dolce; è infiammabile e nocivo. Si tratta di un costituente naturale del petrolio. Viene utilizzato come solvente nella stampa, per la lavorazione delle gomme e del cuoio. Il p-xilene viene utilizzato per la produzione di acido tereftalico, un monomero importante per la produzione di polimeri. Viene usato anche come agente pulente per acciai, come pesticida, e sia come componente che diluente per le vernici. Le sue principali proprietà chimico fisiche sono riportate in **tabella 3.4**.

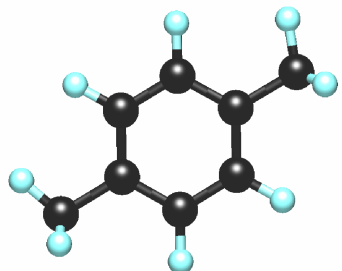
Formula Chimica	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	
Peso Molecolare [g/mol]	106,16	
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	860	
Temperatura di Fusione [°C]	13	
Temperatura di Ebollizione [°C]	138	
Flash Point [°C]	27	
Temperatura di Autoignizione [°C]	528	
ΔH <sub>c</sub> °	-4333	

Tabella 3.4: proprietà chimico fisiche e struttura 3D di una molecola di p-xilene.

Sono state preparate due miscele composte dal combustibile surrogato a cui è stato aggiunto rispettivamente il 5% di benzene e il 5% di p-xilene, in modo da poter confrontare le emissioni di NO prodotte. Le prove sono state effettuate a due valori di Kv costanti e pari a 5,7 e a 2,7 variando l'eccesso di ossigeno fornito in camera. Il forno di preriscaldamento è stato impostati a 900°C in entrambe le prove.

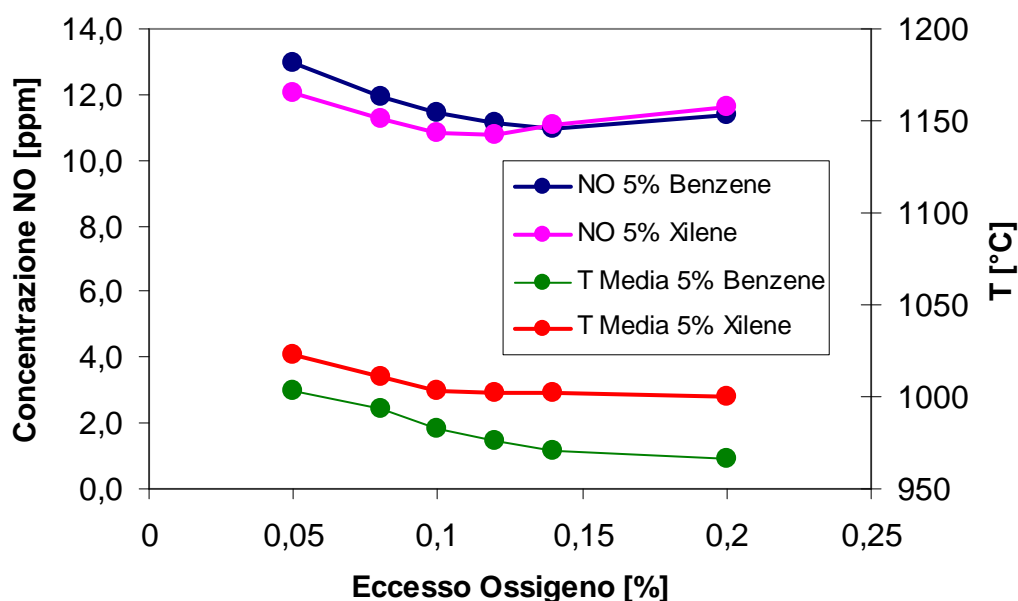


Figura 3.6: confronto tra le miscele contenenti benzene e p-xilene, variazioni delle emissioni e della temperatura media in camera al variare dell'eccesso di ossigeno. Prove effettuate a Kv=5,7.

Dal grafico illustrato in **figura 3.6** si può notare che le emissioni di NO delle due miscele ad un valore di Kv=5,7 sono molto simili, nonostante la differenza di temperatura media rilevata nella camera di combustione. Questa differenza di temperatura può essere attribuita al minor potere calorifico del benzene rispetto al p-xilene.

Lo stesso comportamento si ripete anche per le prove eseguite a Kv=2,7 visibili in **figura 3.7**: a causa dell'abbassamento del valore del grado di ricircolo in camera le emissioni di

NO sono peggiorate, ma restano comunque simili per le due miscele, nonostante le differenze di temperatura rilevate.

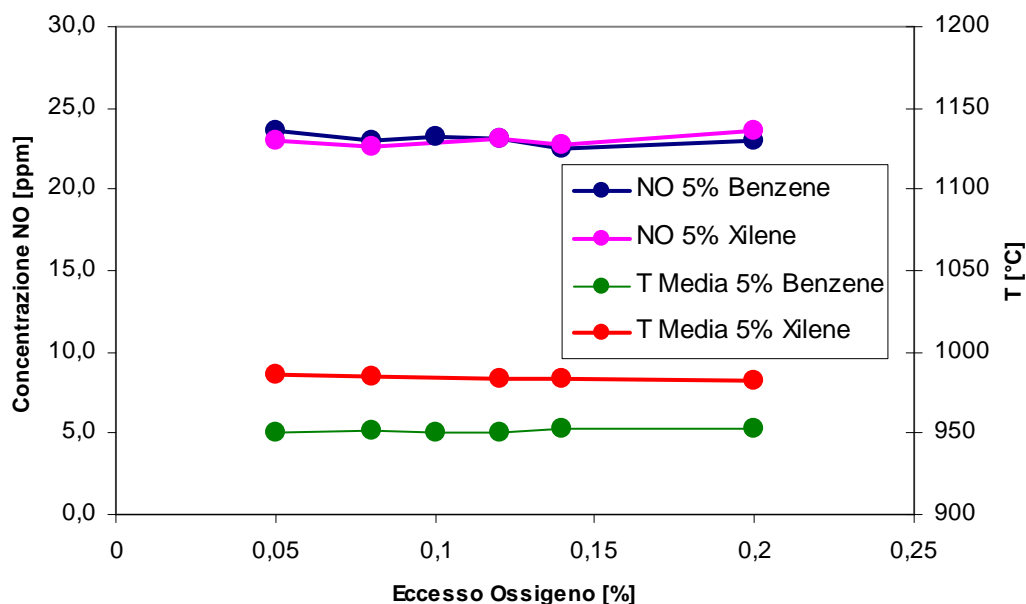
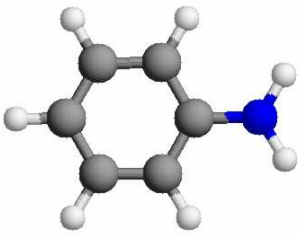


Figura 3.7: confronto tra le miscele contenenti benzene e p-xilene, variazioni delle emissioni e della temperatura media in camera al variare dell'eccesso di ossigeno. Prove effettuate a  $Kv=2,7$ .

Questo fenomeno potrebbe essere spiegato attraverso un maggior contributo del meccanismo *prompt*  $NO_x$  dovuto alla presenza dei radicali fenile originati dal benzene.


### 3.2.3 Aggiunta di composti azotati alla miscela

L'anilina è un'ammina primaria la cui struttura è composta da un anello aromatico nel quale un idrogeno è stato sostituito con un gruppo amminico. In natura si presenta come un liquido incolore quando presenta una purezza elevata, tuttavia, data la facilità con cui si ossida con l'aria, tende a imbrunire nel tempo; è infiammabile ed è un cancerogeno riconosciuto per l'uomo. Viene prodotta da una riduzione del nitrobenzene, un derivato del benzene. I suoi utilizzi sono legati alla produzione di farmaci e coloranti. Le sue principali proprietà chimico fisiche sono riportate nella **tabella 3.5**.

Formula Chimica	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	
Peso Molecolare [g/mol]	93,13	
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	1030	
Temperatura di Fusione [°C]	-6,2	
Temperatura di Ebollizione [°C]	184	
Flash Point [°C]	76	
Temperatura di Autoignizione [°C]	540	

**Tabella 3.4: proprietà chimico fisiche e struttura 3D di una molecola di anilina.**

La piridina è un composto eterociclico più semplice appartenente al gruppo delle azine, il cui scheletro è composto da un anello composto da cinque atomi di carbonio e un atomo di azoto. In natura si presenta come un liquido incolore caratterizzato da uno sgradevole odore caratteristico; è infiammabile e nocivo. La piridina si ottiene tramite sintesi da acetaldeide e ammoniaca e dalla distillazione del carbone. La piridina è usata principalmente come solvente, data la sua alta versatilità, in quanto è sia polare che aprotica. Viene inoltre usata, anche come reagente, nella produzione di insetticidi, diserbanti, prodotti farmaceutici, tinture, adesivi, vernici ed esplosivi. Le sue principali proprietà chimico fisiche sono riportate nella **tabella 3.6**.

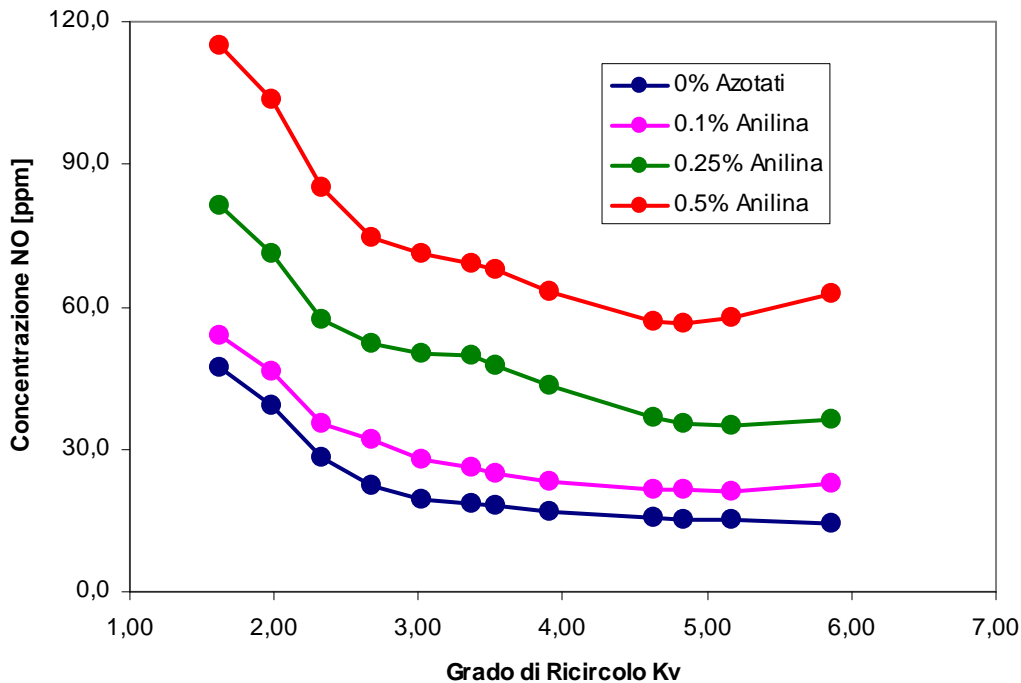
Formula Chimica	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	
Peso Molecolare [g/mol]	79,10	
Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	978	
Temperatura di Fusione [°C]	-42	
Temperatura di Ebollizione [°C]	115	
Flash Point [°C]	17	
Temperatura di Autoignizione [°C]	482	

**Tabella 3.4: proprietà chimico fisiche e struttura 3D di una molecola di piridina.**

Le prove sono state eseguite variando il valore del grado di ricircolo all'interno della camera di reazione, abbassandolo progressivamente per allontanarsi dalle condizioni di combustione mild e valutare il peggioramento nelle emissioni di NO e la conseguente uscita dai limiti imposti dalla combustione *mild clean*. Le prove sono state eseguite mantenendo costante la potenza termica immessa nel reattore e pari a 0,37kW e fornendo un eccesso di ossigeno pari al 20% per evitare la formazione di monossido di carbonio e assicurarsi una completa ossidazione del combustibile. Il forno di preriscaldamento è stati impostato a 900°C nominali. Le prime prove eseguite hanno previsto l'aggiunta di tenori crescenti di anilina al combustibile liquido surrogato, come già mostrato nella **tabella 3.2**, in modo da valutare l'influenza dell'aggiunta di composti azotati nel meccanismo di

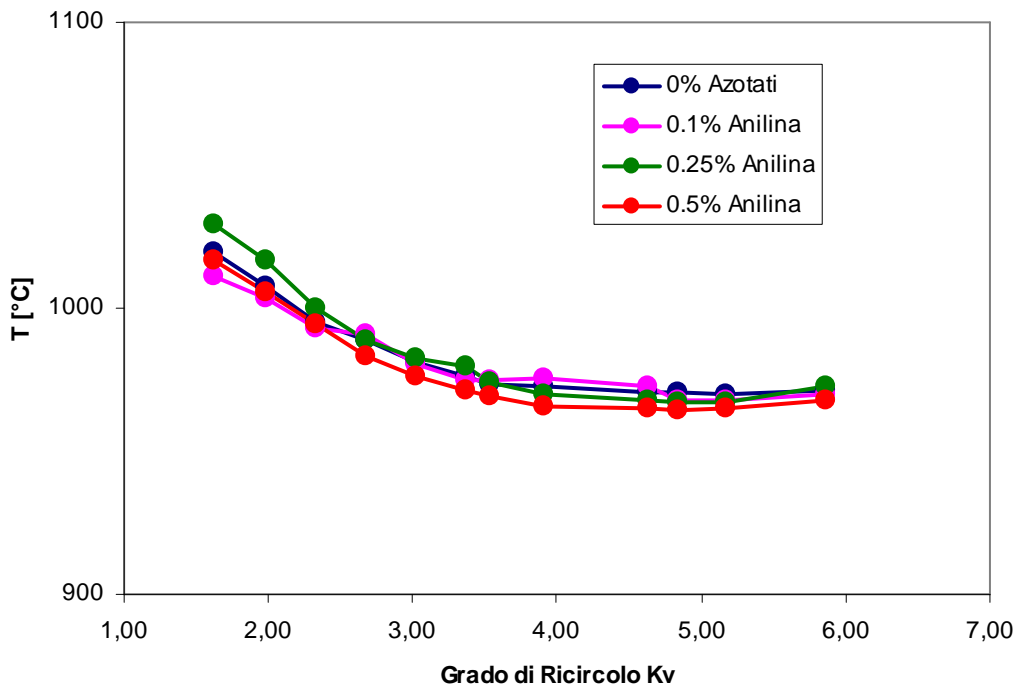


produzione di ossidi di azoto denominato *fuel NO<sub>x</sub>*. Nel grafico riportato nella **figura 3.8** è riportato l'andamento delle emissioni di NO al variare del grado di ricircolo in camera per diverse miscele contenenti un tenore crescente di anilina.



**Figura 3.8:** andamento delle emissioni di NO al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti diversi tenori di anilina.

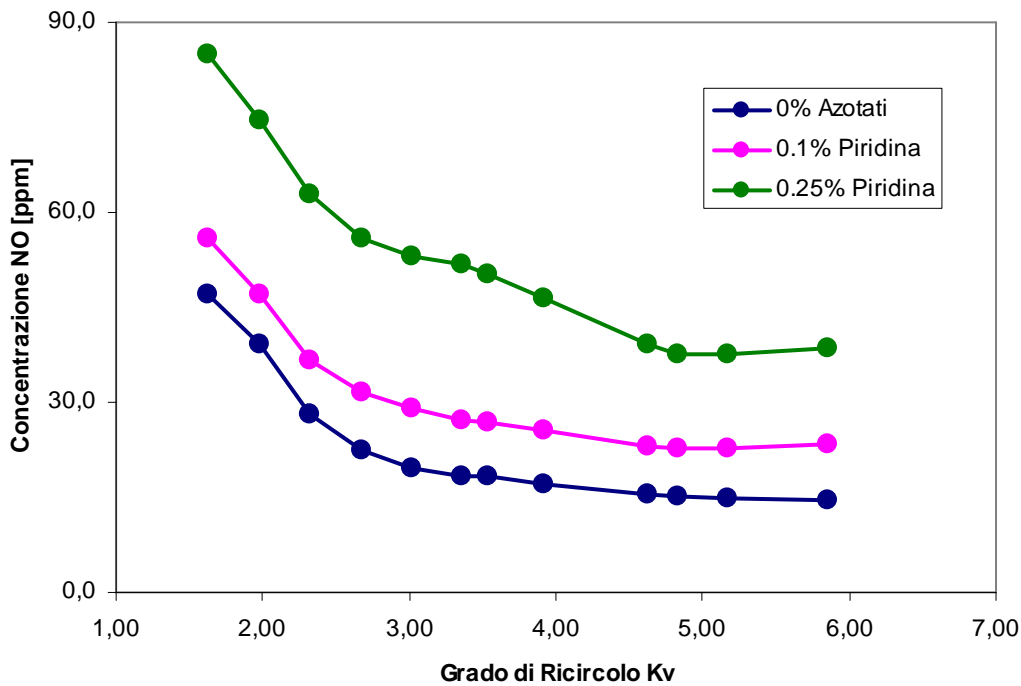
Le emissioni di NO crescono quasi proporzionalmente alla quantità di anilina aggiunta alla miscela ma si mantengono inferiori alla massima quantità di ossidi di azoto teorici che si possono formare a causa dell'azoto presente nella miscela combustibile, fintanto che nel reattore si mantengono le condizioni di combustione senza fiamma. In ogni caso la quantità di ossidi di azoto prodotta tramite il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, calcolata come differenza tra gli NO prodotti da una miscela contenente anilina e gli NO prodotti dalla miscela priva di azotati, è vicina a quella predetta teoricamente dalla stechiometria: la tecnologia di combustione mild, nelle condizioni di prova investigate, è quindi solo parzialmente efficace nella riduzione delle emissioni di NO prodotti tramite il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, nonostante l'elevato grado di ricircolo dei fumi di combustione presente in camera. Nel grafico riportato in **figura 3.9** è possibile osservare la temperatura media presente in camera di combustione al variare del grado di ricircolo.



**Figura 3.9:** andamento della temperatura media in camera al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti anilina.

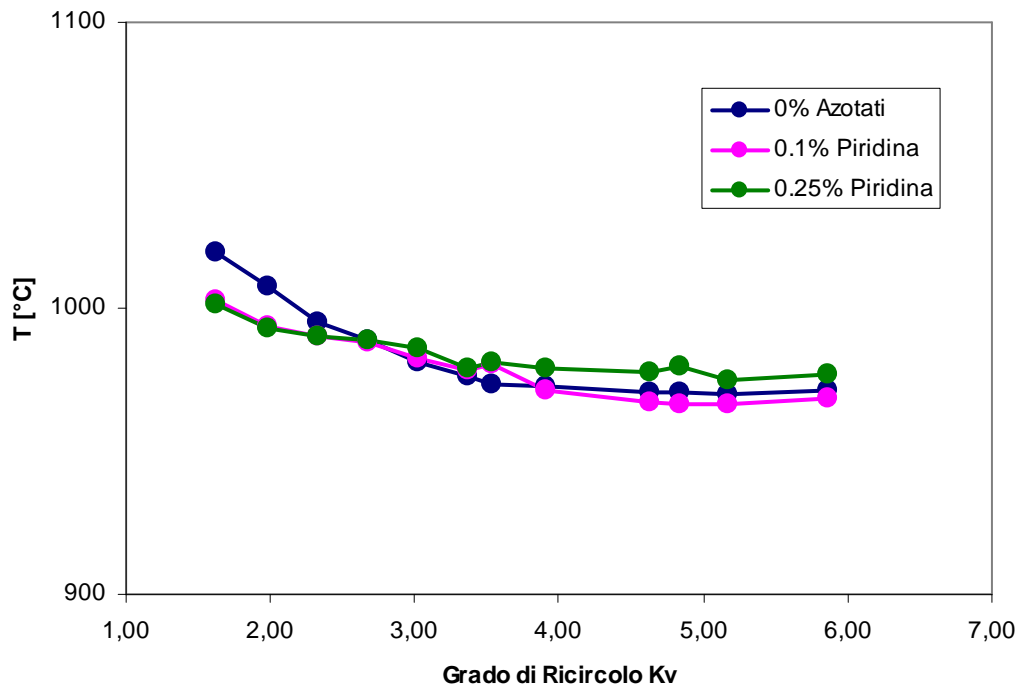
Si noti che l'aggiunta di anilina alla miscela non produce variazioni sensibili alla temperatura media presente in camera di combustione, pertanto la differenza nelle emissioni di NO sono da attribuire all'influenza del meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>* e non al meccanismo termico di formazione degli ossidi di azoto. In ogni caso si può notare che è possibile operare entro i limiti imposti dal regime mild clean per miscele combustibili contenenti lo 0,1% di anilina, fino a valori di Kv prossimi a 3. Le restanti miscele, contenenti rispettivamente lo 0,25% e lo 0,5% di anilina, producono una quantità di ossidi di azoto superiore ai limiti concessi anche a valori di Kv elevati.

In seguito, per verificare se il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>* fosse influenzato dalla natura del composto azotato aggiunto alla miscela, le prove sono state ripetute aggiungendo al combustibile liquido surrogato tenori crescenti di piridina. Nel grafico riportato in **figura 3.10** si possono osservare le emissioni di NO al variare del valore del grado di ricircolo presente in camera.



**Figura 3.10:** andamento delle emissioni di NO al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti diversi tenori di piridina.

Anche in questo caso le emissioni aumentano progressivamente all'aumentare del tenore di piridina presente nel combustibile e si mantengono inferiori alla massima quantità di ossidi di azoto teorici che si possono formare a causa dell'azoto presente nella miscela combustibile, fintanto che nel reattore si mantengono le condizioni di combustione senza fiamma. In ogni caso la quantità di ossidi di azoto prodotta tramite il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, calcolata come differenza tra gli NO prodotti da una miscela contenente anilina e gli NO prodotti dalla miscela priva di azotati, è nuovamente vicina a quella predetta teoricamente dalla stechiometria: la tecnologia di combustione mild, come già visto prima nel caso dell'anilina, non è quindi particolarmente efficace, in queste condizioni, nella riduzione delle emissioni di NO prodotti tramite il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, nonostante l'elevato grado di ricircolo dei fumi di combustione presente in camera. Nel grafico riportato in **figura 3.11** è possibile osservare la temperatura media presente in camera di combustione al variare del grado di ricircolo.



**Figura 3.11:** andamento della temperatura media in camera al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti diversi tenori di piridina.

Anche in questo caso l'aggiunta di piridina alla miscela non produce variazioni sensibili della temperatura media presente in camera di combustione, pertanto la differenza nelle emissioni di NO sono da attribuire all'influenza del meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>* e non al meccanismo termico di formazione degli ossidi di azoto. In ogni caso si può notare che è possibile operare entro i limiti imposti dal regime mild clean per miscele contenenti lo 0,1% di piridina, fino a valori di Kv prossimi a 3. La miscela contenente lo 0,25% di piridina, invece, produce una quantità di ossidi di azoto superiore ai limiti concessi anche a valori di Kv elevati.

Confrontando le emissioni prodotte dalle miscele contenenti anilina con le emissioni prodotte da miscele contenenti piridina si può notare che non sono presenti significative differenze, come visibile dal grafico riportato in **figura 3.12**.

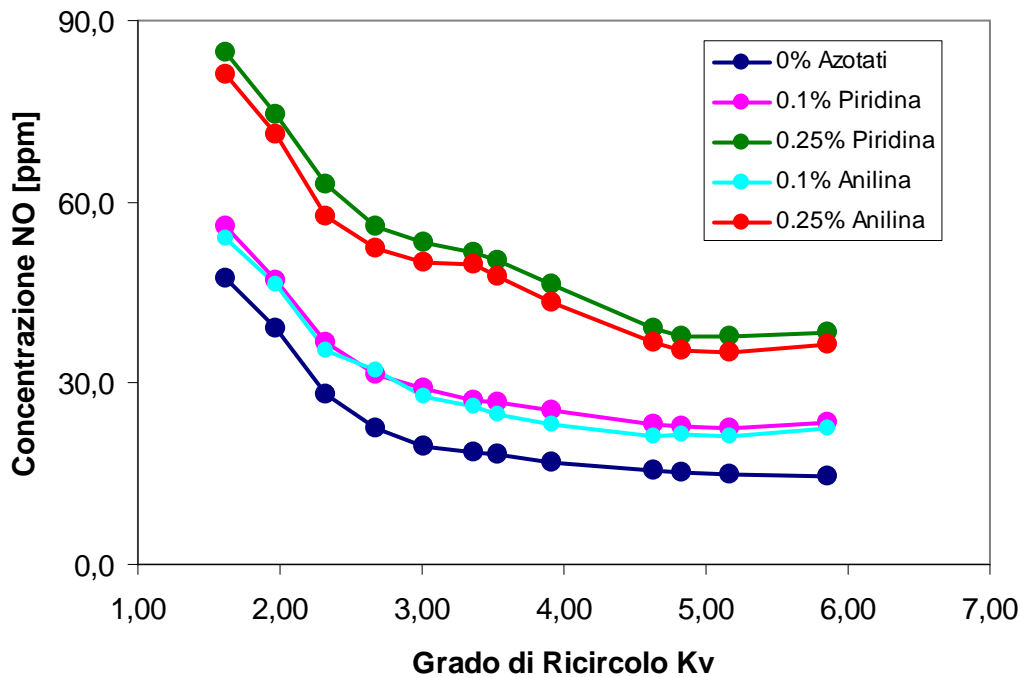


Figura 3.12: confronto delle emissioni di NO al variare del grado di ricircolo per miscele contenenti composti azotati.

In conclusione la produzione di ossidi di azoto tramite il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>* non dipende dalla posizione dell'azoto nella molecola di combustibile, bensì soltanto dalla sua concentrazione.

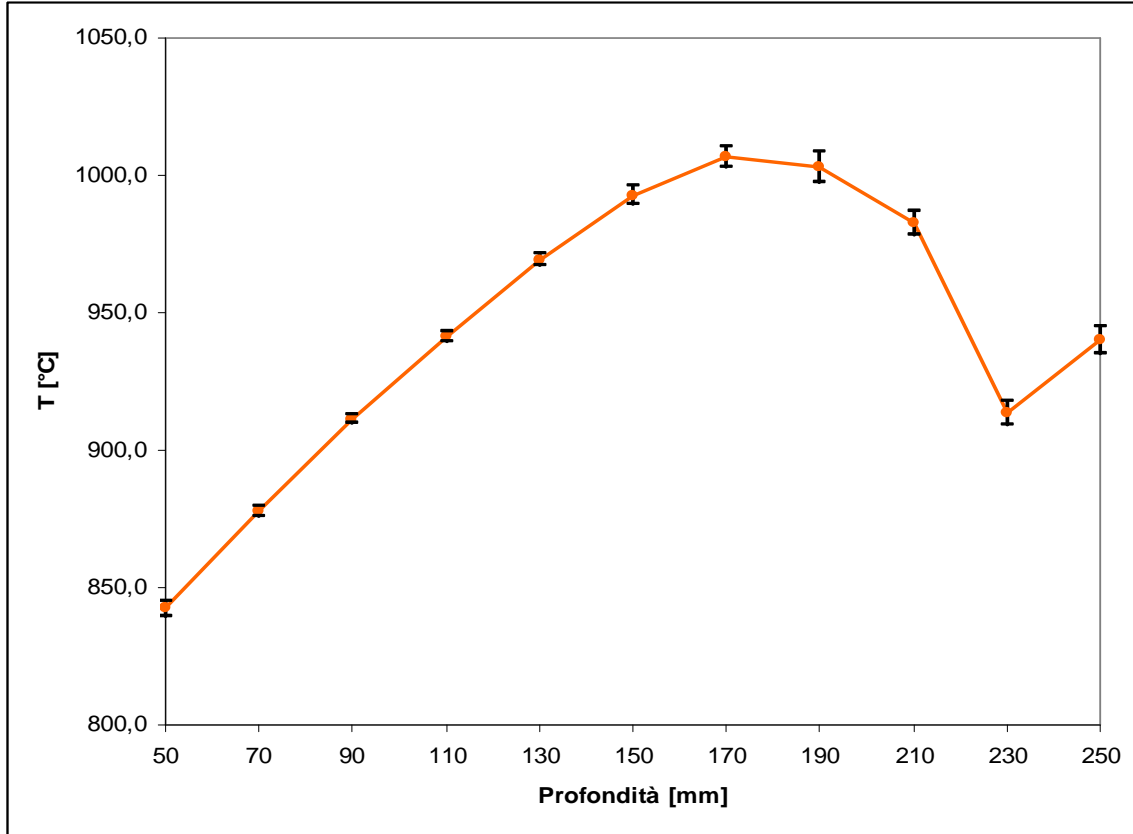
### 3.3 Profili di temperatura in camera di combustione

Questa ultima serie di prove si concentra sul rilevamento dei profili di temperatura all'interno della camera di combustione per diverse prove eseguite con diversi combustibili, sia liquidi che gassosi, puri e in miscela variando le condizioni operative del sistema.

#### 3.3.1 Rilevazione del profilo di temperatura medio

I profili di temperatura sono la rappresentazione delle temperature misurate in funzione della posizione in camera di combustione. Sono utili per visualizzare e aiutare a comprendere gli effetti che la fluidodinamica e la composizione dei reagenti hanno sulla reazione di ossidazione che avviene all'interno della camera, ad esempio con l'osservazione della posizione del picco massimo di temperatura e del valore assoluto della stessa. La

misura del profilo di temperatura è resa possibile grazie a un sostegno coassiale in acciaio localizzato sulla sommità dell'apparecchiatura che permette di muovere con precisione le tre termocoppie all'interno del reattore.



**Figura 3.13:** profilo di temperatura di n-ottano a  $K_v=7$  rilevato dalla termocoppia di fondo. Ogni punto del grafico rappresenta la media di sei misure. Ad ogni punto è associata l'incertezza della misura, identificata con la deviazione standard.

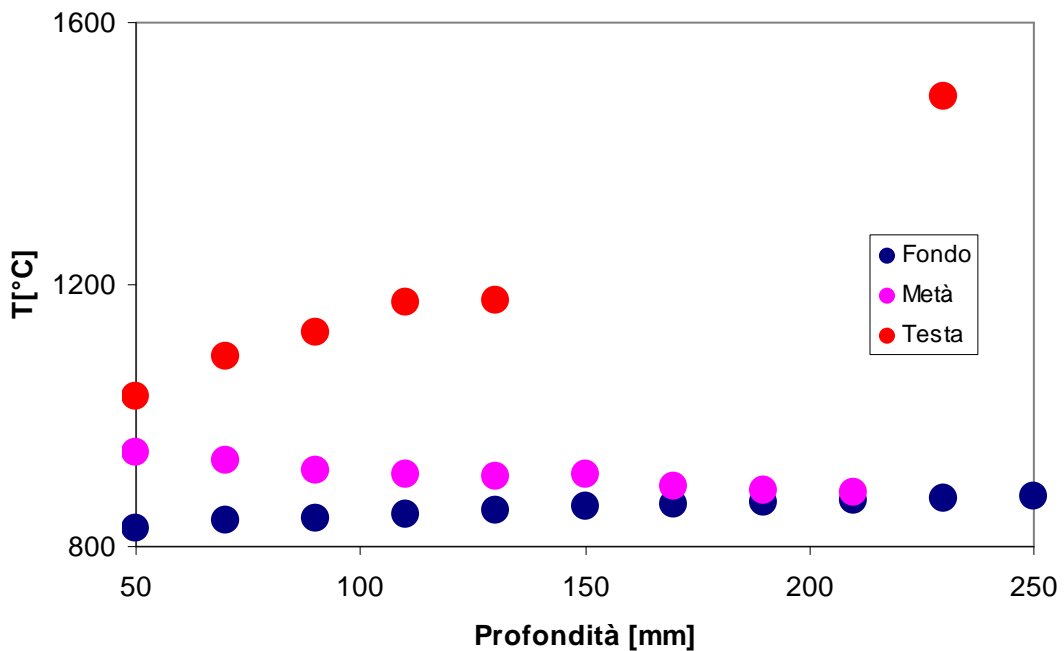
Prima di procedere con i rilevamenti dei profili di temperatura è stato necessario eseguire una verifica delle incertezze sperimentali in modo da essere sicuri che la procedura sia affidabile e permetta di ricavare valori attendibili effettuando una sola misurazione. Per questo è stata eseguita una prova in cui è stata mossa soltanto la termocoppia di fondo per misurare sei volte il profilo di temperatura in camera. La prova è stata effettuata con n-ottano alimentato dall'atomizzatore ad un valore di  $K_v$  pari a 7. Le misure effettuate, riportate in **figura 3.13**, sono molto affidabili poiché nel caso peggiore si osserva una deviazione standard pari a circa  $5^\circ\text{C}$  che, rapportata a temperature nell'ordine di  $1000^\circ\text{C}$ , corrisponde ad uno scarto percentuale dell'ordine dell'uno per cento.

Nelle prove che verranno mostrate di seguito ogni termocoppia è stata mossa verso il basso partendo da una profondità di 50 mm fino alla massima profondità raggiungibile e poi

riportata alla posizione iniziale. Per ogni termocoppia vengono quindi eseguite due misure del profilo di temperatura: la prima in discesa nel reattore e la seconda in salita. Nel caso le condizioni presenti all'interno della camera lo consentano, viene poi calcolato il profilo di temperatura medio, ottenuto mediando i risultati ottenuti dalle tre termocoppie.

### 3.3.2 Combustibili gassosi

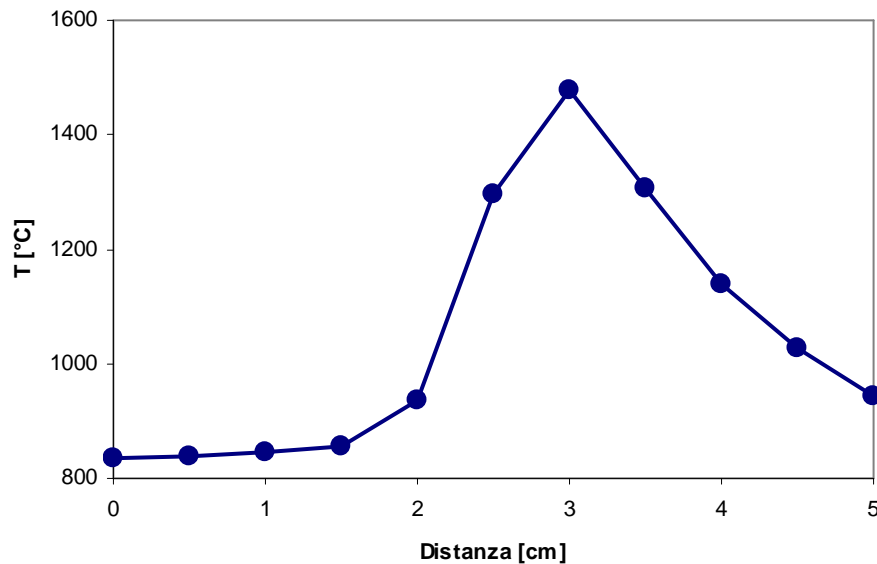
Le prime prove sono state eseguite alimentando metano dall'ugello localizzato sul fondo. Il valore del grado di ricircolo in camera è pari a 1,5 e la potenza termica del combustibile è pari a 0,24 kW. Questa situazione è tipica della fase di avviamento del bruciatore, in cui non si è ancora instaurato in camera un regime di combustione *mild*. Le emissioni di NO attestano su valori elevati, superiori alle 800 ppm, molto distanti dai limiti imposti dal regime *mild clean*. Nella **figura 3.14** sono riportati i profili termici in camera rilevati dalle tre termocoppie.



**Figura 3.14:** profili termici in camera di reazione rilevati dalle tre termocoppie in regime di fiamma ( $K_v=1,5$ ).

Si noti l'elevato gradiente termico presente in camera tra la termocoppia definita "di testa", che scorre verticalmente al centro del reattore, e le rimanenti termocoppie, che scorrono sempre verticalmente nel reattore spostate però di 14 mm dal centro. Non è stato però possibile superare una profondità di 130 mm con la termocoppia di testa, poiché è stata

raggiunta la temperatura limite operativa delle termocoppie di tipo N (1300°C). Per poter calcolare la temperatura massima in camera in prossimità della fiamma è stato necessario rilevare un profilo radiale delle temperature in camera di combustione mostrato nella **figura 3.15**, inserendo una termocoppia di tipo B dall'ingresso laterale dell'atomizzatore, posto ad una profondità di 230mm nel reattore.



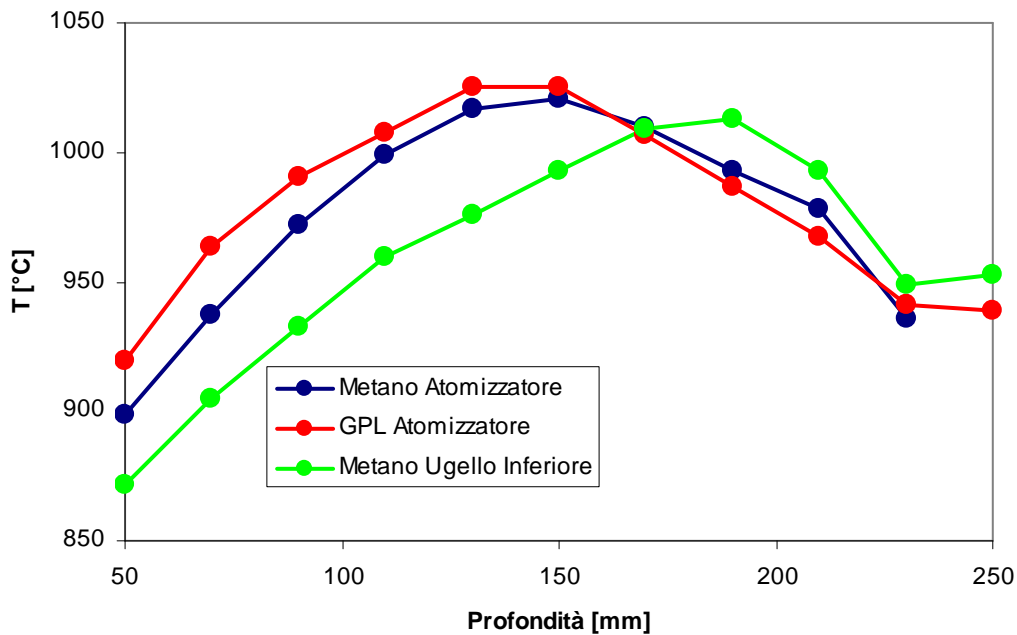
**Figura 3.15: profilo termico radiale all'interno della camera di reazione ad una profondità di 230mm dalla testa del reattore.**

Durante la prova la termocoppia di tipo B è stata spostata orizzontalmente per acquisire un valore di temperatura ogni 5 mm. Il profilo termico rilevato non assume un aspetto simmetrico in quanto, da distanze superiori a 25 mm dal punto di partenza, il corpo della termocoppia resta in contatto con la fiamma mentre la punta si sposta in regioni più fredde. La temperatura massima rilevata in prossimità del centro è di 1477°C, da confrontare con la temperatura di 872°C misurata alla profondità di 230 mm dalla termocoppia definita “di fondo”. Il gradino termico originato dalla presenza della fiamma è di poco superiore a 600°C ad una distanza intermedia nella camera di reazione, localizzata a 14 mm dal centro del reattore e a 11 mm dalla parete.

In seguito sono stati rilevati i profili termici all'interno della camera di reazione in condizioni mild usando come combustibile metano e GPL. Tutte le prove sono state eseguite ad un valore di Kv pari a 7, inviando in camera anche una portata di 2 NI/min di azoto dall'atomizzatore, in modo da poter confrontare le prove eseguite con combustibili



gassosi con quelle eseguite con combustibili liquidi. La potenza termica immessa in camera è pari a 0,3 kW. Il forno di preriscaldamento è stato impostato a una temperatura di 1050°C. Il metano è stato alimentato in camera sia dall'ugello localizzato nella parte inferiore del reattore, in modo da rappresentare le condizioni tipiche che si instaurano in camera prima di iniziare a cambiare il punto di immissione del combustibile, sia dall'atomizzatore. Il GPL è stato invece alimentato soltanto dall'atomizzatore. Il grafico illustrato nella **figura 3.16** riporta i profili termici dei tre casi appena descritti.

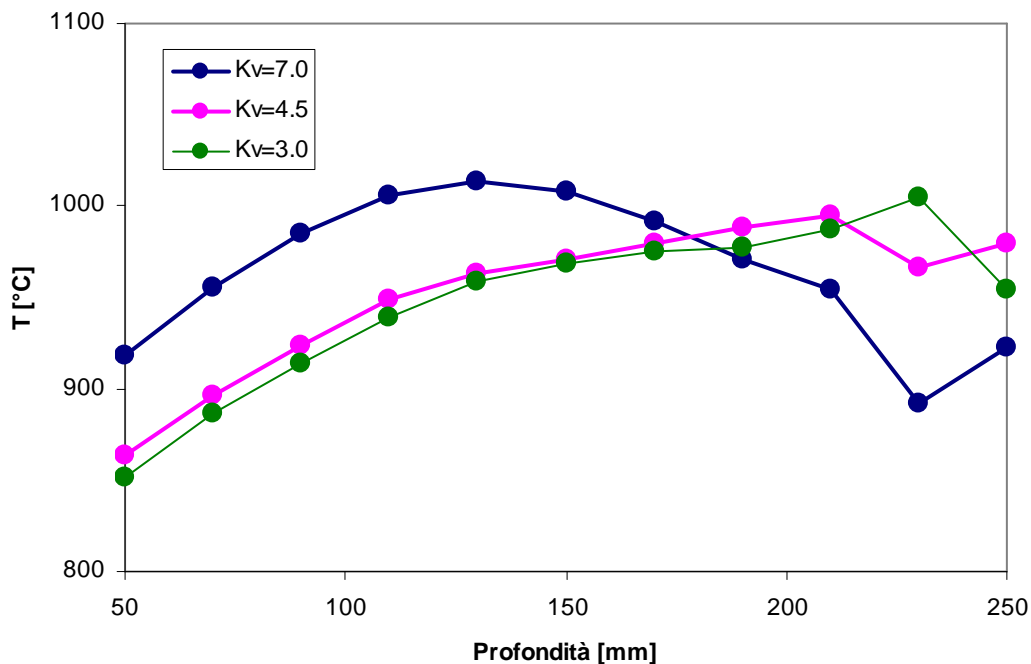


**Figura 3.16:** profili termici per combustibili gassosi per  $K_v=7$  e con una potenza termica immessa di 0,3kW.

Si noti che, cambiando il punto di alimentazione del combustibile in camera, la zona di reazione, identificata dal punto di massimo sul profilo di temperatura, si sposta verso la testa del reattore di circa 50 mm. Nel caso in cui il metano è alimentato dall'ugello inferiore, infatti, la zona di reazione è localizzata ad una profondità di 190 mm, nel caso invece in cui il metano è alimentato dall'atomizzatore la zona di reazione è localizzata ad una profondità di 140 mm. Dal grafico si può inoltre notare che passando ad alimentare il GPL il profilo termico non subisce grosse variazioni, mantenendo la zona di reazione localizzata alla stessa profondità.

### 3.3.3 Combustibili liquidi

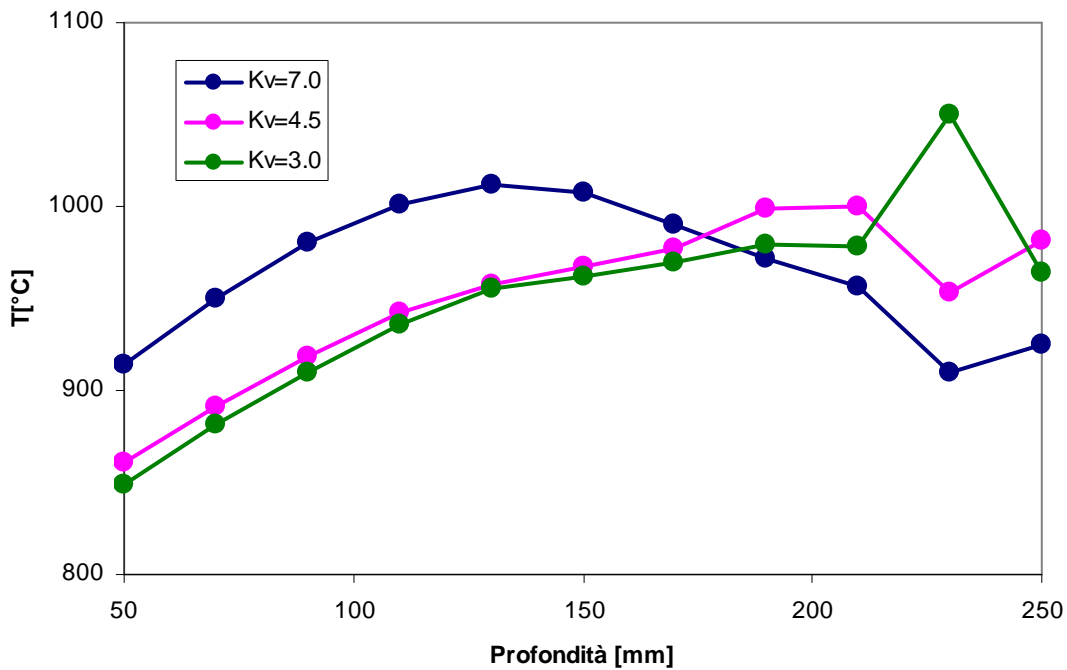
In questa serie di prove l'attenzione è stata rivolta alla misurazione dei profili termici di combustibili liquidi, usando inizialmente n-ottano e successivamente passando al combustibile liquido surrogato, descritto nel **paragrafo 3.2.1**, nella sua formulazione BASE, senza l'aggiunta di composti aromatici o azotati. Tutte le prove sono state eseguite ad un valore di  $K_v$  pari a 7, inviando in camera anche una portata di 2 NI/min di azoto dall'atomizzatore, necessaria per poter nebulizzare i combustibili liquidi utilizzati. La potenza termica immessa in camera è pari a 0,3 kW. Il forno di preriscaldamento è stato impostato a una temperatura di 1050°C. Per entrambi i combustibili utilizzati sono stati rilevati tre profili di temperatura a diversi valori di  $K_v$  (7 – 4,5 – 3). In questo modo è possibile vedere come evolve il sistema da condizioni che rendono il reattore approssimabile a un CSTR, per alti valori di  $K_v$ , fino a quelle tendenti a un flusso a pistone, a  $K_v$  bassi. Questo comporta un progressivo passaggio dalla modalità *mild* a condizioni intermedie tra la combustione senza fiamma e quella tradizionale.



**Figura 3.17:** profili termici per n-ottano a diversi valori del grado di ricircolo.

Nel grafico riportato in **figura 3.17** si possono osservare i profili termici ottenuti con n-ottano. Si noti che per un valore di  $K_v$  pari a 7 la zona di reazione appare estesa e caratterizzata da bassi gradienti termici, con il picco di temperatura localizzato ad una

profondità di 130 mm dalla testa del reattore, esattamente a 100 mm di distanza dalla posizione dell'atomizzatore, posto ad una profondità di 230 mm. Nei profili termici a Kv pari a 7 e 4,5 si può notare un minimo di temperatura alla profondità i cui è localizzato l'atomizzatore (230 mm), a causa dell'ingresso in camera della portata di azoto, non interessata da preriscaldamento, necessaria alla nebulizzazione dei combustibili liquidi. Abbassando gradualmente il valore di Kv fino ad un valore di tre si nota un progressivo abbassamento della zona di reazione: il massimo di temperatura si sposta a profondità maggiori fino a posizionarsi ad una profondità di 230 mm, che corrisponde alla posizione dell'atomizzatore. Si noti anche che al progressivo abbassamento di Kv i profili termici risultano mediamente sempre più freddi a causa della riduzione della frazione di comburente preriscaldato inviato in camera.



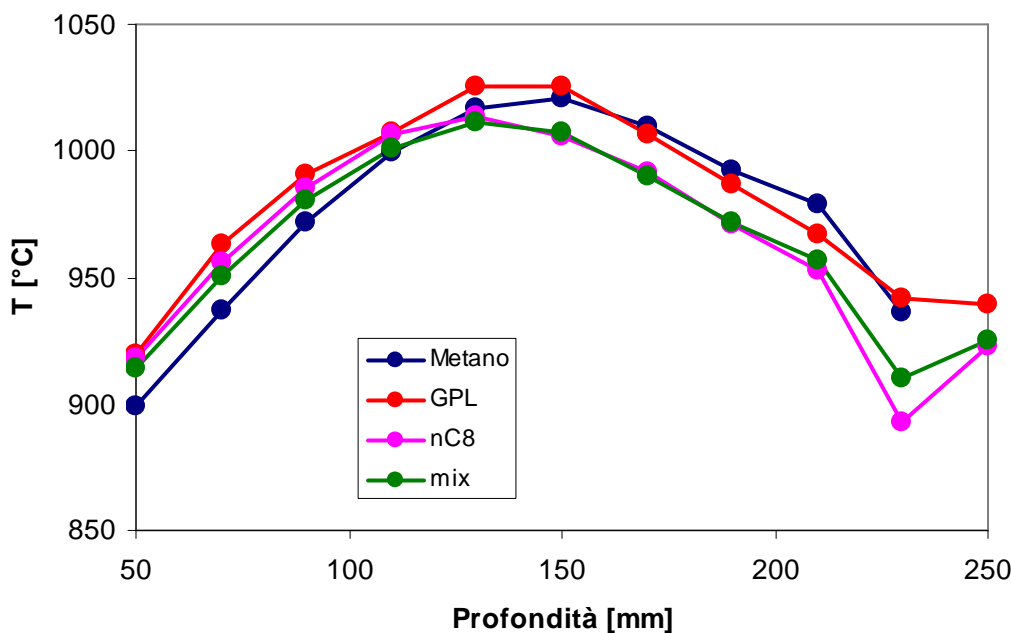
**Figura 3.18: profili termici per il combustibile surrogato a diversi valori del grado di ricircolo.**

Nel grafico riportato in **figura 3.18** si possono osservare i profili termici ottenuti con il combustibile liquido surrogato. I profili termici rilevati sono molto simili a quelli ottenuti con n-ottano e presentano lo stesso comportamento. La zona di reazione, identificata dal massimo di temperatura è sempre localizzata ad una profondità di 130 mm dalla testa del reattore per un valore di Kv pari a 7. Riducendo progressivamente il valore del grado di ricircolo i profili termici risultano mediamente sempre più freddi e la zona di reazione tende a spostarsi sempre più in profondità, fino a posizionarsi, nel caso di Kv pari a 3, alla

profondità di 230 mm in cui è posizionato l'atomizzatore. La zona di reazione a valori di Kv uguali a 4,5 e 3 risulta però più calda rispetto al caso di n-ottano puro. Questo è probabilmente dovuto alle caratteristiche del combustibile liquido surrogato: il suo peso molecolare maggiore rispetto a quello del n-ottano è causa di una viscosità maggiore che peggiora la qualità dello spray in termini di dimensioni delle gocce e causa una diminuzione dell'efficienza di contattamento tra la fase combustibile misurata e la fase comburente gassosa.

### 3.3.4 Confronto finale

Nel grafico illustrato in **figura 3.19** sono riportati tutti i profili termici ottenuti con i vari combustibili utilizzati a valori di Kv pari a 7.



**Figura 3.19: confronto tra i profili termici ottenuti a Kv=7 per tutti i combustibili utilizzati.**

Si noti come i profili termici ottenuti con metano e GPL siano molto simili a quelli ottenuti con i combustibili liquidi nebulizzati. Le principali differenze visibili dal grafico sono la massima temperatura raggiunta dai profili termici dei combustibili liquidi e la profondità in camera in cui si instaura la zona di reazione. I profili di temperatura dei combustibili liquidi, infatti, raggiungono una temperatura massima inferiore di circa venti gradi rispetto a quella ottenuta con metano e GPL. La zona di reazione per i combustibili liquidi, invece,

appare ad una profondità minore (130 mm dalla testa del reattore) rispetto alla profondità in cui appare la zona di reazione per metano e GPL (150 mm dalla testa del reattore).

In conclusione, se nella camera di combustione è presente un elevato grado di ricircolo, tale da garantire la condizioni di combustione mild, il profilo termico è indipendente dal tipo di combustibile utilizzato.

## Conclusioni

Nonostante il crescente interesse rivolto allo studio e alla ricerca di fonti alternative o rinnovabili, attualmente la maggior parte dell'energia utilizzata dall'uomo deriva dai combustibili fossili. Un significativo impatto ambientale è da ricondursi all'utilizzo di combustibili fossili, in forma liquida, derivanti dal petrolio. Basti pensare che la maggiore parte della produzione di energia elettrica in Italia proviene dalla combustione di oli minerali pesanti, per non parlare poi dell'uso del gasolio e di frazioni più leggere come le nafta e il kerosene utilizzati nell'ambito dei trasporti e come combustibili da riscaldamento. Questo lavoro di tesi è nato dalla necessità, ancora una volta, di trovare una soluzione che permetta di coniugare alte efficienze di combustione e basse emissioni inquinanti, in processi che utilizzano combustibili in forma liquida.

Lo scopo di questo lavoro, in particolare, è stato quello di svolgere un'indagine sperimentale, impiegando un bruciatore *mild* in scala di laboratorio, riguardo l'applicabilità, e le condizioni operative necessarie, per la combustione senza fiamma di combustibili liquidi. Rispetto alla combustione *mild* di combustibili gassosi, la combustione senza fiamma di idrocarburi liquidi si inquadra in un ambito di ricerca nuovo e per il quale sono disponibili pochissime informazioni in letteratura.

Le sperimentazioni condotte durante questo lavoro di tesi hanno permesso di comprendere meglio le condizioni presenti all'interno della camera di reazione durante la transizione tra l'alimentazione del combustibile dall'ugello inferiore e l'alimentazione dall'atomizzatore: il rilevamento dei profili di temperatura ha permesso di localizzare la zona di reazione all'interno della camera per ogni modalità di immissione di combustibile.

L'aggiunta di benzene ad un combustibile liquido surrogato ha permesso di ipotizzare un suo maggior contributo nel meccanismo di *prompt NO<sub>x</sub>* rispetto ad altri composti aromatici come lo xilene: a fronte infatti di emissioni praticamente identiche di ossidi di azoto le temperature raggiunte in camera dalla miscela contenente benzene si sono attestate a valori inferiori.

L'aggiunta di anilina e piridina allo stesso combustibile liquido surrogato ha permesso di valutare l'effetto dei composti azotati nel meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*. Si è visto che un aumento nel tenore di azotati nel combustibile corrisponde quasi proporzionalmente ad un aumento nelle emissioni di ossidi di azoto. La posizione dell'atomo di azoto nella molecola non influenza la produzione di ossidi di azoto, che in ogni caso si mantiene leggermente inferiore alla massima quantità che è possibile produrre secondo calcoli stechiometrici. La tecnologia mild non si è rivelata, nelle condizioni investigate, particolarmente efficace per la riduzione degli ossidi di azoto originati secondo il meccanismo *fuel NO<sub>x</sub>*, tuttavia le prove eseguite hanno dimostrato che con un tenore di azotati pari allo 0,1% è possibile operare entro i limiti del regime *mild clean* fino ad un valore di Kv pari a 3.

Nell'ultima parte di questo lavoro di tesi la caratterizzazione dei profili termici ha dimostrato che, a parità di grado di ricircolo e modalità di immissione del combustibile in camera, le temperature all'interno alla camera sono molto simili indipendentemente dalla natura e dalla composizione del combustibile utilizzato.

## Bibliografia

- [1] Wüning J. A., Wüning J. G., *Flameless Oxidation to Reduce Thermal NO Formation*, Progress in Energy and Combustion Science, 23, 81-94 (1997).
- [2] Cavaliere A., De Joannon M., *Mild Combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 30, 329-366 (2004).
- [3] De Joannon M., Langella G., Beretta F., Cavaliere A., Noviello C., *Mild Combustion: Process features and technological constrains*, Combust. Sci. and Technol., 153, 33-50 (2000).
- [4] Effuggi A., Rabaioli M., *Combustione senza fiamma: Realizzazione ed analisi di un bruciatore di laboratorio*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2000-2001.
- [5] Cavigiolo A., Galbiati M., *Combustione senza fiamma per la riduzione degli NOx termici e da combustibile*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2001-2002.
- [6] Corradi C., Sommariva S., *Sostenibilità della combustione flameless di combustibili contenenti idrogeno*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2005-2006.
- [7] Derudi M., Villani A., Rota R., *Sustainability of mild combustion of hydrogencontaining hybrid fuels*, Proc. Combust. Inst., 31, 3393-3400 (2007).
- [8] Scotti G., *Combustione senza fiamma di combustibili ibridi – il caso di miscele metanoidrogeno*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2004-2005.
- [9] Milani A., Saponaro A., *Tecnologie di Combustione senza Fiamma*, La termotecnica, Gennaio/Febbraio, 87-94 (2000).
- [10] Weinberg F. J., *Combustion temperature: the future?*, Nature, 233, 5317 (1971).
- [11] Sato J., *Combustion in High Temperature Air*, AS.PA.C.C., 286-289 (1997).
- [12] Flamme M., Kremer H., *NOx output from industrial burners using preheated air and NOx control techniques*, Gaswärme International, 40, 502-506 (1991).
- [13] Warnatz J., Mass U., Dibble R. W., *Combustion*, Springer Verlag, 219-221 (1996).
- [14] Westenberg A. A., *Kinetics of NO and CO in Lean, Premixed Hydrocarbon-Air Flames*, Combustion Science and Technology, 4, 59 (1971).



- [15] De Soete G., *Overall Reaction Rates of NO and N<sub>2</sub> Formation from Fuel Nitrogen*, 15th Intern. Symposium on Combustion, The Combustion Institute (1974).
- [16] Mastorakos E., Taylor A. M., Whitelaw J. H., *Turbulent Counterflow Flames with Reactants Diluted by Hot Products*, Joint Meeting of the British and German Sections, The Combustion Institute, Cambridge (1993).
- [17] Feikema D., Chen R. H., Driscoll J. F., *Combustion and Flame*, 80, 135-195 (1990).
- [18] Zabetakis M. G., *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours*, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 627 (1965).
- [19] Poinso T., Veynante D., *Theoretical and Numerical Combustion*, Edwards, Philadelphia (2001).
- [20] Cavigiolo A., Galbiati M. A., Effuggi A., Gelosa D. and Rota R., *Mild combustion in a laboratory – scale apparatus*, *Combustion Sci. and Technol.*, 175, 1347 – 1367 (2003).
- [21] Wüning J.G., FLOX<sup>2</sup> - *Flameless Oxidation*, Thermprocesses Symposium, VDMA, Düsseldorf (2003).
- [22] Plessing T., Peters N., Wüning J. G., *Laser Optical Investigation of Highly Preheated Combustion with Strong Exhaust Gas Recirculation*, 27th Inter. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 3197-3204 (1998).
- [23] Özdemir B. I., Peters N., *Characteristics of the Reactions Zone in a Combustor Operating at Mild Combustion*, *Experiments in Fluids*, 30, 683-695 (2001).
- [24] Capria A., De Cesaris A. L., Dubini M., Giugliano M., *Controllo delle Emissioni in Atmosfera da Impianti Industriali*, Istituto per l' Ambiente (1992).
- [25] De Joannon M., Cavaliere A., Donnarumma R. and Ragucci R., *Dependence of autoignition delay on oxygen concentration in mild combustion of high molecular weight paraffin*, *Proc. Combust. Inst.*, 29, 1139-1146 (2002).
- [26] Derudi M., Rota R., *Experimental study of the mild combustion of liquid hydrocarbons*, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33, 3325–3332 (2011)
- [27] Weber R., Smart J.P., Kamp W., *On the (MILD) combustion of gaseous, liquid, and solid fuels in high temperature preheated air*, *Proc. Combust. Inst.*, 30, 2623 -2629 (2005).
- [28] Clayton T. Crowe, *Multiphase Flow Handbook*, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2006).
- [29] Allocca L., Belardini P., Bertoli C., Corcione F. and De Angelis F., *Experimental and Numerical Analysis of a Diesel Spray*, SAE Paper 920576 (1992).

- [30] Wiezerba A., Takayama K., *Experimental Investigation of Aerodynamic Breakup of Liquid Drops*, AIAA J., 26, 1329-1335 (1988).
- [31] Brodkey R., *The Phenomena Of Fluid Motions*, Brodkey Publishing (2004).
- [32] Mettifogo P., *Combustione flameless di combustibili gassosi e liquidi*, Politecnico di Milano, tesi di laurea A.A. 2005-2006.
- [33] Farrell J.T., Cernansky N.P., Dryer F.L., Friend D.G., Hergart C.A., Law C.K., et al., *Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper 2007-01-0201 (2007).
- [34] Pitz W.J., Cernansky N.P., Dryer F.L., Egolfopoulos F., Farrell J.T., Friend D.G., et al., *Development of an experimental database and kinetic models for surrogate gasoline fuels*, SAE 200 Trans J Passenger Cars e Mech Syst, SAE Paper 2007-01-0175 (2007).
- [35] Colket M., Edwards J.T., Williams S., Cernansky N.P., Miller D.L., Egolfopoulos F.N. et al., *Development of an experimental database and kinetic models for surrogate jet fuels*, 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, paper no. AIAA 2007-0770 (2007).
- [36] Puduppakkam K.V., Liang L., Naik C.V., Meeks E., Bunting B.G., *Combustion and emissions modeling of a gasoline HCCI engine using model fuels*, Society of Automotive Engineers, SAE 2009-01-0669 (2009).
- [37] Xu H., Yang Z., Chaos M., Dryer F.L., *Surrogate jet fuel mixture formulation and development of experimental databases*, JANNAF 42nd Combustion Subcommittee, Boston, MA (2008).
- [38] Ra Y., Reitz R.D., *A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays*. Int J Multiphase Flow, 35, 101-117 (2009).
- [39] Zhang H.R., Eddings E.G., Sarofim A.F., Mayne C.L., Yang Z., Pugmire R.J., *Use of functional group analysis for the selection of surrogates for jet fuels*, San Diego, CA, US Combustion Meeting (2007).
- [40] Colket M., Edwards T., Williams S., Cernansky N.P., Miller D.L., Egolfopoulos F.N., et al., *Identification of target validation data for development of surrogate jet fuels*, 46<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, paper no. AIAA-2008-0972 (2008).
- [41] Olson D.B., Pickens J.C., Gill R.J.. *The effects of molecular structure on soot formation II. diffusion flames.*, Combust Flame, 62, 43-60 (1985).

- [42] Yang Y., Boehman A.L., Santoro R.J., *A study of jet fuel sooting tendency using the threshold sooting index (TSI) model.*, Combust Flame, 149, 191-205 (2007).
- [43] McEnally C.S., Pfefferle L.D., Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways, Combust Flame, 148, 210-222 (2007).
- [44] Viganò S., Combustione mild di combustibili liquidi surrogati, Politecnico di Milano, tesi di laurea 2008-2009.

## Appendice A

### Definizione del grado di ricircolo $K_V$

La diluizione dell'ossigeno in camera di reazione è ottenuta tramite il ricircolo di una certa quantità di gas esausti a monte della zona di combustione.

Il rapporto di ricircolo  $K_V$  è il parametro funzionale impiegato per descrivere il grado di diluizione dell'ossigeno nel sistema reagente perché direttamente correlato a due parametri principali del processo di combustione: la portata di reagenti alimentati e la fluidodinamica del sistema. Esso può essere definito, come visto in precedenza (cfr. **paragrafo 1.4**), attraverso la relazione proposta da Wüning e Wüning (1997) [1]:

$$K_V = \frac{M_e}{M_a + M_f} \quad (\text{A.1})$$

dove:

- $K_V$  rappresenta il grado di ricircolo;
- $M_e$  è la portata di gas esausti riciccolati al sistema;
- $M_a$  corrisponde alla portata di aria di combustione;
- $M_f$  è la portata di combustibile.

Nel caso di un bruciatore reale, il ricircolo dei gas combusti può essere effettuato esternamente alla camera di combustione (ricircolo esterno), attraverso un sistema di pompaggio dei gas. La quantità di gas riciccolata e la portata dei reagenti alimentata al bruciatore sono quindi note, e il calcolo del fattore  $K_V$  è facilmente ottenibile.

Nel caso del reattore di laboratorio, invece, la ricircolazione dei gas esausti avviene internamente alla camera di combustione (ricircolo interno), ed in modo spontaneo, mediante richiamo aerodinamico, ad opera del getto ad alta velocità che si genera dall'ugello. In questo caso l'entità del termine  $M_e$  non è quindi nota a priori.

L'effetto di un'ulteriore diluizione per ricircolo esterno dei gas combusti inerti, che avviene nella camera di combustione di un bruciatore reale, può essere simulato nel bruciatore di laboratorio attraverso l'eventuale aggiunta di azoto all'aria di combustione.

Allo scopo di stimare l'effettiva diluizione interna generata dal richiamo aerodinamico, è stata sviluppata, in precedenti lavori di tesi [4], una simulazione atta a descrivere la fluidodinamica all'interno del bruciatore di laboratorio: ciò ha consentito, in condizioni di combustione *mild*, di ricavare una relazione funzionale fra le portate di gas combusti riciccolate e le portate di gas introdotte nel reattore.

Tale relazione, riportata di seguito, tiene conto sia della presenza del ricircolo interno, sia della possibile presenza di un ricircolo esterno e di un flusso di aria secondaria:

$$K_V = \frac{R - \frac{M_{a2}}{M_{a1}}}{1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}} + \frac{\left(\frac{M_i}{M_{a1}}\right) * (1 + R)}{\left(1 + \frac{M_f}{M_{a1}}\right) * \left(1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}\right)} \quad (A.2)$$

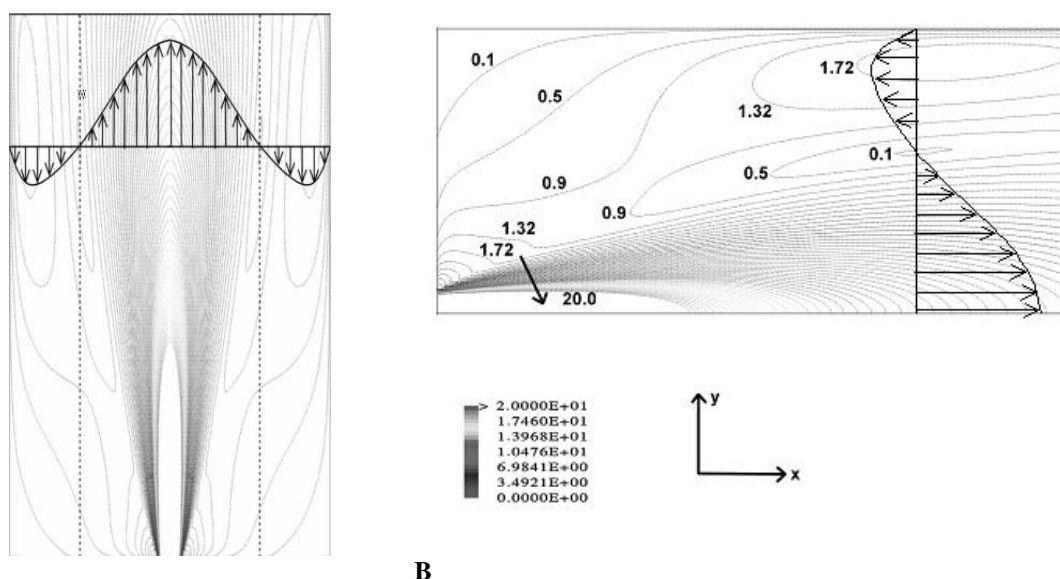
dove:

- $M_{a1}$  è la portata di aria primaria;
- $M_{a2}$  è la portata di aria secondaria;
- $M_f$  è la portata di combustibile;
- $M_i$  è la portata di inerte (azoto) alimentata;
- $R$  rappresenta il massimo fattore di ricircolo dei gas imposto dal getto che, come spiegato in seguito, può essere assunto pari a 5.

Attraverso l'uso di un codice di calcolo commerciale CFD è stata simulata l'evoluzione di un getto confinato isoterma non reagente, uscente da un capillare con diametro interno di 3 mm in una camera cilindrica. L'ipotesi semplificativa di getto isoterma non è considerata limitante in quanto le condizioni *mild* sono caratterizzate da condizioni prossime all'isotermicità, mentre l'ipotesi di miscela non reagente è limitativa ma "necessaria" dato l'eccessivo carico computazionale di una simulazione dettagliata sia a livello cinetico quanto fluidodinamico. La camera di combustione ( $D = 50$  mm;  $L = 350$  mm) è stata simulata attraverso un reticolo bidimensionale, discretizzando il dominio interno con un insieme di 5625 celle ed utilizzando il modello di turbolenza k-ε. E' stata inoltre assunta la presenza di simmetria assiale, assegnando condizioni al contorno di gradiente nullo per l'asse di simmetria della camera tubolare per tutte le componenti della velocità.

Sulla sezione d'ingresso è stata fissata la velocità, su quella di uscita la portata, mentre per tutte le pareti solide sono state imposte le condizioni standard (non scivolamento e funzioni di parete).

La temperatura del sistema è stata fissata costante e pari a 800°C. La **figura A.1** illustra il campo di velocità calcolato in una tipica condizione: si può osservare la presenza di una zona di ricircolazione interna in prossimità della parete causata dal flusso del getto. I numeri si riferiscono a curve isovelocità, mentre i vettori esemplificano il campo di moto su una sezione radiale.

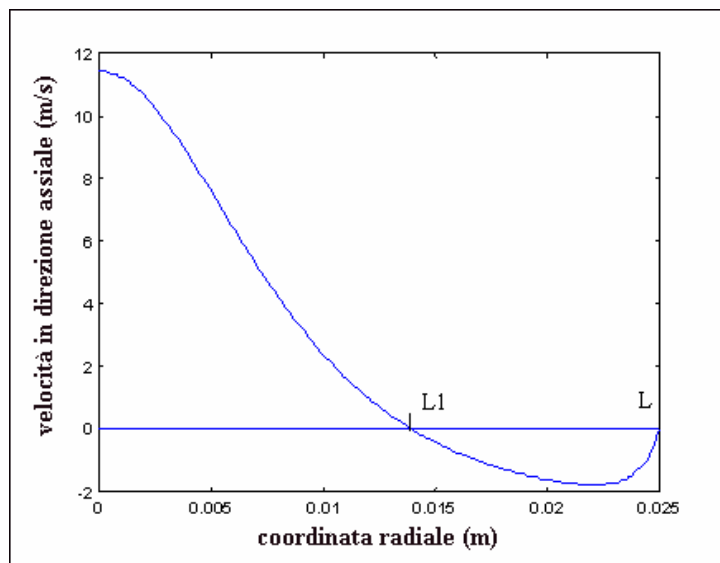


**A** **B**  
**Figura A.1: A) profilo di velocità e linee di flusso del getto turbolento confinato nel reattore a ridosso dell'ugello del bruciatore. B) sezione della camera compresa tra l'asse centrale e la parete della camera di combustione.**

La portata ricircolata in una generica sezione distante 'x' dall'ugello può essere calcolata come:

$$Q(x) = 2\pi \int_{L1}^L u_x(x, y) y dy \quad (A.3)$$

essendo  $u_x(x, y)$  la componente assiale della velocità e  $L1$  la coordinata radiale in cui  $u_x$  si annulla (si veda la **figura A.2**). In questo modo la velocità assiale  $u_x$  risulta negativa fra  $L1$  e  $L$ , e quindi  $Q(x)$  rappresenta la portata del flusso retrogrado. La portata ricircolata è pari al valore massimo ( $Q_{max}$ ) assunto dalla funzione  $Q(x)$ .



**Figura A.2:** profilo di velocità assiale per una distanza pari a 0,04 m dall’uscita dell’ugello ed una velocità di ingresso del getto pari a 20 m/s.

Il fattore di ricircolo R è stato quindi definito come:

$$R = Q_{\max} / Q_{in} \tag{A.4}$$

dove  $Q_{in}$  è la portata d’ingresso.

La **tabella A.1** contiene alcuni valori della portata ricircolata e del fattore di ricircolo R calcolati a differenti velocità d’ingresso.

Velocità d’ingresso (m/s)	$Q_{in} \cdot 10^{-4}$ (m <sup>3</sup> /s)	$Q_{\max} \cdot 10^{-4}$ (m <sup>3</sup> /s)	R
20	1,53	6,94	4,5
30	2,3	11,37	4,9
45	3,44	17,34	5,0

**Tabella A.1:** valori del fattore di ricircolo per diverse velocità di ingresso.

Come si può notare il rapporto di ricircolo aerodinamico R presenta un valore all’incirca costante al variare della portata entrante, e quindi della velocità del getto, attestandosi su valori di circa 5. Questo giustifica l’adozione del valore  $R = 5$  per il calcolo del fattore  $K_v$  nella relazione **A.1**.

In **Figura A.3** è invece riportato l’andamento del rapporto R in funzione della distanza dalla testa dell’ugello del bruciatore per differenti velocità di ingresso della miscela reagente. Si può notare che al variare della velocità del getto non corrisponde un aumento del valore di R. Il massimo del rapporto R viene raggiunto ad una distanza di circa 5-6 cm dalla testa dell’ugello per tutto l’intervallo di velocità indagato, che è rappresentativo delle

condizioni di prova sperimentali. È quindi possibile affermare che il rapporto di ricircolo aerodinamico è una costante legata alla configurazione geometrica del bruciatore.

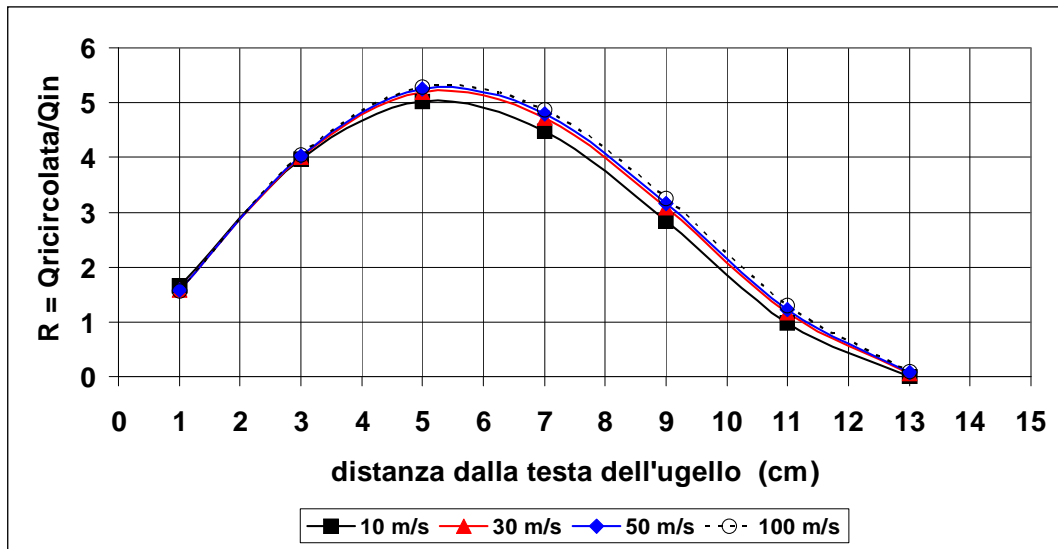


Figura A.3: andamento del rapporto di ricircolo aerodinamico in funzione della distanza dalla testa dell'ugello e per differenti velocità del getto.

L'uso dei risultati riguardanti la simulazione della fluidodinamica della camera di reazione ha permesso di risolvere il problema della stima di  $M_e$  esprimendo la concentrazione dell'ossigeno in camera, in fase di combustione tradizionale, come:

$$O_2 \% = \left[ \frac{0,2095 * (M_{a1} + M_{a2})}{(M_{a1} + M_f) * (1 + R)} \right] * 100 \quad (A.5)$$

e in fase di combustione senza fiamma, come:

$$O_2 \% = \left[ \frac{0,2095 * M_{a1}}{(M_{a1} + M_f + M_i) * (1 + R)} \right] * 100 \quad (A.6)$$

E' possibile ora legare il grado di ricircolo dei gas combusti alla percentuale di ossigeno presente in camera di reazione:

$$O_2 \% = \frac{(M_{a1} + M_{a2}) * 0,2095}{(M_{a1} + M_{a2} + M_f + M_i + M_e)} * 100 \quad (A.7)$$

da cui è possibile ricavare  $M_e$  ed introdurlo nell'espressione che consente di ricavare  $K_V$ .



## Appendice B

### Formule correttive per le concentrazioni di NO e CO

A causa dell'aggiunta di azoto all'aria di combustione per simulare l'effetto di diluizione per ricircolo esterno dei gas combusti, la concentrazione delle specie nei gas in uscita dal reattore risulta inferiore alla reale concentrazione che si avrebbe nel caso in cui tale flusso ausiliario fosse assente. Questo a causa dell'effetto di diluizione indotto dall'azoto stesso. Al fine di poter disporre di valori di concentrazione che siano indipendenti dalla diluizione dovuta all'azoto, sono state introdotte formule correttive per le specie CO ed NO. I valori di concentrazione di tali specie riportati in questo lavoro di tesi, fanno pertanto riferimento a valori stimati attraverso tali formule, di seguito riportate.

(B.1)

$$NO_{stimati} = NO_{letti} * \left[ \frac{\frac{\dot{Q}_{CO_2}^{TH,out}}{TH,out} + \frac{\dot{Q}_{O_2}^{TH,out}}{TH,out} + \dot{Q}_{N_2} + \dot{Q}_{N_2\ spray} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 1^\circ} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 2^\circ}}{(\dot{Q}_{CO_2} + \dot{Q}_{O_2} + \dot{Q}_{N_2} + \dot{Q}_{N_2\ spray} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 1^\circ} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 2^\circ}) - \dot{Q}_{N_2} - \dot{Q}_{N_2\ spray}} \right]$$

(B.2)

$$CO_{stimati} = CO_{letti} * \left[ \frac{\frac{\dot{Q}_{CO_2}^{TH,out}}{TH,out} + \frac{\dot{Q}_{O_2}^{TH,out}}{TH,out} + \dot{Q}_{N_2} + \dot{Q}_{N_2\ spray} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 1^\circ} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 2^\circ}}{(\dot{Q}_{CO_2} + \dot{Q}_{O_2} + \dot{Q}_{N_2} + \dot{Q}_{N_2\ spray} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 1^\circ} + \dot{Q}_{N_2\ aria\ 2^\circ}) - \dot{Q}_{N_2} - \dot{Q}_{N_2\ spray}} \right]$$

dove:

$NO_{letti}$  e  $CO_{letti}$  sono rispettivamente i valori di concentrazione (ppm) delle specie NO e CO direttamente letti sul display dello strumento di analisi dei gas in uscita dal reattore;

$\dot{Q}_{CO_2}^{TH,out}$  e  $\dot{Q}_{O_2}^{TH,out}$  sono rispettivamente le portate di CO<sub>2</sub> e di O<sub>2</sub> (Nml/min) teoriche, nei fumi di combustione, stimate su base stechiometrica, e tenendo conto dei contributi relativi al combustibile liquido e gassoso.

$\dot{Q}_{N_2}$ ,  $\dot{Q}_{N_2\ spray}$ ,  $\dot{Q}_{N_2\ aria\ 1^\circ}$  e  $\dot{Q}_{N_2\ aria\ 2^\circ}$  sono rispettivamente le portate (Nml/min) di: azoto aggiunto all'aria di combustione per simulare il ricircolo esterno, azoto necessario al funzionamento dell'atomizzatore, azoto entrante con il flusso di aria primaria ed azoto entrante con l'aria secondaria.

## **Ringraziamenti**

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto al professore Marco Derudi per avermi permesso di svolgere questo lavoro di tesi e per avermi seguito con pazienza e disponibilità durante le ore passate in laboratorio e durante la stesura della tesi.

Un ringraziamento particolare va poi ai miei compagni di laboratorio che mi hanno affiancato durante il mio lavoro: Alessandro, Michele, Marta e Jacopo.

Infine un ringraziamento va alla mia famiglia per essermi stata vicina in ogni decisione importante e avermi permesso di concentrarmi unicamente al raggiungimento di questo importante traguardo.