

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"

Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica



**Simulazione CFD di un processo di combustione di n-eptano
in regime MILD con l'utilizzo di schemi cinetici dettagliati**

Relatore: Prof. Alessio FRASSOLDATI

Correlatore: Prof. Marco DERUDI

Candidato: Matteo MARCHINI Matr. n° 787473

Anno Accademico 2014 – 2015

Indice

Indice delle figure	v
Indice delle tabelle	ix
Abstract	I
Capitolo 1 – Stato dell’arte	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Inquinanti principali di un processo di combustione	2
1.2.1 Ossidi di carbonio (CO e CO ₂)	2
1.2.2 Ossidi di zolfo (SO _x)	2
1.2.3 Ossidi di azoto (NO _x)	3
1.3 Meccanismi di formazione degli NO _x	4
1.4 Tecniche di abbattimento degli ossidi di azoto	6
1.5 Principi della combustione flameless	8
1.6 Sistemi per il recupero termico	12
1.6.1 Sistemi recuperativi	12
1.6.2 Sistemi rigenerativi	13
1.7 Combustibili gassosi	17
1.8 Combustibili liquidi	19
1.9 Atomizzazione	24
1.9.1 Break-up primario	25
1.9.2 Break-up secondario	27
1.9.3 Dispositivi di atomizzazione	29

Capitolo 2 – Modellazione matematica	33
2.1 Introduzione	33
2.2 Computational Fluid Dynamic (CFD)	34
2.2.1 Soluzione numerica	35
2.2.2 Criteri di validità dei risultati	36
2.3 Modello fluidodinamico	37
2.3.1 Equazioni di Navier-Stokes	37
2.3.2 Caratterizzazione della turbolenza	38
2.3.3 Mediazione delle equazioni indefinite di bilancio	40
2.4 Modelli di turbolenza	41
2.4.1 Modelli diretti	41
2.4.2 Modelli di diffusione per gradiente	41
2.4.3 Modello k- ϵ	42
2.4.4 Modello k- ω	43
2.4.5 Modello Transition SST	46
2.5 Modelli d'interazione cinetica-turbolenza	48
2.5.1 Modello Eddy-Dissipation (ED)	51
2.5.2 Modello Eddy-Dissipation/Finite Rate (ED/FR)	51
2.5.3 Modello Eddy-Dissipation-Concept (EDC)	53
2.6 Schema cinetico	57
2.6.1 Tecnica di Lumping	59
2.6.2 Reacting Flux Analysis (RFA)	60
2.7 Modelli d'irraggiamento	62
2.7.1 Radiative Transfer Equation (RTE)	63
2.7.2 Modello Discrete Ordinates (DO)	64

2.8 Modellazione della fase dispersa	67
2.9 Modello di evaporazione	68
Capitolo 3 – Equipaggiamento sperimentale	71
3.1 Schema generale	71
3.2 Bruciatore	71
3.3 Immissione dei combustibili liquidi	74
3.3.1 Transizione da combustibili gassosi a combustibili liquidi	76
3.4 Definizione del grado di ricircolazione K_v	78
3.5 Mappa di funzionamento	79
Capitolo 4 – Griglia di calcolo	81
4.1 Realizzazione della mesh di calcolo	81
4.2 Condizioni al contorno	84
4.3 Convalida della griglia	84
4.3.1 Simulazioni a freddo	85
4.3.2 Simulazioni one-step	93
4.4 Scelta della mesh	98
Capitolo 5 – Risultati e discussione	99
5.1 Prove sperimentali	99
5.2 Convalida dello schema cinetico	100
5.3 Set-up dei parametri del modello EDC	103
5.3.1 Ottimizzazione della costante C_τ	103
5.3.2 Ottimizzazione della costante C_γ	104

5.4 Modelli per il coefficiente d'assorbimento	106
5.5 Verifica del modello	108
5.6 Influenza dello scambio termico con la parete	113
5.6.1 Effetto dell'emissività	113
5.6.2 Effetto della temperatura di parete	114
5.7 Modelli PDF (Probability Density Function)	115
5.8 Confronto tra modelli di turbolenza	117
5.9 Modellazione non stazionaria	121
Conclusioni	124
Bibliografia	127
Appendice	A-1
Ringraziamenti	

Indice delle figure

Figura 1.1:	limiti di infiammabilità metano-aria [7].	8
Figura 1.2:	limiti di stabilità delle diverse modalità di combustione [1].	9
Figura 1.3:	limiti stabilità $\Delta T/T_{in}$ per una miscela $CH_4/O_2/N_2$ con frazione molare 0.1/0.05/0.85 [2].	10
Figura 1.4:	processo ideale di combustione mild [1].	11
Figura 1.5:	bruciatore ad alta velocità operante in regime <i>flame</i> e <i>flameless</i> [1].	11
Figura 1.6:	bruciatore recuperativo con differenti geometrie di tubi radianti.	13
Figura 1.7:	schema di un bruciatore rigenerativo [4].	13
Figura 1.8:	profili di temperatura nel rigeneratore [3].	14
Figura 1.9:	evoluzione della fornace durante la transizione <i>flame/flameless</i> [10].	15
Figura 1.10:	differenti configurazioni dei bruciatori [10].	16
Figura 1.11:	uniformità di temperatura nella fornace [10].	16
Figura 1.12:	limiti della combustione mild per CH_4 e COG [9].	17
Figura 1.13:	emissioni di ossidi di azoto [11].	20
Figura 1.14:	emissioni di NO_x e CO per combustione mild di n-ottano [12].	21
Figura 1.15:	regione mild per il n-ottano. I simboli vuoti rappresentano casi all'interno della regione mild, mentre i quadrati e i triangoli pieni rappresentano casi fuori dai limiti di NO_x e CO, rispettivamente [12].	22
Figura 1.16:	schema di un combustore a 2 stadi [13].	23
Figura 1.17:	transizione tra combustione tradizionale e combustione mild per differenti configurazioni, (a-c) D45 e (b-d) D30 [13].	24
Figura 1.18:	diversi regimi di break-up primario in funzione dei numeri di Ohnesorge e di Reynolds [27].	26
Figura 1.19:	meccanismi di break-up secondario.	28
Figura 1.20:	numero di Ohnesorge in funzione del diametro delle gocce per diverse sostanze [27].	29
Figura 1.21:	pressure atomizers.	30
Figura 1.22:	twin-fluid atomizers.	31

Figura 1.23:	<i>rotary atomizer</i> .	32
Figura 2.1:	fluttuazioni turbolente attorno al valore medio [17].	39
Figura 2.2:	influenza tra turbolenza e reazioni chimiche.	48
Figura 2.3:	distribuzione della temperatura e del numero di Damköhler per differenti sezioni di ingresso: a) 339 mm ² ; b) 88 mm ² ; c) 46 mm ² [18].	50
Figura 2.4:	distribuzione di temperatura in un bruciatore operante in regime <i>mild</i> , per differenti condizioni: a) ED/FR con cinetica 1-step; b) EDC con cinetica 1-step; c) EDC con schema KEE-58; d) EDC con schema DRM-19; e) EDC con schema GRI-30 [25].	52
Figura 2.5:	rappresentazione schematica di un vortice di <i>fine structures</i> [20].	53
Figura 2.6:	modello di trasferimento dell'energia attraverso le diverse scale turbolente [20].	54
Figura 2.7:	rappresentazione di una <i>fine structure</i> come reattore omogeneo.	56
Figura 2.8:	meccanismo di ossidazione del n-eptano a bassa e alta T: reazioni primarie di propagazione [22].	58
Figura 2.9:	confronto del numero di specie e reazioni per alcuni schemi cinetici dettagliati [23].	59
Figura 2.10:	sistema di coordinate angolari.	65
Figura 2.11:	faccia senza proiezioni di angoli di controllo.	65
Figura 2.12:	faccia con proiezione di angolo di controllo in 3D.	66
Figura 2.13:	pixelizzazione dell'angolo di controllo.	66
Figura 3.1:	schema dell'impianto di laboratorio.	71
Figura 3.2:	bruciatore mild di laboratorio.	72
Figura 3.3:	setto forato di testa.	74
Figura 3.4:	dispositivo di alimentazione di combustibili liquidi.	75
Figura 3.5:	transizione tra configurazione SN e DN.	76
Figura 3.6:	effetto del passaggio alla configurazione DN per diversi idrocarburi [12].	77
Figura 3.7:	mappa di funzionamento del bruciatore di laboratorio[8].	79
Figura 4.1:	geometria della camera di combustione.	82
Figura 4.2:	griglia da 366000 celle.	82
Figura 4.3:	griglia da 547000 celle.	83

Figura 4.4:	griglia da 973000 celle.	83
Figura 4.5:	velocità radiale (a) e parametri k (b) e ω (c) per la prova 3 alla coordinata $y=0.05$ m (soluzione al primo ordine).	86
Figura 4.6:	velocità radiale (a) e parametri k (b) e ω (c) per la prova 3 alla coordinata $y=0.05$ m (soluzione al secondo ordine).	87
Figura 4.7:	energie cinetica turbolenta k a $y=0.15$ m per soluzione al primo (a) e al secondo (b) ordine.	88
Figura 4.8:	grado di dissipazione specifico ω a $y=0.15$ m per soluzione al primo (a) e al secondo (b) ordine.	88
Figura 4.9:	velocità assiale per le diverse prove a freddo.	89
Figura 4.10:	parametri della turbolenza k e ω per le prove a freddo 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d).	89
Figura 4.11:	velocità radiale a $y=0.05$ m per le diverse prove a freddo.	91
Figura 4.12:	velocità radiale a $y=0.15$ m per le diverse prove a freddo.	92
Figura 4.13:	temperatura lungo l'asse per le prove one-step.	94
Figura 4.14:	frazioni massive di CO_2 lungo l'asse per le prove one-step.	95
Figura 4.15:	temperatura a $y=0.15$ m per le prove one-step.	96
Figura 4.16:	frazioni massive di CO_2 a $y=0.15$ m per le prove one-step.	97
Figura 4.17:	frazione massiva di CO_2 a $y=0.25$ m per le prove one-step 3 e 4.	97
Figura 4.18:	temperatura a $y=0.25$ m per le prove one-step.	98
Figura 5.1:	velocità di fiamma n-C7 calcolate con i diversi modelli cinetici, per differenti temperature di alimentazione dei reagenti.	101
Figura 5.2:	confronto tra le velocità di fiamma ottenute con il vecchio e il nuovo schema cinetico ridotto per il n-eptano a $T_{in}=298$ K (a) e $T_{in}=400$ K (b).	102
Figura 5.3:	campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) per la prova 1 lungo il piano di simmetria con $C_t=0,4$ (a), $C_t=1,5$ (b), $C_t=3$ (c) e $C_t=4$ (d) [15].	104
Figura 5.4:	andamento della costante C_γ in funzione del numero di Re.	106
Figura 5.5:	profili di temperatura per le prove 5 e 6 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con WSGGM domain-based e cell-based.	107
Figura 5.6:	campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) per le prove 5 e 6 alle coordinate radiali $r=0$ (a-c) e $r=14$ mm (b-d), con WSGGM domain-based e cell-based.	108

Figura 5.7:	profili di temperatura alla coordinata radiale $r=0$ per le sei prove sperimentali.	109
Figura 5.8:	profili di temperatura alla coordinata radiale $r=14$ mm per le sei prove sperimentali.	110
Figura 5.9:	campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sul piano di simmetria per le prove 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), e 6 (f).	111
Figura 5.10:	campi di concentrazione della CO_2 (frazioni massive) sul piano di simmetria per le prove 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), e 6 (f).	112
Figura 5.11:	effetto dell'emissività di parete sulla temperatura per le prove 5 e 6.	113
Figura 5.12:	profili di temperatura per la prova 5 con $T_{\text{wall}}=1163$ K e $T_{\text{wall}}=1143$ K.	114
Figura 5.13:	campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) per la prova 3 con modello PDF Modified Curl (a), IEM (b) e EMST (c).	117
Figura 5.14:	profili di temperatura per la prova 1 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con i modelli $k-\omega$ e transition SST.	118
Figura 5.15:	profili di temperatura per le vari prove alla coordinata radiale $r=0$, con i modelli $k-\omega$ e transition SST.	119
Figura 5.16:	profili di temperatura per le varie prove alla coordinata radiale $r=14$ mm, con i modelli $k-\omega$ e transition SST.	120
Figura 5.17:	profili di temperatura per la prova 3 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con i differenti modelli di turbolenza considerati.	122
Figura 5.18:	campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) istantanei (a) e mediati (b) sul piano di simmetria per la prova 3 con il modello SAS.	123
Figura 5.19:	fluttuazioni di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) sul piano di simmetria per la prova 3 con il modello SAS.	123

Indice delle tabelle

Tabella 1.1:	metodi primari di abbattimento degli ossidi di azoto [28].	7
Tabella 1.2:	metodi secondari di abbattimento degli ossidi di azoto [28].	7
Tabella 1.3:	condizioni operative per i differenti combustibili [11].	19
Tabella 2.1:	confronto tra schema cinetico dettagliato e lumped per il n-dodecano e il n-cetano [23].	60
Tabella 2.2:	condizioni operative adottate nella RFA del n-eptano.	61
Tabella 3.1:	parametri caratteristici dell'atomizzatore.	76
Tabella 4.1:	caratteristiche geometriche delle diverse mesh di calcolo.	81
Tabella 4.2:	condizioni al contorno.	84
Tabella 4.3:	condizioni di ingresso delle prove a freddo.	85
Tabella 4.4:	portate d'ingresso dei reagenti per le prove con cinetica one-step.	94
Tabella 5.1:	condizioni operative delle diverse prove sperimentali.	99
Tabella 5.2:	costante C_γ per le diverse simulazioni effettuate.	105

Abstract

La combustione *mild* o *flameless* è una particolare tecnica di combustione sviluppatasi principalmente nell'ultimo decennio per cercare di ottenere elevate efficienze energetiche e, stesso tempo, garantire un ridotto rilascio di emissioni inquinanti. Questa tecnologia si basa, infatti, su un'intensa ricircolazione interna dei gas esausti, che conduce alla scomparsa di una fiamma visibile e all'estensione della zona di reazione a tutto il volume del reattore. In queste condizioni, l'innalzamento di temperatura dovuto alle reazioni di ossidazione è limitato a poche centinaia di gradi, aspetto che permette di ridurre drasticamente la produzione di NO_x di tipo termico.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato proprio quello di sviluppare un modello fluidodinamico in grado di riprodurre un processo di combustione MILD di n-eptano liquido.

Utilizzando il codice di calcolo CFD ANSYS-FLUENT[®], il complesso sistema di equazioni differenziali è stato risolto numericamente attraverso il metodo dei volumi finiti, il che ha richiesto una discretizzazione del dominio mediante una griglia 3D da circa mezzo milione di celle.

Per rappresentare la reattività del n-eptano si è fatto ricorso a uno schema cinetico ridotto, ottenuto da uno schema cinetico globale più grande, il quale ha fornito velocità di fiamma in ottimo accordo con i dati sperimentali, pur mantenendo un numero di specie sufficientemente piccolo da non richiedere costi computazionali eccessivi.

Il problema di chiusura della turbolenza è stato affrontato con l'adozione del modello $k-\omega$, che tiene conto degli effetti dovuti ai numeri di Re relativamente bassi che si riscontrano nel sistema in esame. Per descrivere l'interazione tra la cinetica chimica e la fluidodinamica, aspetto cruciale nei processi di combustione senza fiamma, si è utilizzato il modello EDC.

Dopo aver confrontato i risultati forniti dal modello proposto con i dati sperimentali, sono state condotte anche alcune prove con modelli di turbolenza più complessi, come il modello SST e il modello non stazionario SAS, e con i modelli d'interazione PDF.

Capitolo 1 – Stato dell’arte

1.1 Introduzione

La maggior parte dell’energia prodotta dall’uomo deriva oggi da combustibili fossili. La combustione di tali idrocarburi comporta, tuttavia, l’inevitabile rilascio in atmosfera di sostanze inquinanti, tra le quali anidride carbonica, monossido di carbonio, ossidi di azoto, ossidi di zolfo e fuliggine.

Essendo ancora lontani da un impiego su larga scala di fonti energetiche alternative alle fonti fossili, e a seguito della crescente sensibilità nei confronti delle tematiche ambientali, nel corso degli ultimi anni il lavoro dei ricercatori si è concentrato sul miglioramento degli attuali sistemi di combustione. In particolare l’obiettivo è di ottenere sistemi caratterizzati da elevata efficienza, bassi consumi e ridotto rilascio di emissioni.

L’efficienza dei bruciatori è stata migliorata attraverso l’introduzione di sistemi recuperativi e rigenerativi, che permettono di recuperare l’entalpia dei gas combusti in uscita per preriscaldare i reagenti in ingresso. Il preriscaldamento dei reagenti consente, infatti, di ottenere temperature di combustione più alte, con conseguente miglioramento dello scambio termico e del rendimento energetico, effetto tanto più marcato quanto più è alta la temperatura del preriscaldamento. Il raggiungimento di temperature molto elevate in camera di combustione, comprese tra i 1500 e i 2000 K, comporta però la formazione di quantità molto elevate di NO_x di tipo termico. Quindi se da un lato il preriscaldamento migliora l’efficienza, dall’altro lato l’elevata temperatura raggiunta comporta un inevitabile incremento nella produzione di ossidi di azoto, i cui limiti sono sempre più stringenti.

Una tecnologia, sviluppatasi nell’ultimo decennio, in grado di conciliare entrambi gli aspetti di efficienza e rispetto ambientale è la cosiddetta combustione senza fiamma, nota anche come flameless oxidation (FLOX) [1], combustione MILD (moderate or intense low-oxygen dilution) [2] o high temperature air combustion (HiTAC) [3].

Questa tecnologia, su cui si riferisce il presente lavoro di tesi, è caratterizzata da un elevato grado di ricircolazione dei gas esausti, i quali vengono richiamati nella zona di combustione dai getti ad elevata velocità di aria e/o fuel in ingresso al bruciatore.

Quando il grado di miscelazione con i gas esausti raggiunge valori sufficientemente elevati, si assiste alla scomparsa di una fiamma ben definita e alla formazione di una zona a reattività diffusa, estesa a tutto il volume della camera di combustione.

In queste condizioni, poiché le reazioni di ossidazione non sono più concentrate in corrispondenza del fronte di fiamma, ma avvengono in un volume esteso, l'innalzamento di temperatura è limitato a poche centinaia di gradi Kelvin e la temperatura è uniforme in tutto il reattore.

La riduzione dei gradienti termici provoca una rilevante riduzione nella produzione di ossidi di azoto, consentendo comunque di operare con temperature di preriscaldamento elevate, anche superiori a 1000 K. In questo modo si riescono a soddisfare sia le esigenze di efficienza energetica sia quelle di riduzione degli inquinanti.

Nei paragrafi successivi saranno brevemente presentati i meccanismi di formazione degli ossidi di azoto e dei principali inquinanti, e saranno approfondite le caratteristiche della combustione mild.

1.2 Inquinanti principali di un processo di combustione

1.2.1 Ossidi di carbonio (CO e CO₂)

Gli ossidi di carbonio sono i prodotti derivanti dalla combustione di combustibili organici, l'anidride carbonica è il prodotto di ossidazione completa, mentre il monossido di carbonio è ottenuto da ossidazioni parziali.

Il CO è un gas incolore, inodore, insapore, estremamente tossico per l'uomo; infatti, una volta respirato, si lega all'emoglobina con un'affinità 220 volte più alta di quella dell'ossigeno, inibendo in questo modo il trasporto di ossigeno ai tessuti.

La CO₂ è un gas naturalmente presente nell'atmosfera, non è tossico, in quanto prodotto dalla respirazione umana e animale, ma ha effetti nocivi sul clima.

L'anidride carbonica è uno dei principali responsabili dell'effetto serra, poiché è in grado di assorbire la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre, riducendo la dispersione del calore all'esterno dell'atmosfera.

La concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è notevolmente aumentata nel corso degli ultimi due secoli a causa dell'utilizzo di combustibili fossili, passando da un valore di 280 ppm nell'ottocento ai circa 400 ppm attuali. Tale aumento è considerata una delle principali cause del surriscaldamento globale.

1.2.2 Ossidi di zolfo (SO_x)

Gli ossidi di zolfo derivano dall'ossidazione dello zolfo presente nei combustibili fossili come impurezza. Il carbone per esempio ha un contenuto di zolfo variabile tra lo 0.1 e il 6 %, mentre il petrolio greggio tra lo 0.05 e il 4.5 %.

Gli ossidi di zolfo più comuni presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa (SO₂) e l'anidride solforica (SO₃); questi due composti vengono comunemente indicati come SO_x.

Il principale prodotto di combustione dello zolfo è l'anidride solforosa, un gas incolore, irritante, non infiammabile, molto solubile in acqua e dall'odore pungente. Giacché è più pesante dell'aria, tende a stratificare negli strati più bassi dell'atmosfera e, data la sua elevata solubilità in acqua, l' SO_2 è facilmente assorbita dalle mucose dell'apparato respiratorio. Ciò comporta, anche a basse concentrazioni, patologie dell'apparato respiratorio, quali bronchiti, asma, tracheiti, e irritazioni della pelle, degli occhi e delle mucose.

Dall'ossidazione dell'anidride solforosa si ottiene l'anidride solforica o triossido di zolfo. Poiché questa reazione ha una cinetica lenta, avviene prevalentemente in atmosfera. L' SO_3 una volta formatosi reagisce rapidamente con l'acqua, portando alla formazione di acido solforico, uno dei principali responsabili delle piogge acide. L'acidificazione delle precipitazioni meteorologiche, oltre a compromettere l'ecosistema delle piante e della vita acquatica, ha effetti corrosivi nei confronti di materiali da costruzione, metalli e vernici.

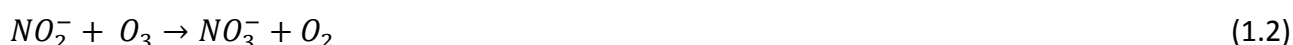
1.2.3 Ossidi di azoto (NO_x)

Con NO_x si intendono miscele di ossidi di azoto prodotte principalmente nel corso di processi di combustione a elevata temperatura. Tali miscele sono normalmente costituite per la quasi totalità da NO e per piccole percentuali da NO_2 .

Il monossido di azoto è un gas incolore, insapore e inodore; la sua tossicità è limitata e gli effetti diretti sulla salute umana sono relativamente modesti. Il problema reale del NO è rappresentato dal fatto che a contatto con l'aria, alla presenza di luce solare, esso si ossida rapidamente nel più tossico NO_2 .

Il biossido di azoto è un gas tossico di colore giallo-rosso, dall'odore forte e con un grande potere irritante, soprattutto nei confronti degli occhi, delle mucose e del sistema respiratorio. Esso esiste in due forme: come dimero N_2O_4 e come NO_2 , che rappresenta la forma prevalente. È un inquinante secondario in quanto deriva principalmente dalla conversione atmosferica del monossido di azoto.

Il maggiore pericolo relativo alle emissioni di NO_x non è dovuto alla loro tossicità istantanea, ma alla loro attività chimica nell'atmosfera e in particolare alla loro capacità di subire reazioni fotochimiche. Infatti, gli ossidi di azoto reagiscono con acqua, ossigeno, e altri ossidanti secondo le reazioni:



L'acido nitrico HNO_3 è uno dei principali responsabili delle piogge acide, la causa predominante della deforestazione e di alterazioni dell'ecosistema acquatico.

Inoltre reazioni fotochimiche tra NO_x e specie idrocarburiche reattive possono portare alla formazione di composti tossici e pericolosi come ozono, alchilnitrati e perossiacetilnitrati [31].

1.3 Meccanismi di formazione degli NO_x

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

- NO_x derivanti dal combustibile (*fuel* NO_x).
- NO_x di origine termica (*thermal* NO_x);
- *prompt* NO_x.

- **Thermal NO_x**

Gli ossidi di azoto termici derivano dalle reazioni che avvengono tra azoto e ossigeno quando questi sono portati a temperature elevate. Rappresentano la principale fonte di inquinati nella combustione di idrocarburi privi di impurezze azotate.

Il meccanismo di formazione degli NO_x termici fu scoperto da Zeldovich nel 1946, ed è di seguito presentato:



In condizioni stechiometriche e per miscele ricche di combustibile risulta significativa anche la reazione:



Le costanti dirette delle reazioni 1.3-1.5 sono esprimibili come:

$$K_{d,1.3} = 1.8 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{38730}{T}\right) \quad (1.6)$$

$$K_{d,1.4} = 6.4 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{3162}{T}\right) \quad (1.7)$$

$$K_{d,1.5} = 3 \cdot 10^{13} \quad (1.8)$$

Assumendo che la reazione 1.3 sia lo stadio controllante del processo (*Rate Determing Step*), e applicando l’ipotesi di stazionarietà al radicale N_·, la velocità di formazioni della specie NO in condizioni stazionarie può essere espressa come:

$$\frac{d[NO]_{thermal}}{dt} = 2K_{d,1.3} \cdot [N_2] \cdot [O \cdot] \quad \left(\frac{Kmol}{s \cdot m^3}\right) \quad (1.9)$$

La reazione di ossidazione dell’azoto atmosferico è caratterizzata da un’energia di attivazione molto elevata. Essa è significativa solo per temperature superiori a 1800 K, in condizioni di combustione caratterizzate da elevata disponibilità di ossigeno e azoto, e da elevate temperature di fiamma.

Per queste ragioni molte dei metodi di abbattimento delle emissioni di ossidi di azoto si basano sulla riduzione della disponibilità d’aria nelle zone più calde del sistema.

- **Prompt NO_x**

Hanno origine dalla reazione dei radicali idrocarburici con l’azoto atmosferico in condizioni di combustione ricche, cioè caratterizzate da eccesso di combustibile. Il meccanismo prevede l’attacco, da parte dei radicali idrocarburici, del triplo legame dell’azoto, portando alla formazione di ammino e ciano composti secondo le reazioni:



In seguito queste specie azotate sono tutte ossidate a NO dall’ossigeno. Il meccanismo *prompt* è molto complesso, ma la velocità di formazione di NO può essere rappresentata dallo schema di reazione globale di De Soete [30]:

$$\frac{d[NO]_{prompt}}{dt} = W_{NO} \cdot K_{prompt} \cdot [N_2] \cdot [O_2]^{1/2} \cdot [F] \cdot \left(\frac{W_{mix}}{\rho_{mix}}\right)^{3/2} \quad (1.12)$$

dove W_{NO} è il peso molecolare del NO, mentre W_{mix} e ρ_{mix} sono il peso molecolare medio e la densità della miscela gassosa, $[F]$ è la concentrazione del combustibile.

La produzione di NO_x di tipo *prompt* è importante soprattutto per quei processi caratterizzati da basse temperature, bassi tempi di residenza e condizioni di miscela ricche in combustibile.

- **Fuel NO_x**

Gli ossidi di azoto di tipo *fuel* derivano dall’ossidazione dell’azoto chimicamente legato al combustibile; la quantità prodotta risulta rilevante per combustibili a elevato contenuto di specie azotate, come il carbone e oli pesanti.

L’azoto subisce una prima rapida conversione ad acido cianidrico (HCN), nel caso di azoto legato ad anelli aromatici, o ad ammoniaca (NH₃), nel caso di azoto ammonico. Successivamente questi composti sono ossidati a NO ad opera dell’ O₂.

La formazione di *fuel* NO_x è rapida e non è influenzata in modo significativo dalla temperatura operativa, ma dipende in modo più marcato dalle condizioni stechiometriche locali. In particolare, se la disponibilità di ossigeno è bassa, le specie azotate possono essere convertite ad azoto molecolare, riducendo la quantità di NO_x prodotti.

1.4 Tecniche di abbattimento degli ossidi di azoto

Le tecnologie utilizzate per ridurre le emissioni di NO_x possono essere divise in due categorie principali, secondo la logica di intervento:

- i metodi primari che intervengono modificando il processo di combustione, riducendo in questo modo la formazione di inquinanti direttamente in camera di combustione;
- i metodi secondari agiscono a valle del processo di combustione, e vanno a convertire gli NO_x formati nel bruciatore in sostanze meno inquinanti, prima che i gas di scarico siano rilasciati in atmosfera.

Esistono differenti tecniche primarie di abbattimento degli ossidi di azoto, le principali si basano sul raffreddamento della fiamma (*flame cooling*), sulla combustione a stadi (*staging*) e sulla ricircolazione dei gas esausti (*exhaust gas recirculation*).

Lo scopo del flame cooling è ridurre il picco di temperatura e il tempo di residenza dei prodotti nella zona più calda della fiamma. Ciò è ottenuto iniettando degli inerti, come acqua o vapore, nella camera di combustione; tale misura permette di diminuire i livelli massimi di temperatura, ma comporta un incremento nella produzione di monossido di carbonio, in quanto la combustione ha maggiore difficoltà a completarsi.

La combustione a stadi consiste nell'alimentare i reagenti in due o più stadi, con il raffreddamento intermedio dei gas di combustione. Tipicamente la combustione primaria ha luogo in condizioni ricche, mentre negli stadi successivi viene introdotta aria secondaria per completare l'ossidazione e ridurre le emissioni di CO. Lo staging consente di controllare in modo efficace il profilo termico all'interno del combustore, e di conseguenza le emissioni di NO_x, ma risulta molto più complesso dal punto di vista tecnologico e caratterizzato da elevati costi di investimento.

La tecnica che però si è dimostrata più efficace nella riduzione degli NO_x è quella basata sulla circolazione dei gas esausti. E' necessario fare una distinzione tra ricircolazione esterna e ricircolazione interna: nel primo caso parte dei gas esausti in uscita sono prelevati e utilizzati per diluire le correnti in ingresso, mentre nel secondo caso la ricircolazione avviene all'interno del bruciatore, per opera del richiamo aerodinamico esercitato dai getti di alimentazione ad alta velocità.

La ricircolazione interna dei gas combusti presenta il vantaggio di non richiedere ulteriori dispositivi per poter essere eseguita, come per esempio ventilatori e tubazioni supplementari, che invece sono richieste nella ricircolazione esterna. La tecnologia di combustione *flameless*, oggetto di questo lavoro di tesi si basa proprio sulla ricircolazione interna, per questo motivo le caratteristiche di questo metodo saranno presentate con maggiore dettaglio in seguito.

Le caratteristiche dei metodi primari di riduzione degli ossidi di azoto sopra descritti sono riassunte nella **tabella 1.1**.

METODO	ACRONIMO	DESCRIZIONE	VANTAGGI	SVANTAGGI	FATTORI DA CONSIDERARE	COMBUSTIBILE	RIDUZIONE NO _x
LEA	<i>low excess air</i> , bruciatori a basso eccesso d'aria	Riduce la disponibilità di ossigeno	Facili modifiche operative	Bassa riduzione di NO _x	Elevate emissioni di CO; lunghezza e stabilità della fiamma	Tutti i combustibili	1-15%
LNB	<i>low NO_x 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 _x 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 _x	Significative perdite di efficienza	Potenza dei ventilatori; efficienza penalizzata	Combustibili gassosi e a basso contenuto di azoto	25-65%

Tabella 1.1: metodi primari di abbattimento degli ossidi di azoto [28].

Le misure secondarie di riduzione degli NO_x prevedono l'introduzione di un opportuno riducente (es. NH₃) a valle dell'area di combustione. Tali metodi possono operare con un catalizzatore (*Selective Catalytic Reduction, SCR*) o senza (*Selective Non Catalytic Reduction, SNCR*). I principali parametri di queste tecnologie sono riportati in **tabella 1.2**.

METODO	ACRONIMO	DESCRIZIONE	VANTAGGI	SVANTAGGI	FATTORI DA CONSIDERARE	COMBUSTIBILE	RIDUZIONE NO _x
SCR	<i>selective catalytic reduction</i> , riduzione catalitica selettiva	Riduzione catalitica mediante iniezione di ammoniaca o altri composti	Elevate riduzioni potenziali di NO _x	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 _x	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: metodi secondari di abbattimento degli ossidi di azoto [28].

1.5 Principi della combustione flameless

Come già accennato in precedenza, la combustione *flameless* o *mild* è una particolare modalità di combustione caratterizzata da un’elevata ricircolazione interna dei gas combusti. Tale ricircolazione è generata dal richiamo aerodinamico esercitato dai getti ad alta velocità in ingresso, il quale crea una zona a bassa pressione in prossimità della radice della fiamma.

In questo modo aumenta il contenuto di inerti nella miscela reagente, e si assiste al passaggio da un fronte di fiamma ben definito, dello spessore che va da qualche decimo di millimetro a qualche millimetro, a una zona di reazione estesa a tutto il volume della camera di combustione. Il passaggio a una reattività diffusa permette di ridurre drasticamente i gradienti di temperatura nel bruciatore, abbattendo la produzione di NO_x termici (la componente principale di emissioni inquinanti), e allo stesso tempo consente di operare con elevate temperature di preriscaldamento dell’aria comburente.

La misura del grado di ricircolazione interna è fornita dal rapporto di riciclo dei gas esausti K_v , che può essere quantificato dalla relazione proposta da Wüning e Wüning [1]:

$$K_v = \frac{\dot{m}_e}{(\dot{m}_f + \dot{m}_a)} \quad (1.13)$$

dove \dot{m}_e è la portata massiva dei gas esausti riciclati, mentre \dot{m}_f e \dot{m}_a sono le portate massive di combustibile e aria comburente.

I bruciatori tradizionali, che usano il riciclo dei prodotti di combustione alla base della fiamma per ridurre le emissioni NO_x, utilizzano i rapporti di riciclo K_v inferiori a 0.5. Infatti, studi eseguiti da Zabetakis [7] sulla combustione d’idrocarburi, hanno evidenziato che sopra tale limite non è possibile ottenere miscele gassose infiammabili, nel caso in cui i reagenti siano alimentati a temperatura ambiente (25 °C), come riportato in **figura 1.1**.

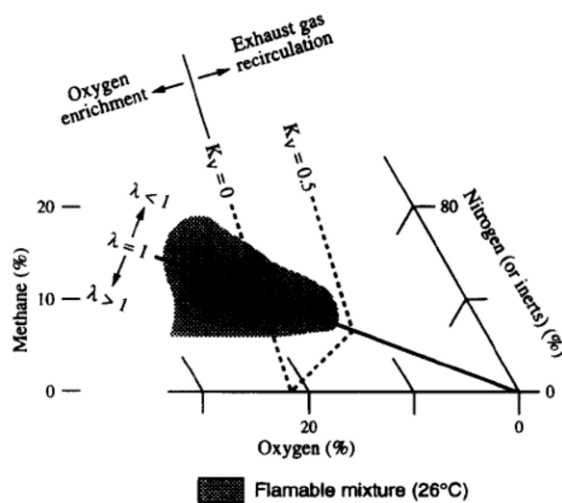


Figura 1.1: limiti di infiammabilità metano-aria [7].

E’ stato però verificato [1] che in particolari condizioni, quando ad esempio l’aria è preriscaldata al di sopra della temperatura di auto-ignizione del combustibile, è possibile avere combustioni stabili anche con valori di K_v molto maggiori rispetto a 0.5. Infatti, in questo caso, non è più necessaria la presenza di un fronte di fiamma definito per stabilizzare le reazioni, poiché tutto il volume viene a trovarsi in condizioni idonee all’innescarsi e al sostenersi delle reazioni di ossidazione.

La situazione appena descritta può essere meglio chiarita osservando la **figura 1.2**, in cui sono riportati i limiti di stabilità per diversi regimi di combustione, in funzione della temperatura operativa e del rapporto di riciclo.

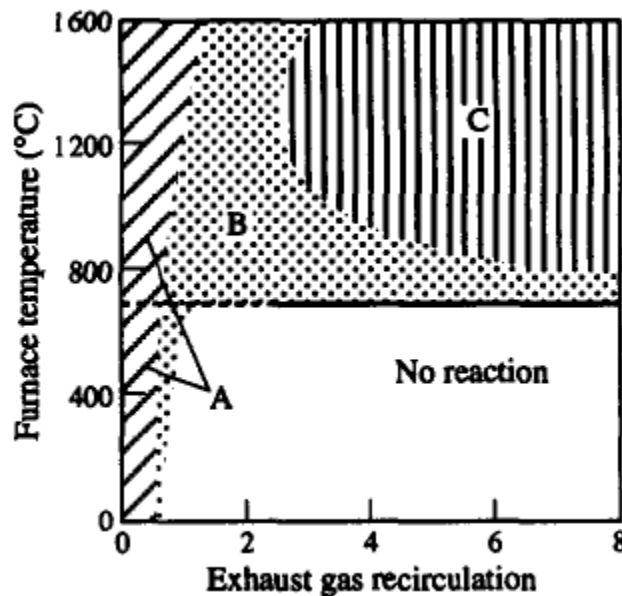


Figura 1.2: limiti di stabilità delle diverse modalità di combustione [1].

La regione del grafico indicata con la lettera A rappresenta una fiamma convenzionale; come si può vedere, la combustione è stabile per tutto il range di temperatura, ma per valori di K_v inferiori a circa 0.3-0.4. All’aumentare del grado di ricircolazione dei gas esausti, la fiamma comincia a diventare da prima instabile (zona B), per poi spegnersi completamente nel caso di temperature inferiori alla temperatura di auto-ignizione.

Viceversa, se la temperatura nella fornace supera la temperatura di auto-ignizione, e il rapporto di riciclo è sufficientemente elevato, il sistema evolve secondo la modalità di combustione *flameless* (area C) caratterizzata, in condizioni ideali dall’assenza di una fiamma visibile e udibile, e da incrementi di temperatura limitati.

Ne consegue che è impossibile ottenere un regime di combustione mild in una camera di ossidazione fredda. Per questa ragione, il sistema deve essere prima portato a una temperatura sufficientemente alta, mediante una fiamma convenzionale, e in seguito fatto operare in modalità di combustione senza fiamma.

In base alle considerazioni fatte, una pratica definizione di combustione mild è quella fornita da Cavaliere e de Joannon [2], secondo cui un processo può essere indicato con il termine mild quando la temperatura d'ingresso della miscela reagente è superiore alla temperatura di self-ignition, mentre l'incremento massimo di temperatura durante la combustione è inferiore rispetto al valore di auto-ignizione del combustibile.

Una rappresentazione grafica della definizione appena presentata è fornita dalla mappa di **figura 1.3**, in cui è possibile individuare tre differenti regioni denominate rispettivamente Feedback, High Temperature e Mild combustion.

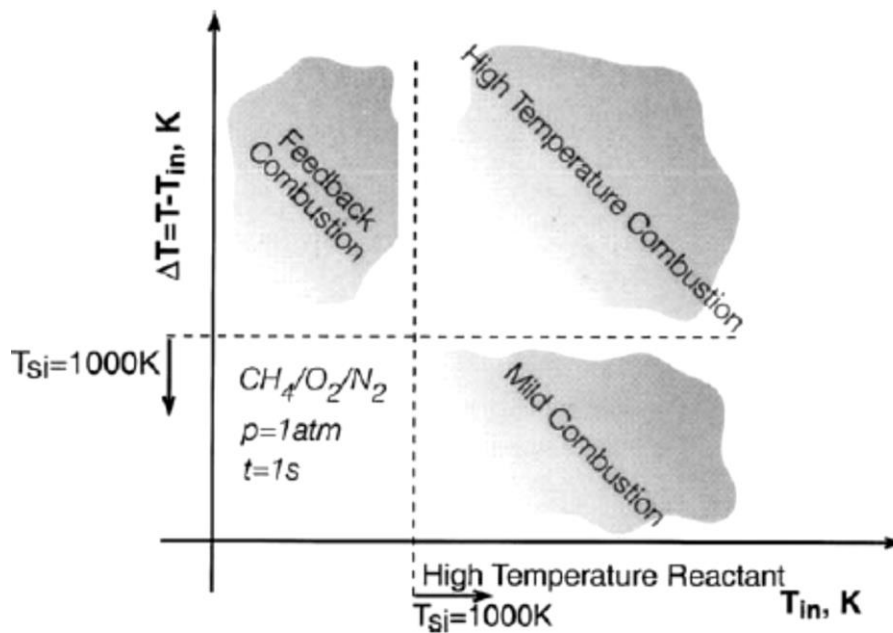


Figura 1.3: limiti stabilità $\Delta T/T_{in}$ per una miscela $CH_4/O_2/N_2$ con frazione molare 0.1/0.05/0.85 [2].

Una rappresentazione ideale del processo di combustione *flameless* è riportata in **figura 1.4**. In tale configurazione, l'aria comburente è da prima miscelata con i gas esausti nella regione I; quando il livello di ricircolazione è sufficientemente elevato, viene aggiunto il combustibile nella regione II, dove ha luogo il processo di combustione. Se la quantità di fumi trascinati dalla corrente d'aria è tale da raggiungere valori di K_v abbastanza elevati, il massimo incremento di temperatura è limitato a poche centinaia di Kelvin.

Nella regione III si effettua un raffreddamento dei fumi di combustione al fine di recuperare energia che può essere utilizzata per preriscaldare i reagenti o per generare vapore, migliorando l'efficienza energetica del processo. Il raffreddamento è effettuato mantenendo la temperatura dei gas esausti a un valore tale da garantire la reazione nella regione II.

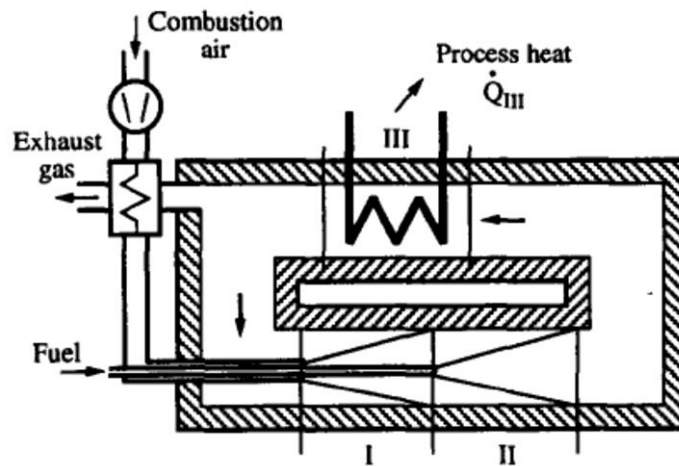


Figura 1.4: processo ideale di combustione mild [1].

La realizzazione pratica del processo idealizzato di figura 1.4 può essere eseguita mediante l’*high velocity burner* rappresentato in **figura 1.5**.

Il bruciatore è dotato di due sistemi di alimentazione dell’aria, che gli permettono di operare sia in regime tradizionale (*flame*), durante la fase di accensione, che in regime *flameless*.

In modalità *flame* il fuel è alimentato nella camera primaria di combustione 5 attraverso gli ugelli 1 e 4, mentre l’aria è alimentata nella stessa camera mediante il bocchello 2; l’ignizione della miscela avviene ad opera di una candela di accensione. In questa configurazione il bruciatore opera con una fiamma stabilizzata tradizionale.

Quando la temperatura all’interno della camera di combustione raggiunge la temperatura di auto-ignizione del combustibile (800 – 900 °C), il bocchello 2 si chiude, l’aria è alimentata mediante il bocchello 3 ed entra nella zona di reazione attraverso i fori 6, disposti concentricamente all’ingresso centrale del combustibile.

I getti ad alta velocità di aria (A) e fuel (B) aspirano i gas esausti dalle zone circostanti D, andando in questo modo ad aumentare il contenuto di inerti nella miscela reagente.

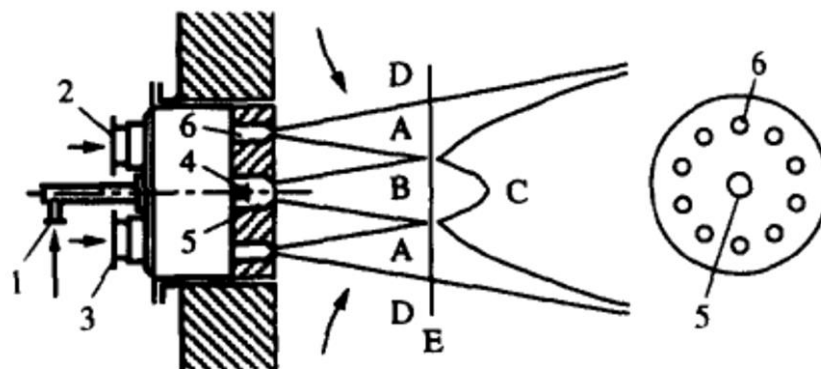


Figura 1.5: bruciatore ad alta velocità operante in regime *flame* e *flameless* [1].

La reazione ha luogo nella zona C, quando le correnti di aria e combustibile si miscelano. In questo punto i getti reagenti sono già sufficientemente diluiti da innescare una reazione di ossidazione caratterizzata dall'assenza di un fronte di fiamma visibile.

E' importante sottolineare che la separazione dei reagenti non è una condizione necessaria per ottenere un processo mild; infatti, studi sperimentali e computazionali [4, 5] hanno dimostrato che è possibile operare in regime mild anche con reagenti premiscelati.

Da tali lavori è emerso che quando la velocità del getto in ingresso supera un certo valore critico, dipendente dal tipo di fornace, l'effetto della premiscelazione diventa trascurabile per l'ottenimento della combustione *flameless*. In particolare quando la velocità d'iniezione supera la velocità di propagazione di fiamma turbolenta, risulta difficile la formazione di una fiamma stabile. Inoltre l'elevata velocità, dovuta alla maggiore portata del getto premiscelato, permette di richiamare una grande quantità di gas esausti, causando un'intensa diluizione del sistema.

1.6 Sistemi per il recupero termico

I processi di combustione senza fiamma sono particolarmente convenienti per tutti quei processi che richiedono elevate temperature di lavoro (> 850 °C), come ad esempio nell'industria dell'acciaio e del vetro. La tecnologia mild consente, infatti, di operare con elevate temperature di preriscaldamento dei reagenti garantendo comunque una limitata produzione di ossidi di azoto.

Per ottenere un'efficienza elevata, i bruciatori operanti in regime mild devono essere dotati di sistemi di recupero in grado di riutilizzare l'energia dei fumi di combustione in uscita per preriscaldare l'aria in ingresso.

I bruciatori industriali possono essere divisi in recuperativi e rigenerativi, secondo le modalità di recupero termico.

1.6.1 Sistemi recuperativi

I bruciatori recuperativi eseguono il recupero termico utilizzando tradizionali scambiatori di calore. Tipicamente i fumi di combustione vengono fatti passare attraverso una sezione anulare compresa tra il recuperatore di calore, al cui interno passa l'aria da preriscaldare, e il mantello esterno. Tali dispositivi consentono di ottenere temperature d'ingresso dell'aria nel bruciatore dell'ordine di 650 °C.

I sistemi recuperativi sono largamente impiegati nell'industria dell'acciaio per trattamenti termici ad elevata temperatura. Per applicazioni nelle quali è necessario evitare il contatto tra i gas di combustione e l'interno della fornace, il riscaldamento è effettuato in modo indiretto combinando il bruciatore con i tubi radianti. I tubi sono normalmente costruiti con materiali ceramici al fine di garantire un'elevata stabilità termica e chimica e un'elevata capacità di riscaldamento.

La ricircolazione necessaria per operare in regime *flameless* è ottenuta sfruttando la particolare geometria dei tubi radianti, come mostrato in **figura 1.6**.

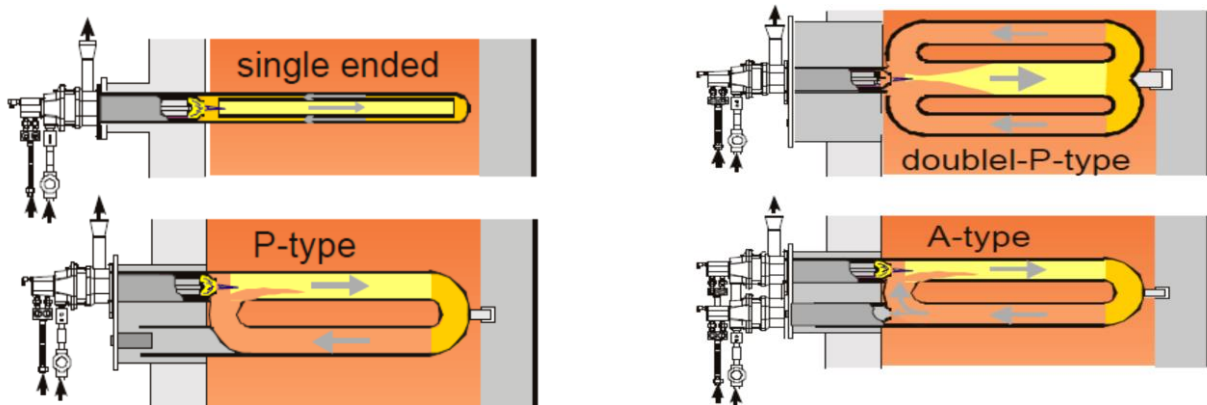


Figura 1.6: bruciatore recuperativo con differenti geometrie di tubi radianti.

1.6.2 Sistemi rigenerativi

I bruciatori rigenerativi offrono prestazioni migliori rispetto a quelli recuperativi, consentendo di ottenere temperature di ingresso dell’aria comburente superiori a 1200-1300 °C.

Tali dispositivi utilizzano per il recupero del calore dei materiali ceramici porosi, che agiscono da volano termico. Il letto rigenerativo è attraversato alternativamente dagli off-gas e dall’alimentazione: durante la prima fase il rigeneratore assorbe il calore dai gas esausti, i quali si raffreddano, mentre nella fase successiva, il calore trattenuto dal materiale ceramico è rilasciato all’aria fredda in ingresso, che si preriscalda.

Per garantire il funzionamento in continuo, sono presenti una o più coppie di rigeneratori, in modo tale che, mentre uno è in fase di preriscaldamento, l’altro assorbe calore dai fumi di combustione. Dopo un intervallo di tempo, tipicamente compreso tra 20 e 120 s, delle valvole invertono la direzione delle due correnti, invertendo il funzionamento dei rigeneratori (**figura 1.7**).

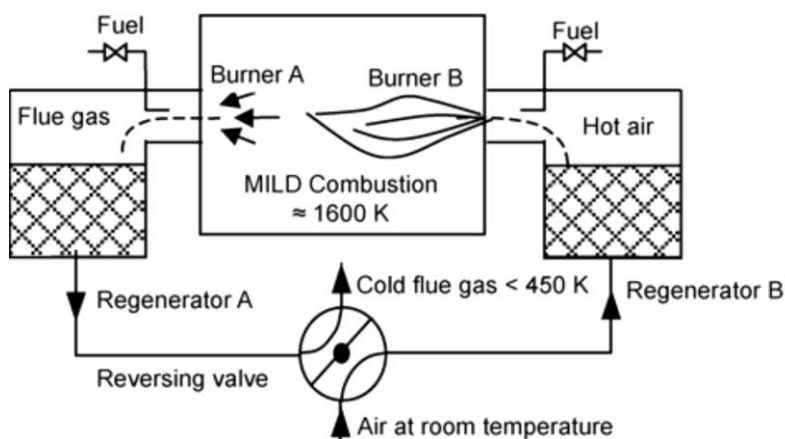


Figura 1.7: schema di un bruciatore rigenerativo [4].

In **figura 1.8** sono invece riportati i profili di temperatura all'interno del rigeneratore lungo la direzione di flusso.

Il vantaggio principale dei sistemi rigenerativi sta nel fatto che, utilizzando delle strutture ceramiche tridimensionali, si riescono ad ottenere superfici di scambio termico notevolmente superiori a quelle ottenute con un sistema recuperativo, in un volume compatto.

Ciò permette di ottenere temperature d'ingresso dell'aria molto alte e una grande efficienza energetica, superiore all'80%.

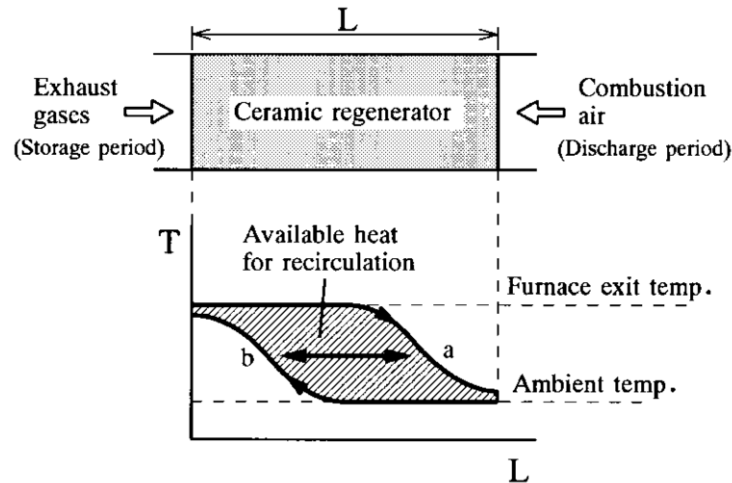


Figura 1.8: profili di temperatura nel rigeneratore [3].

Per ottenere prestazioni elevate, il sistema rigenerativo deve possedere le seguenti caratteristiche:

- elevata capacità termica, in modo da poter immagazzinare più energia possibile;
- elevata conducibilità termica, per avere cicli di riscaldamento/raffreddamento brevi;
- resistenza alle alte temperature e agli sbalzi termici;
- elevata resistenza meccanica;
- resistenza alla corrosione e all'ossidazione;
- basso costo.

Risulta di notevole importanza la scelta di un materiale in grado di soddisfare tutte queste esigenze. Normalmente si utilizzano materiali ceramici, ma esistono anche sistemi che utilizzano acciai trattati per resistere alle alte temperature.

Un esempio di sistema rigenerativo operante in regime FLOX è presentato in [10], dove è valutato sperimentalmente il comportamento di una fornace semi-industriale da 300 KW, operante con gas naturale.

La fornace contiene al suo interno sei bruciatori, tre operanti in fase di combustione, mentre gli altri tre sono in fase di rigenerazione.

Ciascun bruciatore è dotato di quattro ugelli per l’aria di combustione ($d=20$ mm), disposti attorno all’ugello centrale di alimentazione del fuel ($d=12$ mm).

Il sistema è in grado di operare sia in regime di combustione standard, sia in regime mild. Infatti, durante lo start-up i bruciatori operano con fiamme premiscelate tradizionali, mentre quando la temperatura in camera di combustione supera gli 850 °C, il sistema passa in automatico in modalità *flameless*, separando le alimentazioni di combustibile e aria.

La variazione di comportamento a seguito della transizione tra regime *flame* e regime *flameless* è riportata in **figura 1.9**. Si può notare come, a seguito del passaggio in regime mild, si assiste a una notevole riduzione di emissioni di CO e NO_x che, in particolare, passano da valori di 80 ppm a valori inferiori a 10 ppm. Dalle immagini si osserva la progressiva scomparsa di una fiamma visibile e l’incremento della temperatura media nella fornace.

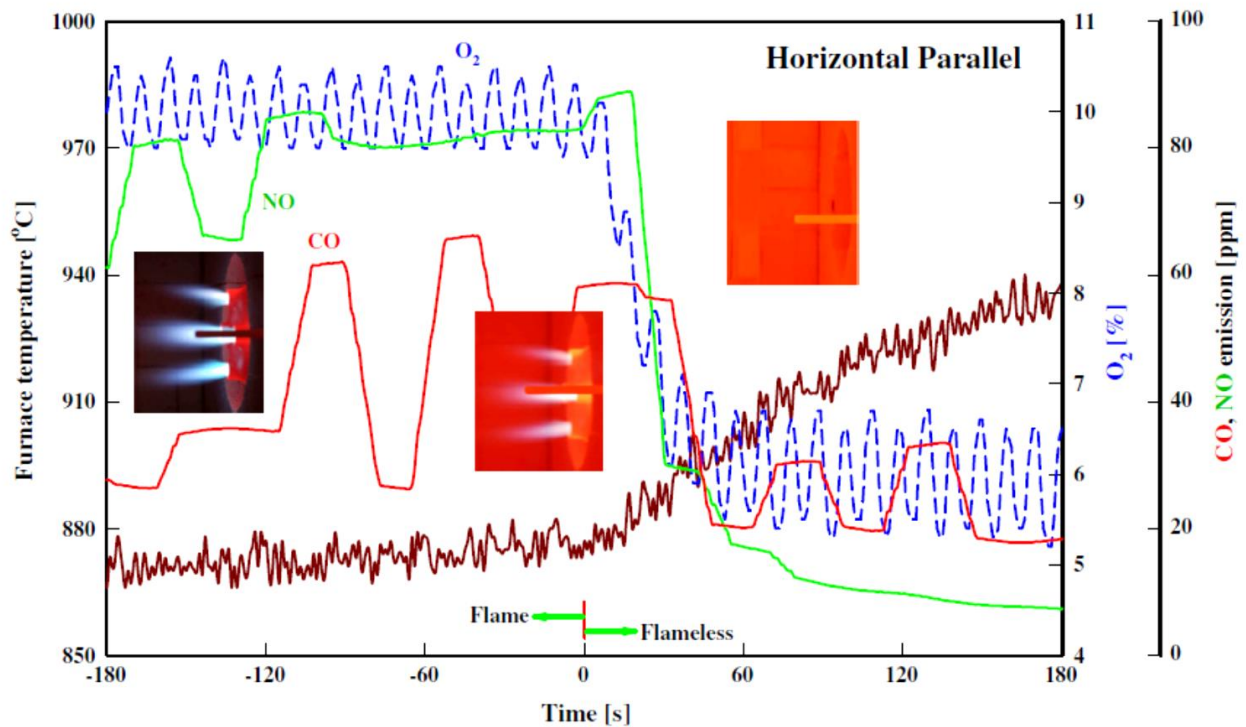


Figura 1.9: evoluzione della fornace durante la transizione *flame/flameless* [10].

Nel lavoro [10] è inoltre valutato l’effetto della posizione dei bruciatori sulle performance del sistema. La fornace è, infatti, dotata di 18 flange (9 per ogni lato) su cui possono essere montati i bruciatori, consentendo di ottenere un numero elevato di configurazioni possibili.

Nel dettaglio sono state investigate due differenti disposizioni geometriche (orizzontale e triangolare) e per ciascuna di esse due differenti modalità operative: la modalità *parallel*, in cui i tre i bruciatori in fase di combustione sono tutti dallo stesso lato, e la modalità *staggerd*, in cui due bruciatori sono dallo stesso lato, mentre il terzo è dal lato opposto. Tutte le configurazioni sono riassunte in **figura 1.10**.

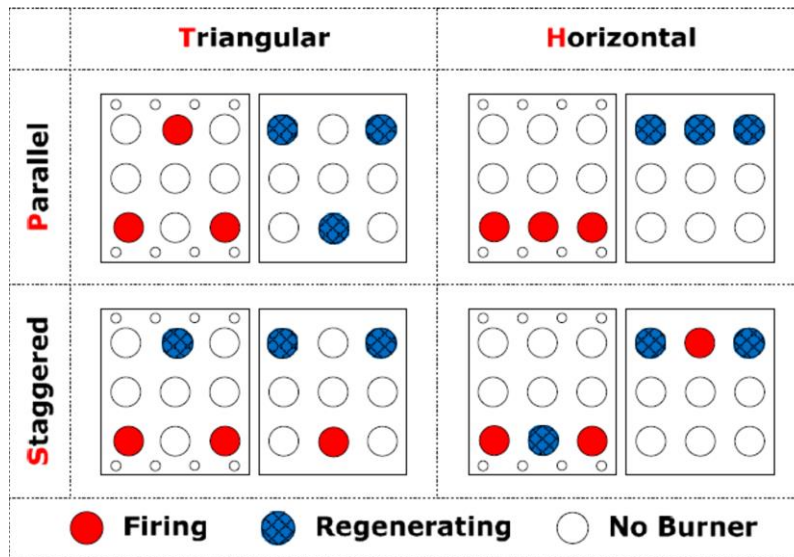


Figura 1.10: differenti configurazioni dei bruciatori [10].

Il parametro scelto per confrontare le prestazioni della fornace nelle diverse modalità operative è l’uniformità di temperatura nella camera, una delle caratteristiche più importanti per valutare una combustione FLOX.

L’uniformità spaziale della temperatura é stata valutata sperimentalmente misurando la temperatura in 18 differenti punti, mediante termocoppie di tipo S.

Dalle misure effettuate è stato ricavato un unico parametro, definito *temperature uniformity ratio*, calcolato mediante la relazione:

$$T_u = 1 - \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{T_i - \bar{T}}{\bar{T}} \right)^2} \quad (1.14)$$

dove T_i è la temperatura misurata nel punto i , \bar{T} è la media di tutte le misure e N è il numero di misure. Il valore di T_u è compreso tra 0 e 1, dove il valore 1 indica una perfetta uniformità di temperatura all’interno della fornace. La **figura 1.11** mostra i risultati ottenuti per i diversi casi esaminati.

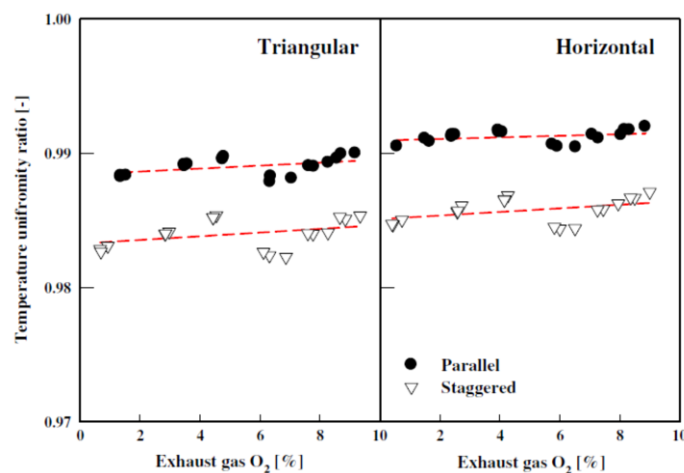


Figura 1.11: uniformità di temperatura nella fornace [10].

Si nota come la configurazione parallela è quella che mostra la maggiore uniformità termica, quindi è quella che risulta più adatta per un processo di combustione mild. La disposizione orizzontale risulta leggermente migliore rispetto a quella triangolare.

1.7 Combustibili gassosi

La maggior parte degli studi fin qui condotti sulla combustione mild, sia da un punto di vista sperimentale sia modellistico, prevedono l’utilizzo di metano o gas naturale come combustibile. Così, mentre sono disponibili in letteratura numerose linee guida per il design di un processo mild con il gas naturale, molte meno informazioni sono disponibili per altri combustibili. Questo limita l’estensione della tecnologia senza fiamma a carburanti non convenzionali.

L’obiettivo di compensare parzialmente queste lacune è alla base dei lavori di Derudi et al [8,9], in cui viene valutato, mediante un bruciatore di laboratorio, il comportamento di un sottoprodotto industriale, il Coke Oven Gas (COG). Questo gas è ottenuto dal processo di produzione del coke da carbone ed è costituito principalmente da metano e idrogeno (CH_4/H_2 40/60% in volume).

Il COG è caratterizzato da un’elevata infiammabilità e da un elevato potere calorifico, aspetti che rendono particolarmente vantaggioso da un punto di vista economico il suo utilizzo come fonte energetica in processi ad elevata temperatura.

In particolare è stata valutata la possibilità di operare in regime mild con questo combustibile, ed è stato investigato l’effetto dell’idrogeno sul processo.

I risultati ottenuti sono sintetizzati in **figura 1.12**, dove sono riportati gli intervalli di temperatura e di rapporto di riflusso K_v in cui si registrano le condizioni mild, per il metano e per il COG. Le regioni delimitate dalla linea continua rappresentano le zone in cui la combustione flameless è completamente sviluppata, caratterizzate da una produzione di NO_x inferiore a 30 ppm e di CO inferiore a 50 ppm, mentre le regioni delimitate dalla linea tratteggiata rappresentano la transizione tra combustione tradizionale e mild.

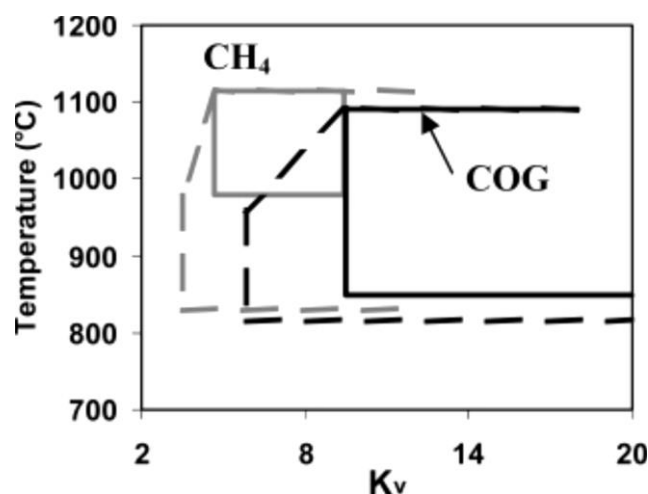


Figura 1.12: limiti della combustione mild per CH_4 e COG [9].

Si nota come la presenza dell’idrogeno fa crescere notevolmente il valore di K_v minimo necessario per sostenere un processo *flameless*. Questo comportamento è dovuto al fatto che la velocità laminare di fiamma dell’idrogeno in aria è sei volte più grande di quella del metano; ciò favorisce la formazione di una fiamma stabile ancorata all’ugello, rendendo più difficile la transizione a regime mild. Di conseguenza per rendere il tempo caratteristico di miscelamento inferiore al tempo caratteristico di reazione e favorire la scomparsa del fronte di fiamma, è necessario aumentare la velocità dei getti in ingresso (che passa da 50 m/s per il metano a 75 m/s per il COG), aumentando di conseguenza il rapporto di riciclo.

La grande reattività dell’idrogeno ha anche effetti positivi sulla sostenibilità della combustione mild, infatti, la temperatura minima richiesta in camera di combustione, è circa 200 gradi inferiore rispetto al caso con il metano puro.

Tale comportamento può essere motivato dal ruolo che l’idrogeno ricopre nelle reazioni di branching:



Queste reazioni fanno aumentare il numero di radicali presenti nel sistema, riducendo la temperatura di auto-accensione del combustibile e di conseguenza la temperatura minima richiesta nella fornace. Inoltre, la presenza di idrogeno nel fuel influenza anche la temperatura adiabatica di fiamma e la diffusività dei reagenti, incrementandole significativamente.

Il forte aumento di reattività derivante da questi aspetti è causa della sostanziale scomparsa di un limite superiore per il K_v . Infatti, l’aumento di radicali causato dalle reazioni di branching, unito all’aumento delle temperature medie raggiunte, permette di ottenere una combustione completa anche in presenza di piccole quantità di ossigeno, consentendo di ottenere un processo “*clean mild*” anche in presenza di gradi di diluizione molto elevati.

Ciò suggerisce che l’idrogeno può essere utilizzato per dopare combustibili a basso potere calorifico al fine di bruciarli in modo più efficiente, favorendo l’ossidazione completa e riducendo la produzione d’inquinanti.

1.8 Combustibili liquidi

L’estensione della combustione senza fiamma ai combustibili liquidi rappresenta un importante passo in avanti nello sviluppo e nella diffusione di questa tecnologia. Sfortunatamente, poche informazioni sono attualmente reperibili riguardo alla combustione mild di idrocarburi liquidi.

Uno dei lavori più rilevanti a riguardo è quello condotto da Weber et al [11], in cui vengono confrontati i diversi comportamenti nella combustione *flameless* di gas naturale, olio leggero, olio pesante e polverino di carbone.

La sperimentazione è stata eseguita in una fornace sperimentale da 58 MW presso l’IFRF, avente sezione laterale di 2m X 2m e una lunghezza di 6.25 m.

Il preriscaldamento dell’aria è effettuato in un precombustore a metano, in cui è eseguita una combustione in condizioni povere. Ai gas in uscita dal precombustore viene aggiunto ossigeno al fine di riportarli alla composizione dell’aria (21% O₂).

L’aria è alimentata in camera di combustione attraverso un condotto centrale alla velocità di 85 m/s, mentre i vari combustibili sono alimentati da iniettori/atomizzatori disposti radialmente. In **tabella 1.3** sono riportate le condizioni operative nelle diverse prove eseguite.

Experimental conditions

	Flow rate (kg/h)	Temp (°C)	Enthalpy (MW)	Composition % (vol)
<i>Natural gas (NG)</i>				
Natural gas	47	25	0.58	CH ₄ 87.8%, C ₂ H ₆ 4.6%, C ₃ H ₈ 1.6%, C ₄ H ₁₀ 0.5%, LCV = 44.76 MJ/kg
Vitiated air (comburent)	830	1300	0.35	19.5% wet O ₂ , 59.1% wet N ₂ , 15% H ₂ O, 6.4% wet CO ₂ , 110 ppm vd NO
Furnace exit gases	877	1220	0.380	1.6% wet O ₂ , 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 ₂ , 60.1% wet N ₂ , 14% H ₂ O, 6.4% wet CO ₂ , -70 ppm vd NO
Furnace exit gases	849	1130	0.325	1.1% wet O ₂ , 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 ₂ , 59.7% wet N ₂ , 14% H ₂ O, 6.6% wet CO ₂ , 70 ppm vd NO
Furnace exit gases	816	1240	0.350	1.1% wet O ₂ , 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 ₂ , 57.2% wet N ₂ , 15.1% H ₂ O, 8.1% wet CO ₂ , 110 ppm vd NO
Furnace exit gases	871	1230	0.360	2.6% wet O ₂ , 220 ppm vd NO

Tabella 1.3: condizioni operative per i differenti combustibili [11].

Sperimentalmente è stato evidenziato che bruciando gas naturale e olio leggero si ha la totale assenza di una fiamma visibile, quindi si ha il pieno raggiungimento della condizione mild, mentre nel caso dell’olio pesante e del polverino di carbone è stata osservata la presenza di una fiamma luminosa.

Le misure di temperatura hanno però dimostrato che, nonostante l’aria fosse preriscaldata a circa 1300 °C, il picco termico non supera mai i 1550 °C per tutti i casi considerati. I profili di temperature risultano abbastanza uniformi in tutta la fornace e mostrano gradienti significativi solo in prossimità dell’ingresso del fuel. Le temperature in uscita dei gas esausti sono 1220, 1130, 1240 e 1230 °C, rispettivamente per gas naturale, olio leggero, olio pesante e carbone.

Per quanto riguarda le emissioni di ossidi di azoto, i valori misurati per i diversi idrocarburi sono mostrati nel grafico di **figura 1.13**.

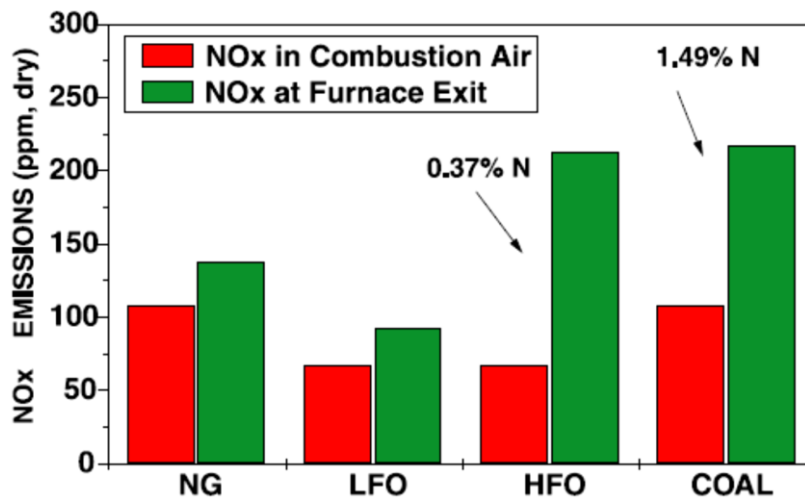


Figura 1.13: emissioni di ossidi di azoto [11].

Nel grafico sono riportate le concentrazioni di NO_x in uscita dal bruciatore e nell’aria viziata in ingresso. Per il gas naturale (NG) e per l’olio leggero (LFO), la produzione di NO_x durante la combustione è contenuta, dell’ordine di 20-30 ppm. I dati sperimentali, in particolare, mostrano una produzione minore quando si brucia olio leggero. Questo comportamento è attribuito alle diverse condizioni termiche cui sono state eseguite le due prove; infatti, la temperatura di uscita dalla fornace per il LFO è circa 90 °C inferiore rispetto al gas naturale.

L’incremento della concentrazione di NO_x rispetto ai valori di ingresso è invece rilevante per l’olio pesante e per il polverino di carbone, i quali mostrano livelli di inquinanti per i a 210 e 220 ppm, rispettivamente.

Questi due combustibili contengono azoto chimicamente legato (0.37% per HFO e 1.49% per il carbone), quindi oltre agli ossidi di azoto di tipo termico, sono importanti anche quelli di tipo *fuel*. A differenza del meccanismo *thermal*, il meccanismo *fuel* è poco influenzato dalla temperatura, di conseguenza la riduzione dei gradienti termici non ha effetto sulla produzione di questi NO_x.

Tuttavia, prove di combustione convenzionale per questi carburanti, nello stesso bruciatore sperimentale, hanno fornito emissioni di NO_x dell’ordine di 400-600 ppm per l’olio pesante e 800-

1000 ppm per il carbone. Il passaggio al regime mild consente comunque di ridurre del 60-70% la quantità degli ossidi di azoto prodotti.

Per quanto riguarda le emissioni di particolato, sono stati ottenuti valori abbastanza elevati per l’olio pesante, attorno a 400 mg/Nm³. Esperimenti successivi condotti migliorando il design dell’atomizzatore hanno fornito valori sensibilmente più bassi, compresi tra 15 e 20 ppm.

Ciò conferma il ruolo cruciale che ha il processo di atomizzazione sulla qualità della combustione di liquidi.

In [12] invece, in un bruciatore di laboratorio precedentemente utilizzato per idrocarburi gassosi e opportunamente modificato, è stata investigata la sostenibilità della combustione mild per il n-ottano, composto normalmente utilizzato come riferimento per rappresentare carburanti liquidi. La **figura 1.14** riporta l’influenza del rapporto di riciclo dei gas esausti sulle emissioni del processo; si osserva la possibilità di operare in regime mild per valori di K_v di circa 1.5, significativamente inferiori ai valori minimi richiesti per il metano e per il GPL.

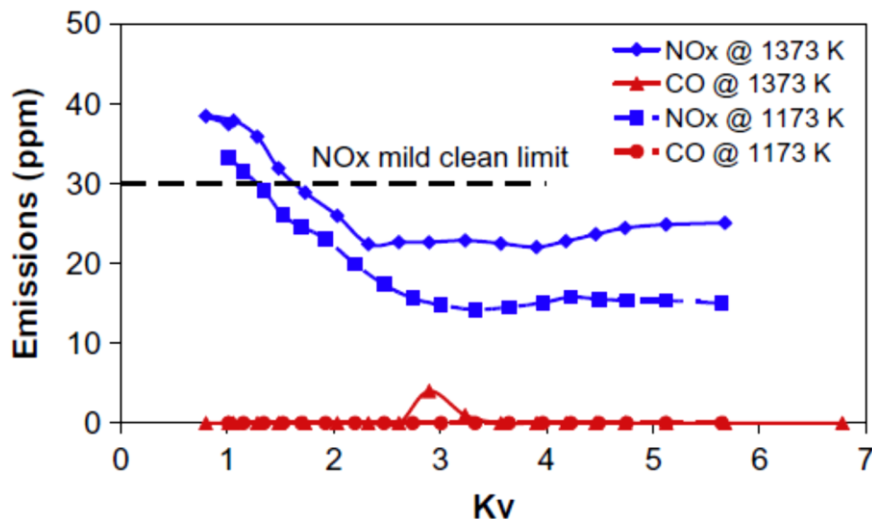


Figura 1.14: emissioni di NO_x e CO per combustione mild di n-ottano [12].

Questo valore limite inferiore ricavato per il n-ottano rispetto ai composti gassosi può essere spiegato ricordando che per avere un processo senza fiamma è necessario che il tempo caratteristico di miscelazione e il tempo caratteristico di reazione siano confrontabili. Per ottenere tale condizione s’incrementa la velocità di ingresso dei reagenti, che da un lato riduce i tempi di miscelazione per l’aumento della turbolenza, mentre dall’altro riduce la velocità delle reazioni chimiche riducendo la concentrazione di ossigeno.

Nel caso di idrocarburi liquidi, l’evaporazione dello spray di goccioline comporta un ulteriore rallentamento della velocità complessiva di combustione, permettendo di operare con concentrazioni di ossigeno superiori, quindi con K_v più bassi.

Un quadro più completo dei risultati è fornito nella mappa operativa di **figura 1.15**, in cui oltre ai limiti sul livello di diluizione del sistema, sono riportati i limiti di temperatura. La regione mild è delimitata da una temperatura inferiore di circa 1110 K e da una temperatura superiore di 1290 K. Per quanto riguarda la temperatura minima, non sono state riscontrate differenze significative tra combustibili liquidi e gassosi, poiché tale limite è dovuto alla formazione di CO, la quale risulta controllata dalle condizioni in camera di combustione e non dalla composizione del fuel. Invece il limite termico superiore, dovuto alla formazione di NO_x, è leggermente inferiore per il n-ottano rispetto ai gas. La presenza di goccioline di liquido che evaporano crea, in prossimità dell’atomizzatore, una regione caratterizzata da un elevato rapporto fuel/aria, in cui il meccanismo *prompt* NO_x può giocare un ruolo importante. Di conseguenza, per rispettare i limiti di emissione, è necessario ridurre maggiormente il contributo del meccanismo *thermal*, operando a temperature più basse.

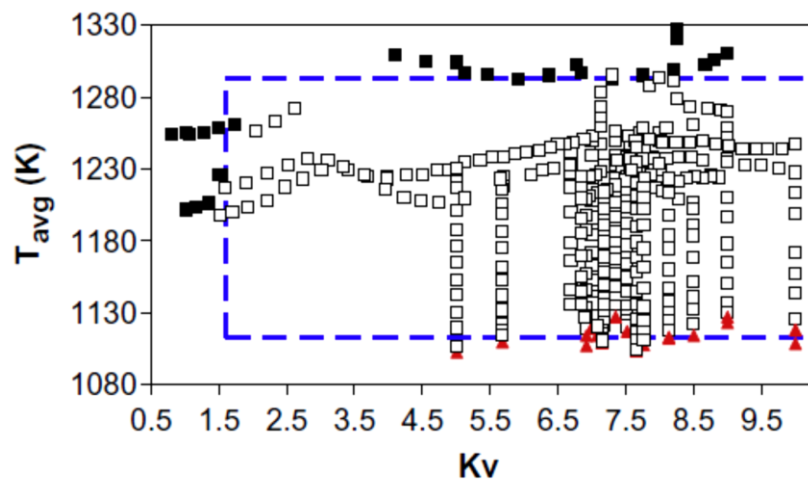


Figura 1.15: regione mild per il n-ottano. I simboli vuoti rappresentano casi all’interno della regione mild, mentre i quadrati e i triangoli pieni rappresentano casi fuori dai limiti di NO_x e CO, rispettivamente [12].

Un altro studio interessante sulla combustione *flameless* di liquidi è quello presentato in [13], in cui viene sviluppato un combustore a due stadi, da 20 KW di input termico, operante con kerosene come combustibile. Lo schema generale è mostrato in **figura 1.16**.

I reagenti, a differenza di quanto normalmente accade, non sono preriscaldati ma sono alimentati a temperatura ambiente.

Il kerosene è alimentato mediante un ugello posto sul fondo della camera primaria; allo spray viene imposta una componente tangenziale di rotazione (*swirl*) in senso orario. L’aria è iniettata tangenzialmente in senso antiorario, in modo da generare elevati sforzi di taglio sullo spray liquido, favorendone l’evaporazione e la miscelazione.

La forma conica della camera di combustione aiuta a creare una zona di forte ricircolazione dei gas esausti in prossimità dell’ingresso dei reagenti.

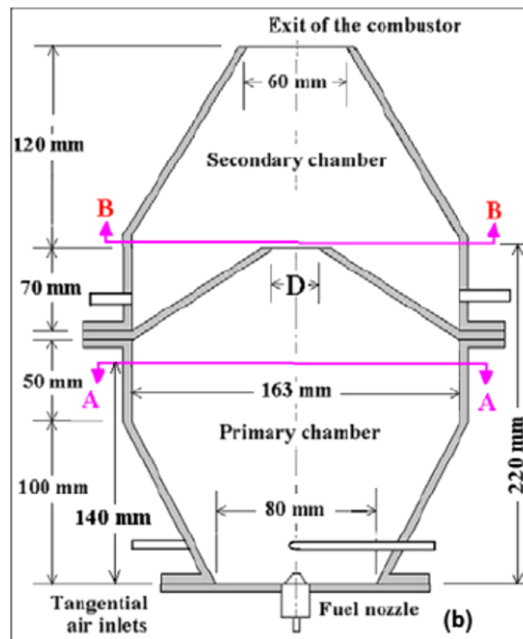


Figura 1.16: schema di un combustore a 2 stadi [13].

Sulla base del diametro di uscita della camera primaria, tre diverse configurazioni sono state considerate: 30 mm (D30), 45 mm (D45), 60 mm (D60). Tutte le altre dimensioni rimangono invariate nei tre casi.

Indagini preliminari condotte mediante codici CFD (Fluent 6.3), hanno dimostrato che minore è il diametro di uscita, maggiore è il grado di diluizione che si riesce ad ottenere, e quindi migliore è la capacità del sistema di operare in regime mild.

I risultati computazionali sono confermati dalle osservazioni sperimentali, come si può vedere in **figura 1.17**, dove è mostrata la transizione tra una fiamma convenzionale e la modalità flameless per i casi D45 e D30.

Per il diametro da 45 mm (**figura 1.17 a-c**) si nota che la luminosità della fiamma diminuisce sensibilmente ma non sparisce del tutto; il sistema non è in grado di operare in modo completamente flameless. Viceversa, nel caso D30 (**figura 1.17 b-d**) ho la totale scomparsa di fiamma e il fondo del bruciatore, così come l’ugello del kerosene, sono chiaramente visibili.

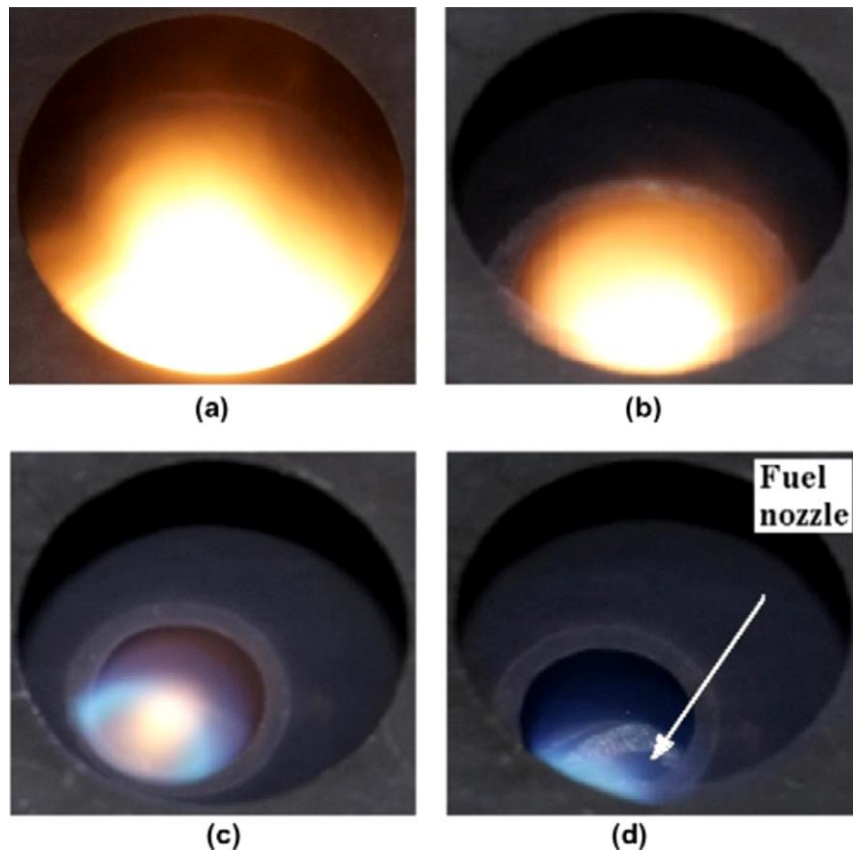


Figura 1.17: transizione tra combustione tradizionale e combustione mild per differenti configurazioni, (a-c) D45 e (b-d) D30 [13].

1.9 Atomizzazione

Nella combustione di liquidi, come già accennato, l’atomizzazione risulta essere uno degli aspetti più critici di tutto il processo. Infatti, essa determina l’area dell’interfaccia gas-liquido, da cui a sua volta dipendono l’efficienza degli scambi di materia, calore e quantità di moto, e di conseguenza la qualità dell’intero processo di combustione.

Per queste ragioni, nel seguito saranno brevemente presentati i principi generali alla base di questo fenomeno.

Prima di tutto, l’atomizzazione è un processo fisico che consiste nella rottura di strutture liquide, come ad esempio getti, lamine o gocce, a causa dell’instaurarsi di oscillazioni ondose sulla superficie liquida. Queste oscillazioni possono, in particolari condizioni, amplificarsi fino a portare alla disgregazione della struttura stessa (fenomeno noto come *break-up*). Durante il *break-up*, le oscillazioni sono formate dalle forze capillari, dovute alla tensione superficiale, e dalle forze inerziali, causate dalla velocità relativa tra liquido e gas.

Viceversa le forze viscosi tendono a ridurre le instabilità, ostacolando la distruzione della struttura liquida: a parità di tutti gli altri parametri, all'aumentare della viscosità del liquido aumentano le dimensioni delle particelle che si ottengono.

Il break-up è detto primario quando il fenomeno interessa la frantumazione del getto che esce direttamente dall'atomizzatore, mentre è detto secondario quando si ha la scissione di una goccia madre in più gocce figlie.

1.9.1 Break-up primario

Come detto in precedenza, il distacco di gocce dal getto liquido uscente dal sistema di atomizzazione è dovuto alla formazione di onde causate da perturbazioni dell'equilibrio statico dell'interfaccia gas-liquido. La causa principale di queste perturbazioni sono le forze di attrito conseguenti al moto relativo tra il liquido e la fase aeriforme circostante.

La presenza di onde superficiali non è però condizione sufficiente per la formazione di gocce; infatti, è necessario che tali onde raggiungano condizioni critiche, (in termini di pulsazione e lunghezza d'onda critica) per cui si formano delle creste dalle quali staccano particelle liquide.

Numerosi studi sperimentali per mezzo di tecniche ottiche sono stati condotti per valutare i meccanismi di formazione e i principali parametri caratteristici (i.e. dimensioni delle goccioline, penetrazione, angolo di diffusione) di uno spray.

I vari studi hanno dimostrato come la formazione di uno spray è governata da tre raggruppamenti adimensionali:

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

$$Re = \frac{\rho_L v D}{\mu_L} \quad (1.19)$$

- Il numero di Ohnesorge, che rappresenta il rapporto tra le forze viscosi e le forze capillari dovute alla tensione superficiale:

$$Oh = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \sigma D}} \quad (1.20)$$

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

$$We_g = \frac{\rho_g v^2 D}{\sigma} \quad (1.21)$$

dove μ_L , ρ_L e σ sono rispettivamente la viscosità, la densità e la tensione superficiale del liquido, ρ_g la densità della fase gassosa, v la velocità relativa tra le due fasi e D la dimensione caratteristica della vena liquida che deve essere nebulizzata.

Sulla base di questi parametri adimensionali si possono distinguere quattro regimi di break-up primario, come riportato in **figura 1.18**:

- Regime di *Rayleigh*: caratterizzato da una bassa velocità del fluido e da gocce le cui dimensioni superano il diametro della colonna liquida. La rottura avviene diversi diametri a valle dell’iniettore.
- Regime laminare-turbolento o primo regime indotto dall’aerodinamica (*first wind induced*): anche in questo caso il break-up ha luogo diversi diametri a valle dell’iniettore, ma le gocce presentano un diametro dello stesso ordine del diametro del getto.
- Secondo regime indotto dall’aerodinamica (*second wind induced*): caratterizzato da un numero di Weber superiore a 50; la frantumazione inizia leggermente a valle dell’iniettore e le gocce che si ottengono sono molto più piccole del diametro del getto.
- Regime di *atomizzazione*: avviene quando ho alte pressioni d’iniezione e un numero di Weber superiore a 200. E’ caratterizzato da un livello di disgregazione molto spinto.

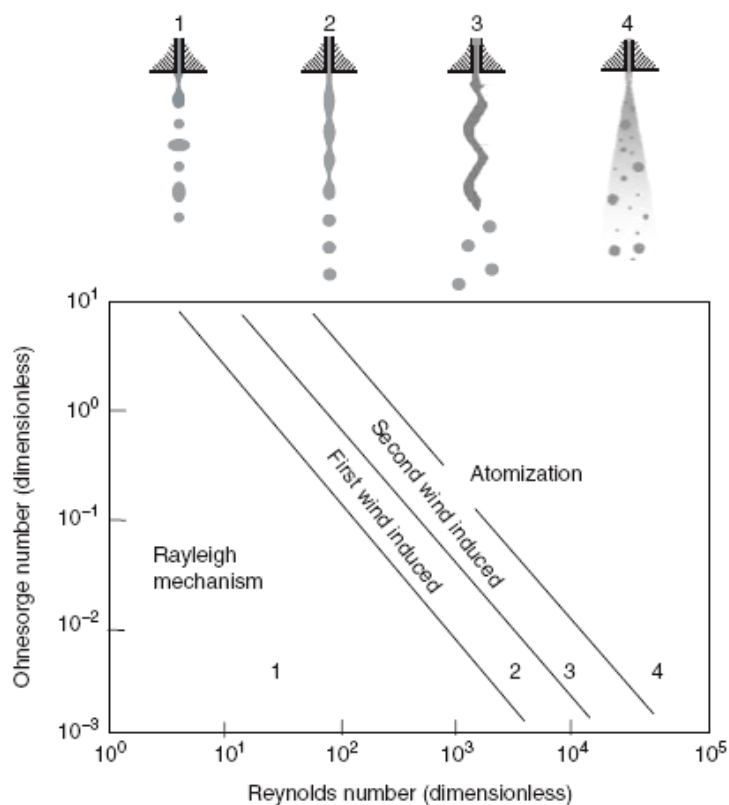


Figura 1.18: diversi regimi di break-up primario in funzione dei numeri di Ohnesorge e di Reynolds [27].

1.9.2 Break-up secondario

Le gocce formatesi durante il break-up primario possono ulteriormente rompersi in gocce ancora più piccole durante il loro moto all'interno dell'ambiente in cui vengono nebulizzate. Questo processo prende il nome di break-up secondario, e la sua corretta valutazione è molto importante per la determinazione della qualità finale del processo di atomizzazione.

Il meccanismo di atomizzazione secondaria è legato alle deformazioni che le gocce subiscono per effetto della non uniforme distribuzione di pressione sulla loro superficie, causata dal particolare campo di moto a cui sono soggette.

La dinamica di frantumazione delle gocce è molto complessa, in quanto dipende dall'insieme di forze che agiscono sulla singola particella (forze di inerzia, forze viscosi e forze capillari), nonché dalle condizioni di moto e da diversi parametri fisici che caratterizzano le due fasi, come ad esempio la temperatura, la pressione del gas e la differenza di densità.

La caratterizzazione rigorosa del break-up secondario è pertanto molto difficoltosa, quindi risulta conveniente rappresentare i diversi meccanismi di rottura in funzione del numero di Weber per la fase gas, dal momento che esso rappresenta il rapporto tra le forze aerodinamiche responsabili della rottura e la tensione superficiale del liquido, che svolge invece un'azione stabilizzante.

Sulla base di questo parametro adimensionale si possono distinguere cinque differenti modalità di rottura:

- Rottura vibrazionale ($We_g < 12$): si verifica quando il numero di Weber è molto basso (basse velocità) e avviene attraverso la divisione della goccia in grossi frammenti. Questo meccanismo presenta un tempo di rottura elevato rispetto agli altri meccanismi, per cui non è osservabile in tempi utili per le applicazioni pratiche.
- Rottura a sacchetto ($12 < We_g < 50$): questo meccanismo è analogo alla rottura di una bolla di sapone. La parte interna della goccia diventa sottile e si rompe in un numero molto grande di piccoli frammenti, mentre la parte esterna più spessa si rompe in seguito in un numero minore di frammenti più grandi.
- Rottura a ombrello ($50 < We_g < 100$): la rottura avviene in maniera molto simile al caso precedente, con l'unica differenza che una colonna di liquido si forma lungo l'asse della goccia. Anche in questo caso la rottura interessa da prima la zona più sottile e poi il bordo esterno e la colonna centrale.
- Rottura a strappamento superficiale ($100 < We_g < 350$): è caratterizzato da un continuo consumo dello strato esterno della goccia che si rompe in piccoli frammenti. Durante l'intero processo rimane una struttura residua di goccia.
- Rottura a sfangamento d'onda o catastrofica ($We_g > 350$): per numeri di Weber molto elevati, si firmano sulla superficie liquida delle onde molto piccole, le cui creste sono continuamente erose dalla corrente gassosa. Quando le onde di maggiore ampiezza penetrano nella goccia, si verifica la rottura catastrofica, che porta a un collasso multistadio in cui i frammenti più grandi subiscono ulteriori disgregazioni.

La rappresentazione grafica dei meccanismi appena descritti, ottenuta mediante tecniche di fotografia ultraveloce, è mostrata in **figura 1.19**.

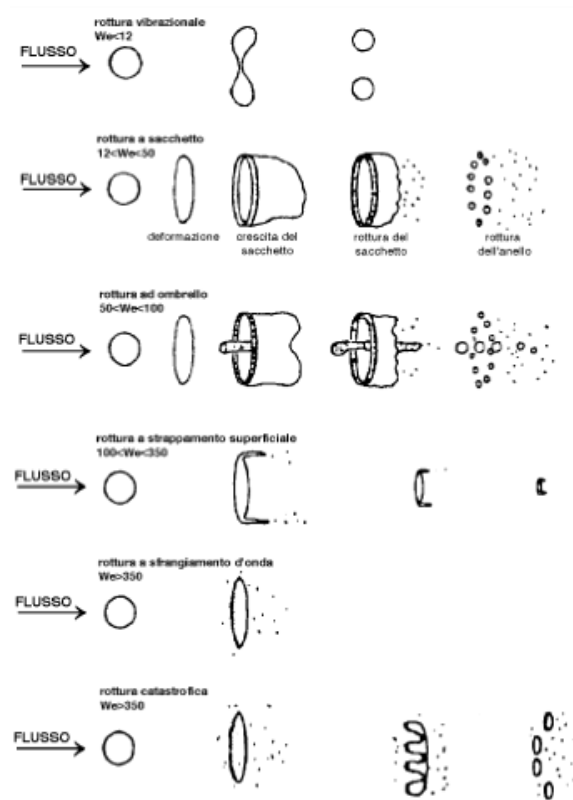


Figura 1.19: meccanismi di break-up secondario.

A questo punto è utile definire un numero di Weber critico al di sotto del quale la rottura della goccia non si verifica nei tempi tipici dei sistemi reali. Tale valore critico è ottenuto imponendo l’uguaglianza tra le forze aerodinamiche e le forze capillari e risulta:

$$We_g^c = \frac{\rho_g v^2 D}{\sigma} = \frac{8}{C_d} \quad (1.22)$$

in cui C_d è un coefficiente di efflusso che tiene conto della contrazione della vena liquida uscente dall’iniettore.

Il valore di We_g^c dipende dalla fluidodinamica della corrente gassosa e dalle proprietà fisiche delle due fasi, in particolare dalla viscosità del liquido.

In particolare, diverse analisi sperimentali hanno dimostrato come per bassi valori del numero di Ohnesorge, cioè per fluidi poco viscosi, il numero di Weber critico è circa costante con valori compresi tra 5 e 12; quando invece Oh assume valori superiori a 0.1, We_g^c cresce in modo molto rapido. In altre parole, se la viscosità è sufficientemente elevata, la rottura delle gocce diventa sempre più difficile, al limite impossibile.

In **figura 1.20** sono riportati gli andamenti del numero di Ohnesorge per diversi liquidi, in funzione del diametro delle gocce. La striscia grigia indica la zona di transizione tra i piccoli valori di Oh , per i quali la viscosità può essere trascurata, e i grandi valori di Oh , per cui la viscosità gioca invece un ruolo decisivo.

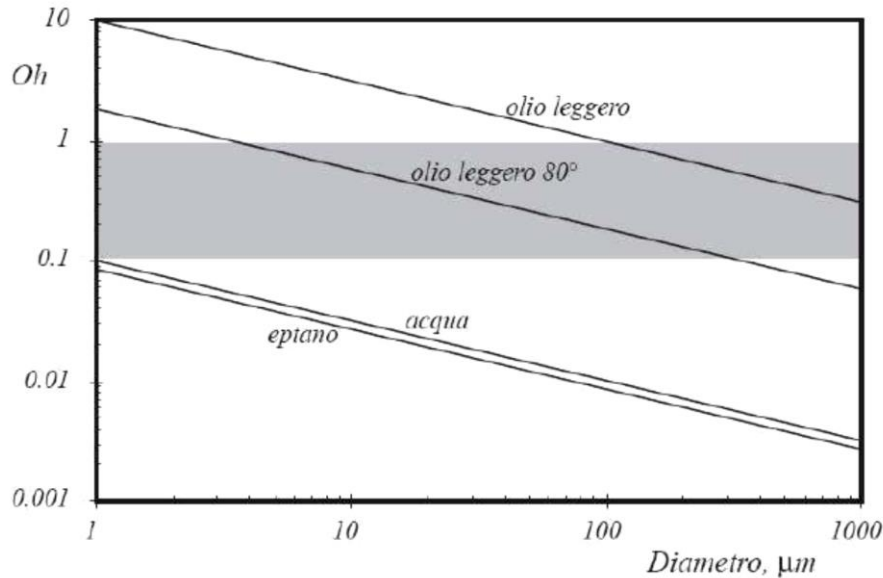


Figura 1.20: numero di Ohnesorge in funzione del diametro delle gocce per diverse sostanze [27].

Si osserva che nel caso dell’acqua e del n-eptano (studiato in questo lavoro di tesi) la viscosità può essere considerata ininfluenza per tutto il range di diametri considerati, cosa che non accade nel caso dell’olio leggero, dove si nota che l’atomizzazione risulta facilitata dal preriscaldamento a 80 °C.

Questo effetto è ancora più marcato per gli oli combustibili pesanti, che presentano valori di viscosità anche di un ordine di grandezza superiore rispetto all’olio leggero.

Dalla relazione (1.22) del numero di Weber critico è possibile ricavare l’espressione del massimo diametro delle gocce stabili:

$$D_{max} = \frac{\sigma We_g^c}{\rho_g v^2} \quad (1.23)$$

1.9.3 Dispositivi di atomizzazione

La nebulizzazione di liquidi è realizzata mediante particolari dispositivi generalmente chiamati atomizzatori. Esistono numerose varianti di atomizzatore, più o meno complesse, ma tutte accumulate dallo stesso obiettivo fondamentale: creare un’elevata velocità relativa tra il getto liquido e la fase gassosa presente nell’ambiente d’iniezione.

Sulla base della modalità con cui l’energia cinetica viene trasferita al fluido, gli atomizzatori possono essere classificati in tre tipologie principali:

- *pressure atomizers*, che utilizzano come forza motrice la pressione;
- atomizzatori pneumatici o *twin-fluid atomizers*, che sfruttano l’interazione con un flusso gassoso ausiliario;
- atomizzatori rotativi (*rotary atomizers*), che utilizzano l’energia meccanica generata da un sistema rotante.

Nei *pressure atomizers* il liquido è portato, mediante delle pompe, a una pressione notevolmente superiore a quella presente all’interno della camera in cui deve essere iniettato. In corrispondenza dell’orifizio di uscita dell’iniettore, a causa della riduzione della sezione di passaggio, l’energia di pressione viene convertita in energia cinetica, permettendo al liquido di entrare con un’elevata velocità relativa. Tale velocità relativa genera sulla superficie del getto una grande instabilità, causa della disgregazione.

In alcuni casi, al fine di aumentare il grado di instabilità, il liquido viene alimentato mediante condotti opportunamente inclinati, in modo tale da imprimergli delle componenti di velocità radiale e/o tangenziale. Si parla in questo caso di *pressure swirl atomizers*.

Gli atomizzatori appena descritti (rappresentati in **figura 1.21**) hanno il vantaggio di essere semplici dal punto di vista costruttivo ed economici, tuttavia sono poco adatti per fluidi molto viscosi e abrasivi, e sono poco flessibili a variazioni delle condizioni operative.

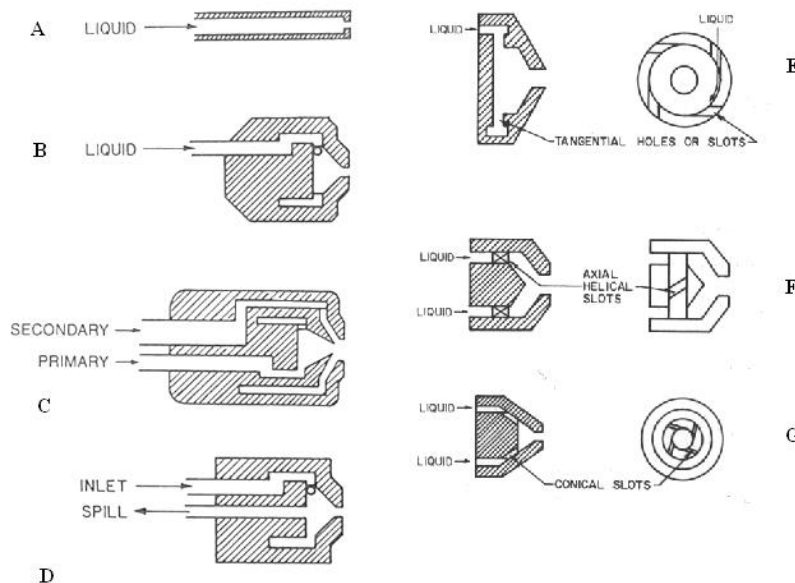


Figura 1.21: pressure atomizers.

Per quanto riguarda i *twin-fluid atomizers*, la causa che dell’atomizzazione è la differenza di velocità che si viene a creare tra il liquido e una corrente di gas (solitamente aria o azoto) che viene appositamente alimentata all’ugello. Si distingue tipicamente tra dispositivi assistiti ad aria (*air assisted*) e a corrente d’aria (*airblast*).

La prima tipologia utilizza una piccola portata d’aria ad alta velocità, maggiore di 100 m/s, che viene fatta interagire con il flusso liquido, o direttamente all’interno dell’atomizzatore stesso o immediatamente a valle della sezione di efflusso. I sistemi *airblast*, al contrario, utilizzano una portata di aria maggiore a più bassa velocità (< 100 m/s).

L’interazione tra i due fluidi può essere ottenuta facendo fluire la corrente liquida parallelamente al gas oppure in direzione ortogonale. Nel primo caso la distruzione del getto è provocata dalle onde superficiale, dovute alla forza di attrito, nel secondo caso, invece, è l’azione dinamica del gas a portare alla disgregazione della colonna liquida.

Rispetto ai *pressure atomizers*, gli atomizzatori pneumatici permettono di ottenere spray molto fini anche per liquidi molto viscosi e per un campo di portate più ampio. Sono però caratterizzati da una maggiore complessità costruttiva. Esempi di *twin-fluid atomizers* sono riportati in **figura 1.22**.

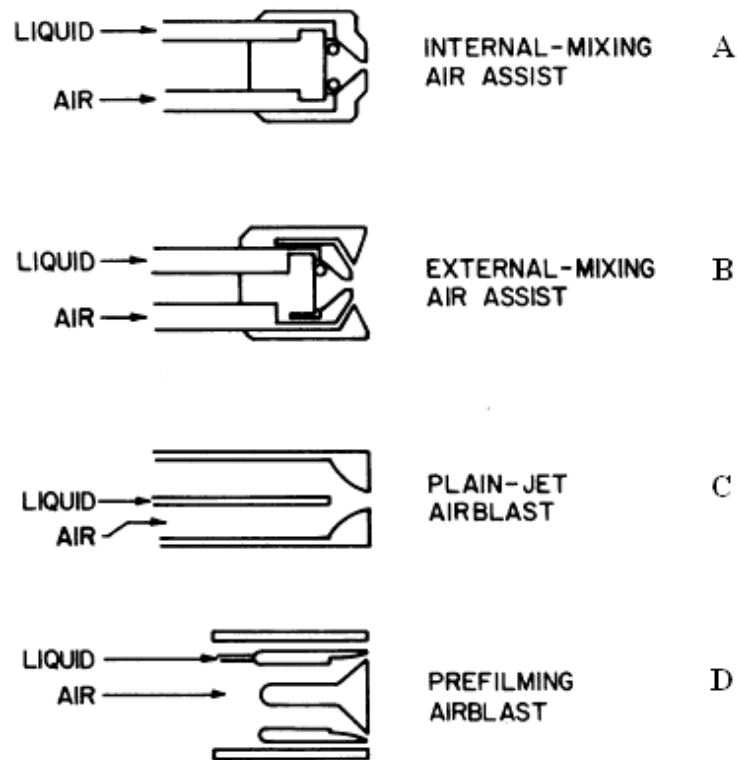


Figura 1.22: *twin-fluid atomizers*.

L’ultima categoria di nebulizzatori è rappresentata dai *rotary atomizers*, che sfruttano l’accelerazione centripeta provocata da un sistema rotante per ottenere un’elevata energia cinetica. Il fluido da atomizzare è iniettato su di un disco rotante azionato da un motore elettrico; per azione della forza centrifuga, il liquido è forzato verso l’esterno e si separa in gocce. Uno schema di questo dispositivo è mostrato in **figura 1.23**.

Il principale vantaggio di questa tecnologia è rappresentato dalla possibilità di variare indipendentemente la pressione di iniezione e la velocità di rotazione del disco, il che consente di avere grande flessibilità operativa e un maggiore controllo sulla qualità dello spray.

Inoltre la possibilità di operare a bassa pressione rende questo tipo di atomizzatori particolarmente adatti per liquidi con solidi sospesi, i quali causano problemi di usura nei sistemi ad alta pressione.

Gli svantaggi sono rappresentati dalla presenza di parti meccaniche in movimento che fanno crescere i costi d'investimento e manutenzione, e dal fatto che si ottengono spray mediamente meno fini rispetto alle altre tipologie. Sono pertanto poco adatti ai processi di combustione.

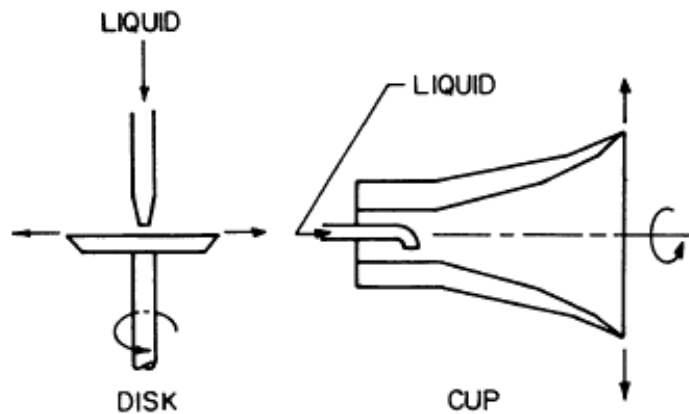


Figura 1.23: *rotary atomizer*.

Capitolo 2 – Modellazione matematica

2.1 Introduzione

La modellazione di un processo fluidodinamico consiste nella scrittura di una serie di relazioni matematiche in grado di rappresentare i vari fenomeni fisici coinvolti. Lo scopo è quello di riuscire a riprodurre il comportamento del sistema in esame, permettendo di studiare una vasta gamma di situazioni, come differenti condizioni al contorno e condizioni operative, o diverse geometrie dell'apparecchiatura, in tempi e a costi significativamente inferiori rispetto all'attività sperimentale.

I modelli tradizionalmente utilizzati per simulare i processi di combustione possono essere divisi in due categorie principali: i modelli termodinamici, basati sul principio di conservazione della massa e dell'energia e sulle equazioni di stato, e i modelli fluidodinamici, basati sull'integrazione delle equazioni di moto del fluido nello spazio e nel tempo.

A loro volta, i modelli termodinamici possono essere classificati secondo il livello di semplificazione in:

- modelli fenomenologici, che valutano solamente gli aspetti principali del processo da simulare, eseguendo delle semplificazioni sui fenomeni secondari;
- modelli zero-dimensionali, che non tengono conto in alcun modo della geometria e del moto;
- modelli mono-dimensionali, che si limitano a valutare l'evoluzione dei fenomeni lungo una direzione principale.

I modelli fluidodinamici, al contrario sono solitamente multidimensionali, poiché per descrivere in modo appropriato i complessi aspetti che caratterizzano una combustione, come per esempio l'evaporazione del combustibile, la miscelazione dei reagenti e la cinetica chimica, è necessario definire in modo dettagliato il campo di moto del fluido. Questi modelli, quindi, si basano sulla risoluzione di un sistema di equazioni differenziali, costituito di bilanci di materia, energia e quantità di moto nelle tre direzioni dello spazio. Ciò rende la risoluzione numerica di questi modelli molto onerosa con le attuali potenze di calcolo.

Le difficoltà numeriche, unite alla limitata conoscenza di alcuni dei fenomeni chimici e fisici che si vogliono investigare, fanno sì che, anche i modelli multidimensionali più evoluti, facciano ricorso a una serie d'ipotesi semplificative che ne limitano il campo di validità.

Le semplificazioni possono essere di modello, nel caso riguardino le modalità con cui è rappresentata la fisica del processo, o numeriche, se fanno riferimento al metodo risolutivo scelto per integrare il sistema di equazioni differenziali.

Sulla base di queste considerazioni, quindi, i modelli multidimensionali forniscono il più delle volte solo informazioni di tipo qualitativo, e richiedono sempre il confronto dei risultati con misurazioni sperimentali, al fine di confermarne la validità.

2.2 Computational Fluid Dynamic (CFD)

La fluidodinamica computazionale è uno strumento numerico che consente l'analisi di una vasta gamma di sistemi che coinvolgono il moto dei fluidi, gli scambi materiali e termici, e le reazioni chimiche; essa costituisce un mezzo predittivo molto versatile, potenzialmente in grado di affrontare qualsiasi tipo di problema, anche quelli per cui è impossibile o pericolosa la pratica sperimentale, come lo studio di eventi incidentali.

I campi di applicazione dei codici CFD comprendono, fra gli altri: l'industria aerospaziale, il settore medico, la meteorologia, l'industria di processo, l'industria automobilistica e il campo energetico.

In particolare, qui siamo interessati alla capacità di modellare i complessi meccanismi, tra loro strettamente interconnessi, che caratterizzano lo sviluppo di una fiamma, come la formazione di uno spray liquido, l'evaporazione, la turbolenza, l'irraggiamento termico e la cinetica chimica.

La diffusione di questi codici di calcolo ha subito una forte crescita soprattutto nell'ultimo decennio, a seguito del miglioramento della potenza dei computer e della conseguente riduzione dei tempi di calcolo. Tra i codici CFD disponibili in commercio, uno dei più utilizzati è ANSYS-FLUENT[®], impiegato in questo lavoro di tesi nella sua versione 14.0.

La procedura seguita dalla CFD per la soluzione di un generico problema può essere riassunta nei seguenti punti:

- 1) Definizione della geometria del processo che si vuole studiare;
- 2) Acquisizione della mesh di calcolo, ottenuta discretizzando il dominio spaziale in un numero più o meno ampio di celle;
- 3) Definizione dei modelli necessari a simulare il problema in esame. Nel caso di combustione senza fiamma è necessario definire il modello di turbolenza, lo schema cinetico, il modello d'interazione cinetica-turbolenza e il modello d'irraggiamento;
- 4) Imposizione delle condizioni al contorno e delle condizioni iniziali, come portata e composizione dei reagenti, le temperature delle correnti in ingresso e della parete del bruciatore, le condizioni di scambio termico con l'esterno, ecc.;
- 5) Scelta della tecnica numerica da usare per integrare il sistema differenziale. In questa fase, oltre che decidere il metodo risolutivo delle equazioni, si fissa la tolleranza ritenuta accettabile per la convergenza.

- 6) Analisi dei risultati ottenuti e loro eventuale utilizzo in un codice di post-processamento, per ricavare altre grandezze utili, come ad esempio la concentrazione di inquinanti nei fumi di combustione.

2.2.1 Soluzione numerica

FLUENT[®] 14 utilizza come metodo numerico quello dei volumi finiti (FVM), il quale prevede che il sistema di Partial Differential Equations (PDE) sia risolto su ogni singolo volume di controllo in cui è discretizzato il dominio di calcolo. Gli integrali di volume sono convertiti in integrali di superficie, utilizzando il teorema di Gauss-Green, e le equazioni continue sono approssimate da funzioni discrete; si ottengono in questo modo, per un calcolo stazionario, tanti sistemi di equazioni algebriche quante sono le celle della griglia.

La soluzione è memorizzata al centro della cella e ritenuta costante al suo interno. Il singolo volumetto si comporta come una specie di reattore perfettamente miscelato, che scambia energia e materia con le celle circostanti.

L'accuratezza dei risultati dipenderà, di conseguenza, dalle caratteristiche della griglia e dalla risoluzione spaziale adottata. E' possibile distinguere tra diverse tipologie di griglie:

- Griglie strutturate cartesiane: costituite da famiglie di rette parallele, tra loro mutuamente ortogonali. Ciò permette di identificare in modo univoco i volumi di controllo attraverso una terna di indici i,j,k . Queste mesh sono poco onerose dal punto di vista computazionale, ma presentano il limite di poter trattare solo domini formati dall'unione di rettangoli (2D) o parallelepipedi (3D).
- Griglie strutturate curvilinee: realizzate con la stessa logica delle griglie strutturate cartesiane ma caratterizzate da una maggiore flessibilità geometrica, che le rende adatte a discretizzare volumi più complessi. Richiedono tempi di calcolo maggiori rispetto alle precedenti.
- Griglie non strutturate: sono le griglie più flessibili e adatte alle geometrie complesse d'interesse industriale. Il dominio è suddiviso in elementi di forma arbitraria (tetraedri, esaedri) che possono essere facilmente addensati nelle zone di maggior interesse, anche in modo automatico nel corso della soluzione (griglie adattive). Gli svantaggi di tali griglie sono l'elevato costo computazionale e la maggiore complessità nell'implementazione.

In genere più piccole sono le dimensioni delle celle, minore è la differenza fra la soluzione numerica e la soluzione reale. Il ricorso a griglie troppo fini è, però, da evitare, in quanto può portare a tempi di elaborazione troppo lunghi.

Per quanto riguarda la procedura d'integrazione, è disponibile in letteratura una vasta gamma di algoritmi risolutivi, più o meno efficienti a seconda delle caratteristiche del sistema in esame.

L'algoritmo numerico costituisce, come accennato nel paragrafo precedente, lo schema iterativo seguito per giungere alla soluzione del problema partendo dalle condizioni iniziali e di bordo.

Il codice di calcolo qui utilizzato contiene al suo interno due metodi d'iterazione principali [16]: il metodo SIMPLE, per simulazioni in condizioni stazionarie, e il metodo PISO per calcoli in transitorio.

Poiché, nel corso di quest'attività di tesi, sono stati analizzati solo casi in condizioni steady-state, è stato utilizzato solamente l'algoritmo SIMPLE.

2.2.2 Criteri di validità dei risultati

Una volta definito il modello numerico e il procedimento iterativo per la sua soluzione, è necessario fissare dei criteri per stabilire la validità da un punto di vista numerico della soluzione trovata. I criteri più importanti normalmente presi in considerazione sono:

- consistenza: è la capacità del modello matematico di produrre un sistema di equazioni algebriche che risulta equivalente al sistema originario di equazioni differenziali, al tendere a zero della grandezza della singola cella;
- stabilità: un modello si definisce stabile se non amplifica l'errore numerico a ogni iterazione;
- convergenza: è la capacità del metodo numerico di generare una soluzione esatta al tendere a zero delle dimensioni del volume di controllo.

Per processi iterativi, uno dei metodi più comuni per valutare la convergenza è monitorare l'andamento dei residui.

Data una generica grandezza ϕ , la sua equazione di trasporto può essere espressa nella forma semplificata:

$$a_P \Phi_P + \sum_{nb} a_{nb} \Phi_{nb} = b_P \quad (2.1)$$

dove a_P e a_{nb} sono dei coefficienti dipendenti dalla soluzione b_P , aggiornati ad ogni iterazione.

Per una generica iterazione, l'equazione (2.1) non è soddisfatta, e lo scostamento dall'uguaglianza R_P si definisce residuo:

$$R_P = a_P \phi_P + \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} - b_P \quad (2.2)$$

I residui diminuiscono all'aumentare delle iterazioni, in quanto la soluzione numerica approssima sempre meglio la soluzione reale. Essi rappresentano, pertanto, una misura di convergenze poiché forniscono una buona stima di come l'equazione è risolta.

Se l'algoritmo di calcolo soddisfa i criteri appena definiti, in particolare se è consistente e stabile, si può dimostrare la sua indipendenza dalla griglia di calcolo utilizzata e che la soluzione è coerente da un punto di vista numerico. La coerenza numerica non garantisce anche la validità da un punto di vista fisico, la cui conferma richiede un'analisi critica dei risultati.

2.3 Modello fluidodinamico

2.3.1 Equazioni di Navier-Stokes

La fluidodinamica del processo di combustione senza fiamma, all'interno del bruciatore di laboratorio, è rappresentata dalle equazioni di Navier-Stokes, che forniscono la formulazione matematica dei principi di conservazione della massa, dell'energia e della quantità di moto.

Le equazioni scritte nella forma invariante, sono riportate di seguito:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \nabla(\bar{\tau}) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \rho T}{\partial t} = \frac{1}{c_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div} \left(\frac{\lambda}{c_p} \cdot \text{grad } T \right) + \frac{q_{rad}}{c_p} + \sum_{k=1}^r \frac{Q_k}{c_p} \cdot \omega_k \quad (2.5)$$

in cui: ρ è la densità del volumetto infinitesimo, \mathbf{v} è il vettore velocità, T è la temperatura, p è la pressione, $\bar{\tau}$ è il tensore degli sforzi viscosi, λ è la conducibilità termica, q_{rad} è il termine sorgente dovuto all'irraggiamento, ricavato attraverso un apposito modello, e Q_k è il calore di combustione dovuto alla k -esima reazione.

Introducendo un sistema cartesiano Oxyz e scomponendo il vettore velocità nelle sue componenti u , v , w lungo gli assi coordinati si ottiene un sistema di cinque equazioni differenziali, una per la massa e l'energia e tre per la quantità di moto:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho uv)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho uw)}{\partial z} = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho vu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho vw)}{\partial z} = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho wu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho wv)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w^2)}{\partial z} = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \rho T}{\partial t} = \frac{1}{c_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div} \left(\frac{\lambda}{c_p} \cdot \text{grad } T \right) + \frac{q_{rad}}{c_p} + \sum_{k=1}^r \frac{Q_k}{c_p} \cdot \omega_k \quad (2.10)$$

Nel sistema ottenuto sono presenti sei incognite: la densità, le tre componenti di velocità, la temperatura e la pressione. Per risolvere il problema è quindi necessario introdurre un'altra equazione che stabilisca un legame tra le diverse incognite. Si utilizza un'equazione di stato che esprime la pressione in funzione dell'energia interna specifica:

$$p = f(\rho, e) \quad (2.11)$$

2.3.2 Caratterizzazione della turbolenza

La turbolenza è un fenomeno fortemente irregolare e transitorio, caratterizzato dalla formazione di vortici che trasportano in modo caotico il fluido in tutte le direzioni. Infatti, per numeri di Reynolds elevati (forze inerziali dominanti rispetto alle forze viscosi), il fluido possiede un eccesso di energia che non riesce a dissipare in regime laminare e comincia a destabilizzarsi a livello macroscopico, con la formazione appunto dei vortici.

In corrispondenza dei vortici più grandi, di grandezza confrontabile con la dimensione caratteristica del sistema, l'effetto delle forze dissipative è trascurabile e l'energia viene trasferita, in cascata, agli aggregati turbolenti più piccoli, fino a giungere a una scala sufficientemente piccola, alla quale l'energia meccanica è dissipata in calore.

Nel processo di cascata dell'energia, il numero di Reynolds decresce progressivamente, passando da valori elevati in corrispondenza della macroscale a valori prossimi all'unità. La condizione limite $Re=1$ indica che alla microscale le forze viscosi diventano paragonabili alle forze inerziali, rendendo possibile la dissipazione per attrito. La più piccola scala turbolenta, identificata dal raggiungimento del numero di Reynolds critico, è chiamata scala di Kolmogorov, e la sua dimensione caratteristica η_k dipende solo dalle caratteristiche locali del fluido secondo [17]:

$$\eta_k = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.12)$$

dove ν è la viscosità cinematica e ε è la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta.

La deformazione degli elementi di fluido indotta dai vortici turbolenti produce un'intensificazione del mescolamento del sistema. Le fluttuazioni di velocità tipiche della turbolenza, infatti, hanno la capacità di trasportare una generica grandezza, come la temperatura o la concentrazione di una specie chimica, anche in assenza di moto medio in quella direzione. La diffusività del fluido arriva ad essere anche due o tre ordini di grandezza superiore rispetto al valore molecolare che si riscontra in regime laminare.

Le fluttuazioni del vettore velocità causano la fluttuazione temporale di tutte le altre grandezze fisiche, vettoriali e scalari, le quali oscillano su un'ampia banda di frequenze attorno ad un valore medio, come mostrato in **figura 2.1**.

La descrizione del moto turbolento è, in conformità a quanto detto in precedenza, un problema complesso, che richiede la soluzione delle equazioni di Navier-Stokes per scale spaziali e temporali tra loro molto diverse.

Fra i differenti approcci possibili, il più rigoroso è il DNS (*Direct Numerical Simulation*), che prevede la soluzione diretta delle equazioni del moto nella loro forma originaria, senza semplificazioni. In questo modo non si hanno perdite d'informazioni e il livello di dettaglio è massimo. Il limite di questo metodo è rappresentato dal costo computazionale, eccessivo per la maggior parte dei problemi reali.

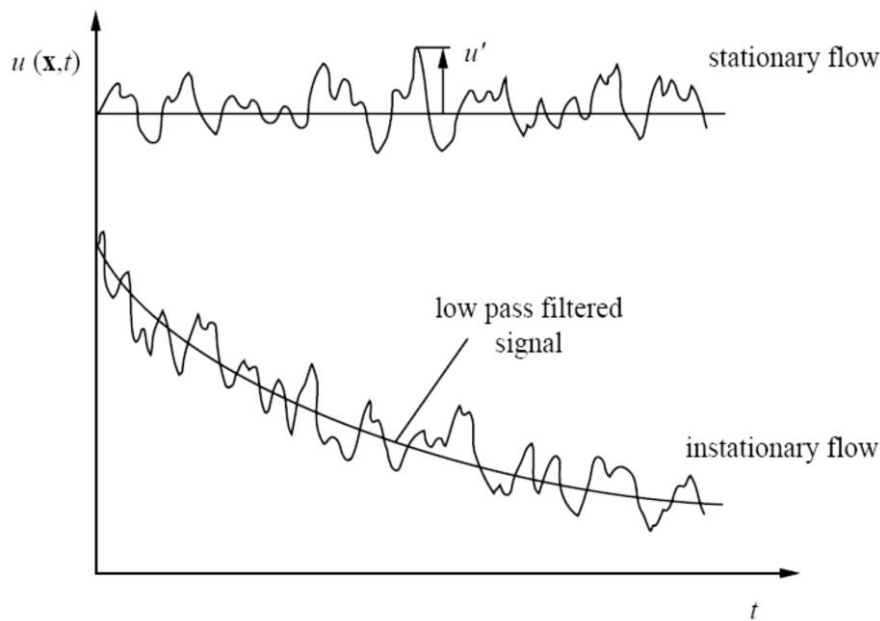


Figura 2.1: fluttuazioni turbolente attorno al valore medio [17].

La tecnica DNS richiede, infatti, una discretizzazione spaziale e temporale molto fine per riuscire a modellare anche le più piccole scale in gioco. All'aumentare del numero di Reynolds le dimensioni delle più piccole strutture turbolente diminuiscono, provocando un aumento delle difficoltà numeriche. Il DNS è, quindi attualmente applicabile soltanto per sistemi con basso numero di Reynolds. Nel caso di flussi reagenti la situazione è ulteriormente complicata dalla forte non linearità dei termini di generazione delle specie chimiche.

Un'alternativa è rappresentata dal metodo LES (*Large Eddy Simulation*) secondo cui vengono risolte in modo rigoroso solamente le scale più grandi del moto, associate ai vortici più energetici, mentre sono approssimate le scale più piccole. I tempi di calcolo sono di conseguenza sensibilmente inferiori, a scapito però, dell'accuratezza della soluzione, che sarà tanto inferiore quanto più sono pesanti le ipotesi semplificative.

In numerose applicazioni ingegneristiche non è necessario conoscere i valori istantanei delle varie grandezze, ma è sufficiente conoscerne l'andamento medio. Questo aspetto è molto utile nel caso della turbolenza, la quale, pur non presentando nessuna riproducibilità locale istantanea, presenta una riproducibilità media temporale. Su questa proprietà si basa l'approccio RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*), che prevede la mediazione delle equazioni del moto su un tempo t_m sufficientemente grande rispetto al tempo caratteristico delle fluttuazioni turbolente t_t , in modo tale da poterle ritenere statisticamente ininfluenti.

Questo approccio è largamente diffuso, giacché consente di semplificare notevolmente il problema, permettendo allo stesso tempo di ottenere informazioni accettabili sul comportamento del processo in esame.

2.3.3 Mediazione delle equazioni indefinite di bilancio

L'applicazione dell'approccio RANS richiede la mediazione delle equazioni di trasporto in modo tale da trasformarle in equazioni statistiche in grado di riprodurre l'andamento delle quantità medie. Per fare questo, ogni generica grandezza f può essere considerata come la somma di due contributi, uno medio \bar{f} , e uno fluttuante f' :

$$f = \bar{f} + f' \quad \text{con } \overline{f'} = 0 \quad (2.13)$$

Nell'equazione precedente, nota come decomposizione di Reynolds, la media temporale della grandezza f , nel periodo T è definita:

$$\bar{f}(t) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f(t) dt \quad (2.14)$$

Per i processi di combustione, caratterizzati da intense variazioni di densità, la media tradizionale introdotta da Reynolds è sostituita dalla media di Favre, che consente di considerare gli effetti della densità non costante. La media di Favre, pesata sulla densità ρ è espressa come:

$$\tilde{f} = \frac{\overline{\rho f}}{\bar{\rho}} \quad (2.15)$$

L'operatore media è intercambiabile con tutti gli operatori lineari, come la derivazione e la somma, mentre per il prodotto di due grandezze fluttuanti, la mediazione dà luogo a due contributi: $\overline{AB} = \bar{A} \cdot \bar{B} + \overline{A'B'}$.

Applicando l'operatore media al primo membro del bilancio di conservazione della quantità di moto in direzione x (2.7), si ottiene:

$$\overline{\frac{\partial \rho u}{\partial t}} + \overline{\nabla(\rho v u)} = \bar{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{\rho} \cdot \bar{v} \cdot \nabla \bar{u} + \overline{\nabla(\rho v' u')} \quad (2.16)$$

La non linearità delle equazioni di Navier-Stokes ha portato alla comparsa, nelle equazioni mediate, dei termini addizionali $\overline{\nabla(\rho u'_i u'_j)}$. Essi costituiscono degli sforzi aggiuntivi dovuti alla turbolenza, che si sommano agli sforzi viscosi, noti come sforzi di Reynolds o sforzi turbolenti.

La mediazione del termine di trasporto convettivo ha, in altre parole, generato un nuovo termine di trasporto legato alla fluttuazione turbolenta del vettore velocità, che si sovrappone al trasporto convettivo, incrementando sensibilmente i flussi di materia, energia e quantità di moto rispetto al caso laminare.

Gli sforzi di Reynolds $\tau_{i,j}^t$ costituiscono un tensore di nove componenti di cui solo sei sono indipendenti, essendo il tensore simmetrico. Le componenti del tensore sono sei nuove incognite, non essendo esplicitabili in funzione delle variabili dipendenti o indipendenti. La determinazione di queste incognite rappresenta il problema di chiusura della turbolenza.

2.4 Modelli di turbolenza

La chiusura della turbolenza è effettuata utilizzando degli appositi modelli, che permettono di esprimere il tensore degli sforzi di Reynolds in funzione delle variabili mediate, attraverso espressioni algebriche o tramite la risoluzione di ulteriori equazioni di trasporto.

I modelli di turbolenza si distinguono in due classi principali:

- modelli diretti;
- modelli di diffusione per gradiente.

2.4.1 Modelli diretti

I modelli diretti (*Reynolds Stress Model*) prevedono la scrittura di un'equazione di trasporto per ogni componente del tensore degli sforzi turbolenti. Per problemi tridimensionali, ciò implica la risoluzione di sei equazioni di trasporto addizionali. I modelli diretti sono particolarmente adatti a trattare fluidi complessi, che presentano forti componenti tangenziali e rotazionali, come i flussi soggetti a *swirl*, per cui non vale l'ipotesi d'isotropia.

La loro diffusione è però ancora molto limitata a causa delle difficoltà numeriche e dell'elevato costo computazionale richiesto.

2.4.2 Modelli di diffusione per gradiente

I modelli di diffusione per gradiente sono basati sull'ipotesi di Boussinesq, secondo cui gli stress turbolenti possono essere espressi come prodotto tra il gradiente di velocità del fluido e una grandezza definita viscosità turbolenta, attraverso una relazione analoga all'equazione di Newton per gli sforzi viscosi:

$$-\overline{\rho u'_i u'_j} = \mu_t \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \cdot \left(\overline{\rho} k + \mu_t \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \cdot \delta_{i,j} \quad (2.17)$$

dove μ_t è la viscosità turbolenta e k è l'energia cinetica turbolenta. Il secondo termine a destra dell'uguale è stato aggiunto per estendere l'ipotesi originale di Boussinesq agli sforzi normali.

A differenza dell'equivalente laminare, la viscosità turbolenta, non è una proprietà intrinseca del fluido, ma dipende dalle caratteristiche del moto e può, quindi, variare da punto a punto.

Il problema di chiusura delle equazioni di conservazione si sposta, sulla base delle considerazioni fatte, alla determinazione di μ_t .

Esistono diversi approcci per valutare la viscosità turbolenta, che si distinguono per il numero di equazioni di trasporto che è necessario risolvere.

I più semplici sono gli *zero equation model*, che non richiedono la soluzione di alcuna equazione differenziale, ma esprimono la viscosità turbolenta attraverso una relazione algebrica. Un esempio di questi modelli è quello proposto da Prandtl nel 1925, il quale prevede, per la viscosità turbolenta, la seguente espressione:

$$\mu_t = \bar{\rho} \cdot l_m^2 \cdot |\tilde{S}| \quad (2.18)$$

dove l_m è la lunghezza di miscelamento, ricavata da correlazioni empiriche, e \tilde{S} è il tensore degli sforzi medio, definito come:

$$\tilde{S} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.19)$$

Il modello di Prandtl è molto semplice, ma trova scarse applicazioni all'interno dei moderni codici fluidodinamici a causa della sua insufficiente accuratezza.

Un miglioramento è stato raggiunto con il modello di Prandtl- Kolmogorov, basato sulla risoluzione di un'equazione di trasporto per l'energia cinetica turbolenta k (*one equation model*). La viscosità turbolenta è, in questo caso, ottenuta da:

$$\mu_t = \bar{\rho} \cdot l_{PK} \cdot C_{\mu,PK} \cdot \sqrt{k} \quad (2.20)$$

dove l_{PK} è una lunghezza caratteristica valutata empiricamente, mentre $C_{\mu,PK}$ è una costante del modello, normalmente pari a 0.09.

Nonostante la maggiore complessità, il miglioramento di accuratezza rispetto all'approccio a zero equazioni è modesto, quindi anche l'utilizzo di questo modello è limitato.

2.4.3 Modello k-ε

Nella pratica si preferisce utilizzare modelli di chiusura più complessi, come il modello k-ε, tra i più diffusi nella simulazione numerica di processi di combustione. La viscosità turbolenta è espressa come:

$$\mu_t = \bar{\rho} \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2.21)$$

L'energia cinetica turbolenta k e la velocità di dissipazione per unità di massa ϵ , sono ottenute dalla risoluzione delle due seguenti equazioni di trasporto [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - \rho \cdot \epsilon - Y_M + S_k \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \epsilon u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + C_{1\epsilon} \cdot \frac{\epsilon}{k} \cdot (G_k + C_{3\epsilon} \cdot G_b) - C_{2\epsilon} \cdot \rho \cdot \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (2.23)$$

In queste equazioni:

- G_k rappresenta il termine di generazione dell'energia cinetica turbolenta dovuto ai gradienti di velocità media;
- G_b è il termine di generazione dell'energia cinetica turbolenta dovuto alla spinta di galleggiamento;
- Y_M è il contributo alla velocità di dissipazione globale dovuto alla comprimibilità del fluido;
- S_k e S_ε sono dei termini di generazioni definiti dall'utente;
- σ_k e σ_ε sono i numeri di Prandtl rispettivamente per k e ε ;
- $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, $C_{3\varepsilon}$ sono costanti ricavate sperimentalmente.

Le costanti e i numeri di Prandtl assumono di default i seguenti valori: $C_{1\varepsilon} = 1.44$, $C_{2\varepsilon} = 1.92$, $C_{3\varepsilon} = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$.

Il modello k - ε trova larga diffusione nelle modellazioni CFD per la sua relativa semplicità e la sua robustezza numerica. Tuttavia, essendo basato sull'assunzione di turbolenza completamente sviluppata e isotropa, presenta delle difficoltà a simulare sistemi poco turbolenti.

Dal momento che il bruciatore di laboratorio che si vuole modellare nel presente lavoro è caratterizzato, date le ridotte dimensioni, da bassi Reynolds, si è preferito utilizzare come modello di turbolenza il modello k - ω .

2.4.4 Modello k - ω

Il modello k - ω è un modello empirico, proposto nella sua forma standard da Wilcox [16], basato sulla risoluzione di un'equazione di trasporto per l'energia cinetica turbolenta k e una per il grado di dissipazione specifico ω , che può essere considerato come il rapporto tra k e ε .

Il modello presenta una struttura simile al modello k - ε , ma contiene alcune modifiche per tenere in conto gli effetti dovuti ai bassi numeri di Reynolds, alla compressibilità e all'espansione del fluido.

Le due equazioni di trasporto per k e ω sono riportate in seguito [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - Y_k + S_k \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + S_\omega \quad (2.25)$$

Tutti i termini presenti nelle relazioni precedenti saranno di seguito presentati, ad eccezione S_k e S_ω , che sono due termini sorgente definiti dall'utente.

Le diffusività efficaci Γ_k e Γ_ω sono espresse come:

$$\Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \quad (2.26)$$

$$\Gamma_{\omega} = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\omega}} \quad (2.27)$$

dove σ_k e σ_{ω} sono i numeri di Prandtl turbolenti, rispettivamente per k e ω , posti uguali a 2.
La viscosità turbolenta è calcolata come segue:

$$\mu_t = \alpha^* \cdot \frac{\rho k}{\omega} \quad (2.28)$$

α^* è un coefficiente di smorzamento che riduce la viscosità quando il numero di Reynolds è basso, migliorandone la stima. Esso è dato da:

$$\alpha^* = \alpha_{\infty}^* \left(\frac{\alpha_0^* + Re_t/R_k}{1 + Re_t/R_k} \right) \quad (2.29)$$

con:

$$Re_t = \frac{\rho k}{\mu \omega} \quad (2.30)$$

$$\alpha_0^* = \frac{\beta_i}{3} \quad (2.31)$$

$$R_k = 6 \text{ e } \beta_i = 0,072$$

Si nota che, quando il numero di Reynolds è molto elevato $\alpha^* = \alpha_{\infty}^* = 1$.

Il termine G_k rappresenta il termine di produzione dell'energia cinetica turbolenta, definito come:

$$G_k = -\rho \overline{u'_i u'_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (2.32)$$

In alternativa G_k può essere calcolato, in accordo con l'ipotesi di Boussinesq come:

$$G_k = \mu_i S^2 \quad (2.33)$$

dove S è il modulo del valore massimo del tensore degli sforzi.

La generazione di ω risulta invece pari a:

$$G_{\omega} = \alpha \frac{\omega}{k} G_k \quad (2.34)$$

Il coefficiente α è fornito da:

$$\alpha = \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha^*} \left(\frac{\alpha_0 + Re_t/R_{\omega}}{1 + Re_t/R_{\omega}} \right) \quad (2.35)$$

R_{ω} è posto pari a 2.95, mentre tutti gli altri parametri sono già stati definiti in precedenza.

La dissipazione dell'energia cinetica k è data da:

$$Y_k = \rho \beta^* f_{\beta^*} k \omega \quad (2.36)$$

in cui:

$$\beta^* = \beta_i [1 + \zeta^* F(M_i)] \quad (2.37)$$

$$\beta_i = \beta_\infty^* \left(\frac{\frac{4}{15} + (Re_t/R_\beta)^4}{1 + (Re_t/R_\beta)^4} \right) \quad (2.38)$$

$$f_{\beta^*} = \begin{cases} 1 & x_k \leq 0 \\ \frac{1+680x_k^2}{1+400x_k^2} & x_k > 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

$$x_k = \frac{1}{\omega^3} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (2.40)$$

con $\zeta^* = 1.5$; $R_\beta = 8$; $\beta_\infty^* = 0.09$. La dissipazione di ω è ottenuta da:

$$Y_\omega = \rho \beta f_\beta \cdot \omega^2 \quad (2.41)$$

dove:

$$f_\beta = \frac{1+70x_\omega}{1+80x_\omega} \quad (2.42)$$

$$x_\omega = \left| \frac{\Omega_{ij}\Omega_{jk}S_{ki}}{(\beta_\infty^*\omega)^3} \right| \quad (2.43)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.44)$$

$$S_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (2.45)$$

La funzione di compressibilità $F(M_t)$ è definita come:

$$F(M_t) = \begin{cases} 0 & M_t \leq M_{t0} \\ M_t^2 - M_{t0}^2 & M_t > M_{t0} \end{cases} \quad (2.46)$$

dove:

$$M_t^2 = \frac{2k}{\alpha^2} \quad (2.47)$$

$$\alpha = \sqrt{\gamma RT} \quad (2.48)$$

con $M_{t0} = 0.25$.

2.4.5 Modello Transition SST

Un modello di turbolenza ancora più sofisticato è il transition SST (Shear-Stress Transport), sviluppato per cercare di simulare la zona di transizione tra moto laminare e moto turbolento completamente sviluppato. Tale modello è basato sull'accoppiamento delle equazioni caratteristiche del modello k- ω con due nuove equazioni di trasporto, una per l'intermittenza e una per il γ e una per il momentum thickness Reynolds, parametro rappresentativo dell'inizio della transizione.

L'equazione di trasporto per l'intermittenza assume la seguente forma [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\gamma) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \gamma) = P_{\gamma 1} - E_{\gamma 1} + P_{\gamma 2} - E_{\gamma 2} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\gamma} \right) \frac{\partial \gamma}{\partial x_j} \right) \quad (2.49)$$

I termini sorgente di transizione sono definiti come segue:

$$P_{\gamma 1} = 2F_{length} \cdot \rho S \cdot (\gamma \cdot F_{onset})^{c_{\gamma 3}} \quad (2.50)$$

$$E_{\gamma 1} = P_{\gamma 1} \cdot \gamma \quad (2.51)$$

dove S è il modulo del tensore sforzi e F_{length} è un parametro che controlla la lunghezza della regione di transizione, determinato empiricamente.

Le sorgenti di distruzione/relaminarizzazione sono invece date da:

$$P_{\gamma 2} = 2c_{\gamma 1} \cdot \rho \Omega \gamma F_{turb} \quad (2.52)$$

$$E_{\gamma 2} = c_{\gamma 2} \cdot P_{\gamma 2} \cdot \gamma \quad (2.53)$$

con Ω modulo della vorticità.

Le funzioni che controllano il passaggio dal moto completamente turbolento alla zona di transizione sono definite nel seguente modo:

$$F_{onset} = \max(F_{onset2} - F_{onset3}, 0) \quad (2.54)$$

$$F_{turb} = e^{-\left(\frac{R_T}{4}\right)^4} \quad (2.55)$$

dove:

$$F_{onset2} = \min(\max(F_{onset1}, F_{onset1}^4), 2) \quad (2.56)$$

$$F_{onset3} = \max\left(1 - \left(\frac{R_T}{2.5}\right)^3, 0\right) \quad (2.57)$$

$$F_{onset1} = \frac{Re_\nu}{2.193 Re_{\theta c}} \quad (2.58)$$

$$Re_\nu = \frac{\rho y^2 S}{\mu} \quad (2.59)$$

$$R_T = \frac{\rho k}{\mu \omega} \quad (2.60)$$

La grandezza $Re_{\theta c}$ che compare nell'equazione (2.58) rappresenta il numero di Reynolds critico a cui l'intermittenza comincia a crescere all'interno del boundary layer. Esso è calcolato, in modo analogo a F_{length} , mediante una correlazione empirica in funzione di $\widetilde{Re_{\theta t}}$.

Le costanti che compaiono nell'equazione dell'intermittenza sono pari a: $c_{\gamma 1} = 0.03$; $c_{\gamma 2} = 50$; $c_{\gamma 3} = 0.5$; $\sigma_{\gamma} = 1.0$.

L'equazione di trasporto per il numero di Reynolds di transizione $\widetilde{Re_{\theta t}}$ si presenta come:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \widetilde{Re_{\theta t}}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \widetilde{Re_{\theta t}}) = P_{\theta t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sigma_{\theta t} (\mu + \mu_t) \frac{\partial \widetilde{Re_{\theta t}}}{\partial x_j} \right) \quad (2.61)$$

Il termine sorgente $P_{\theta t}$ è ricavato dalla relazione:

$$P_{\theta t} = c_{\theta t} \cdot \frac{\rho}{t} \cdot (Re_{\theta t} - \widetilde{Re_{\theta t}}) \cdot (1 - F_{\theta t}) \quad (2.62)$$

in cui:

$$t = \frac{500\mu}{\rho U^2} \quad (2.63)$$

$$F_{\theta t} = \min \left(\max \left(F_{wake} \cdot e^{\left(-\frac{y}{\delta}\right)^4}, 1 - \left(\frac{\gamma - 1/50}{1 - 1/50}\right)^2 \right), 1 \right) \quad (2.64)$$

$$\theta_{BL} = \frac{\widetilde{Re_{\theta t}} \mu}{\rho U} \quad (2.65)$$

$$\delta_{BL} = \frac{15}{2} \cdot \theta_{BL} \quad (2.66)$$

$$\delta = \frac{50\Omega y}{U} \cdot \delta_{BL} \quad (2.67)$$

$$Re_{\omega} = \frac{\rho \omega y^2}{\mu} \quad (2.68)$$

$$F_{wake} = e^{-\left(\frac{Re_{\omega}}{1E+5}\right)^2} \quad (2.69)$$

Le costanti per l'equazione di $\widetilde{Re_{\theta t}}$ assumono i seguenti valori: $c_{\theta t} = 0.03$; $\sigma_{\theta t} = 2$.

Nel modello Transition SST compaiono tre correlazioni empiriche, due per le grandezze $Re_{\theta c}$ e F_{length} già introdotte in precedenza, e una per il parametro $Re_{\theta t}$ che compare nell'equazione (2.62) e che rappresenta il Reynolds di transizione ricavato da prove sperimentali. Queste tre correlazioni non sono fornite da ANSYS e sono note solo le dipendenze funzionali:

$$F_{length} = f(\widetilde{Re_{\theta t}}) \quad (2.70)$$

$$Re_{\theta c} = f(\widetilde{Re_{\theta t}}) \quad (2.71)$$

$$Re_{\theta t} = f(Tu, \lambda) \quad (2.72)$$

con Tu intensità locale della turbolenza.

2.5 Modelli d'interazione cinetica-turbolenza

La velocità globale del processo di combustione è controllata, oltre che dal tempo caratteristico di reazione, anche dalla diffusione di reagenti e calore, e dalla velocità di miscelazione. In regime di moto turbolento, le fluttuazioni del campo di velocità aumentano, come già discusso in precedenza, l'intensità degli scambi materiali e termici, aumentando di conseguenza la velocità delle reazioni di ossidazione. L'incremento della cinetica chimica produce l'aumento della temperatura del sistema, che a sua volta influenza la velocità del flusso e di conseguenza il grado di turbolenza, come illustrato in **figura 2.2**.

Di conseguenza, oltre a definire il modello di turbolenza e lo schema cinetico, per simulare un processo di combustione è di fondamentale importanza introdurre un modello che sia in grado di rappresentare la mutua interazione esistente tra le reazioni chimiche e la fluidodinamica.

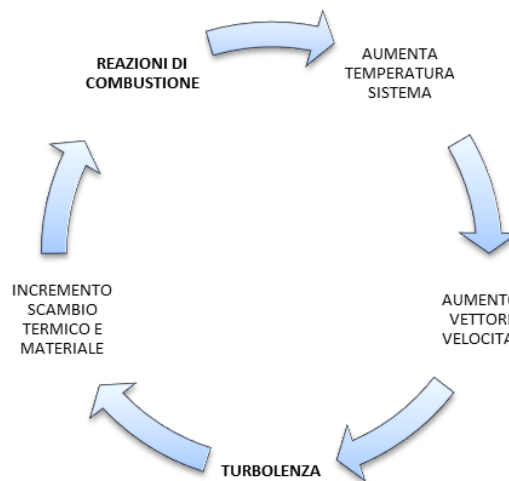


Figura 2.2: influenza tra turbolenza e reazioni chimiche.

Per poter valutare il livello d'interazione è necessario confrontare i tempi caratteristici della turbolenza (τ_t) e della cinetica chimica (τ_c). A questo scopo è utile introdurre il numero di Damköhler, definito come:

$$Da = \frac{\tau_t}{\tau_c} \quad (2.73)$$

In base al valore assunto da questo raggruppamento adimensionale, si possono individuare tre differenti regimi:

- $Da \gg 1$: le reazioni chimiche avvengono in modo estremamente veloce, e il loro tempo caratteristico è trascurabile rispetto al tempo di miscelazione. Il processo è dominato dal trasporto turbolento e si parla di regime diffusivo o di *fast chemistry*;
- $Da \ll 1$: il tempo delle reazioni chimiche è molto superiore rispetto al tempo di mixing turbolento. La velocità globale è pertanto controllata dalla cinetica e si parla di regime chimico (*slow chemistry*);
- $Da \approx 1$: le velocità di diffusione e di reazione sono dello stesso ordine di grandezza. In queste condizioni note come *finite rate chemistry*, il processo è controllato da entrambi i fenomeni.

Mentre nei processi di combustione tradizionali si opera in regime diffusivo, poiché le reazioni di ossidazione avvengono istantaneamente non appena i reagenti sono miscelati a livello molecolare, nei processi di combustione *mild* la situazione è più complessa. L'elevata ricircolazione interna dei gas esausti, infatti, provoca una forte diluizione dei reagenti, che, insieme alla riduzione del picco di temperatura, è responsabile della diminuzione della velocità di reazione. Allo stesso tempo l'alto rapporto di riciclo incrementa la velocità di miscelazione, e i due tempi caratteristici diventano confrontabili.

La situazione appena descritta è osservabile in **figura 2.3**, dove è riportata la distribuzione del numero di Damköhler, ottenuta da un'analisi numerica di un bruciatore industriale, per differenti rapporti di ricircolazione [18]. Il grado di ricircolo è stato aumentato riducendo, a portata costante, la sezione d'ingresso dell'aria.

Quando il bruciatore funziona in regime tradizionale (**figura 2.3 a**) si può notare che il numero di Damköhler è caratterizzato da valori elevati in corrispondenza del fronte di fiamma. In **figura 2.3 b-c**, dove la velocità del getto in ingresso è più alta e il sistema opera in regime *mild*, i valori di Da sono prossimi all'unità nella zona di reazione.

Il legame tra chimica e turbolenza per l'ossidazione senza fiamma è molto più stretto che in altri processi, quindi la corretta valutazione di questo aspetto è ancora più cruciale.

Poiché la turbolenza è stata modellata mediante un approccio RANS che prevede la mediazione delle equazioni di trasporto, l'obiettivo principale dei modelli di interazione cinetica-turbolenza è fornire un'espressione per il termine di generazione mediato.

La velocità di produzione per la generica specie è definita come il prodotto tra una costante cinetica e la produttoria delle concentrazioni delle diverse specie, ciascuna elevata a un opportuno coefficiente, ricavato da regressione dei dati sperimentali:

$$r_k = k(T) \cdot \prod_{j=1}^{NC} C_j^{\alpha_{j,k}} \quad (2.74)$$

Data la forte non linearità della precedente relazione, dovuta anche alla dipendenza della costante cinetica dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius, la velocità di reazione mediata è molto differente dalla velocità calcolata nelle condizioni medie:

$$\bar{r}_k \neq r_k(\bar{T}, \bar{C}_j) \quad (2.75)$$

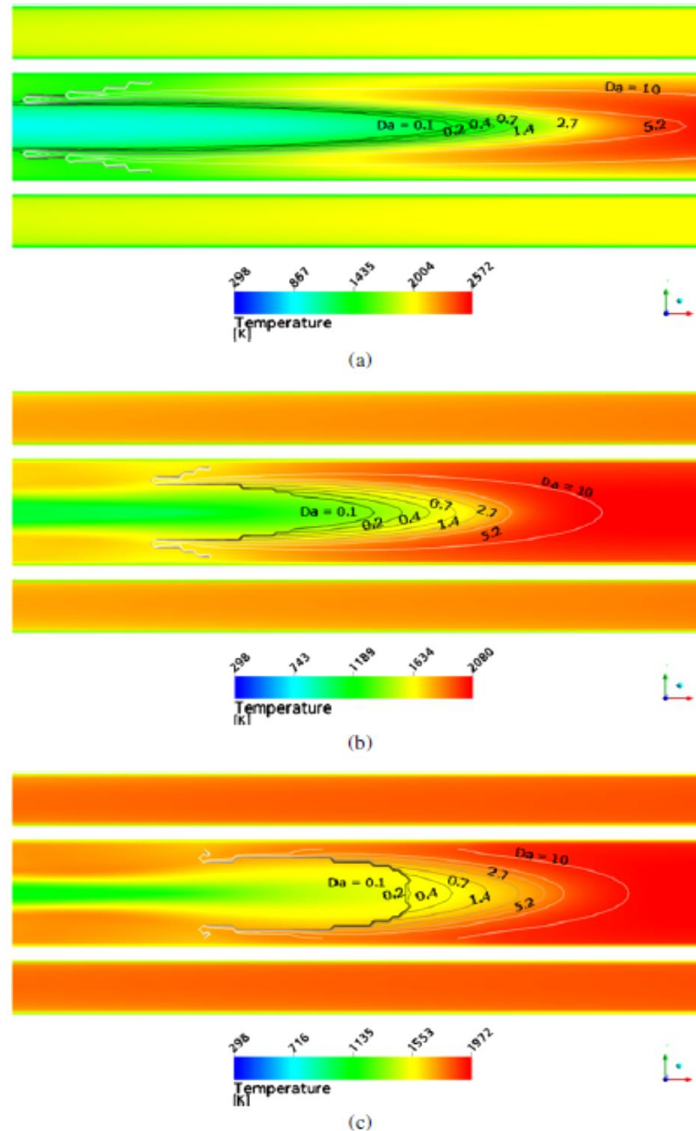


Figura 2.3: distribuzione della temperatura e del numero di Damköhler per differenti sezioni di ingresso: a) 339 mm²; b) 88 mm²; c) 46 mm² [18].

Per la stima del termine sorgente, sono disponibili in letteratura numerosi metodi, i quali possono essere suddivisi in due categorie principali:

- RRA (*Reaction rate approaches*): il termine sorgente è ricavato risolvendo tante equazioni di trasporto quante sono le specie coinvolte nel processo reattivo. Si tratta di metodi molto onerosi, soprattutto se si utilizzano schemi cinetici dettagliati;
- PVA (*Primitive variables approaches*): le equazioni di trasporto sono risolte solo per un numero limitato di variabili fondamentali, dalle quali, attraverso librerie precompilate, si risale a tutte le grandezze d'interesse.

Qui sono stati considerati solamente i modelli RRA, in particolare saranno presentati il modello ED (*eddy dissipation*), il modello ED/FR (*eddy dissipation/finite rate*) e il modello EDC (*eddy dissipation concept*).

2.5.1 Modello Eddy-Dissipation (ED)

Il modello ED è tra i più diffusi nelle applicazioni industriali per la sua semplicità d'implementazione e per le ridotte capacità di elaborazione richieste. Esso è basato sull'ipotesi denominata *mixed-burned*, la quale prevede che i reagenti si trovino inizialmente in vortici completamente separati e che la combustione avvenga istantaneamente una volta che combustibile e comburente si sono miscelati. La velocità che controlla il processo è quindi la velocità di miscelazione.

La velocità $R_{i,r}$ di produzione della specie i a seguito della reazione r , è data dalla minore tra le seguenti due espressioni [16]:

$$R_{i,r} = v'_{i,r} \cdot M_{\omega,i} \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{\varepsilon}{k} \cdot \min\left(\frac{Y_R}{v'_{R,r} \cdot M_{\omega,R}}\right) \quad (2.76)$$

$$R_{i,r} = v'_{i,r} \cdot M_{\omega,i} \cdot A \cdot B \cdot \rho \cdot \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j^N v''_{j,r} \cdot M_{\omega,j}} \quad (2.77)$$

dove Y_R e Y_P sono le frazioni massive di ciascun reagente R o prodotto P , $v'_{i,r}$ è il coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione r , $M_{\omega,i}$ è il peso molecolare della specie i , A e B sono due costanti empiriche che valgono rispettivamente 4.0 e 0.5.

Secondo le equazioni appena definite, la combustione procede quando è presente turbolenza e la velocità di reazione è controllata dalla scala temporale di miscelazione dei macrovortici k/ε .

Il modello richiede la presenza dei prodotti per avviare la reazione, poiché le loro frazioni massive compaiono nell'equazione (2.53). FLUENT[®] pone nella fase di inizializzazione tali frazioni pari a 0.01, valore solitamente sufficiente per innescare il processo reattivo.

2.5.2 Modello Eddy-Dissipation/Finite Rate (ED/FR)

Si tratta di una variante del modello ED, introdotta per considerare l'effetto di una cinetica di reazione il cui tempo caratteristico non può a priori essere trascurato rispetto al tempo globale del processo.

Il modello si basa quindi sulla valutazione della velocità di reazione, secondo un'espressione di Arrhenius, e della velocità di miscelazione turbolenta; si valuta poi la minore di queste due grandezze, che viene ritenuta la velocità controllante.

Le velocità di Arrhenius e di *eddy-dissipation* sono calcolate, per la reazione diretta e inversa separatamente, mediante le seguenti espressioni [16]:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma \cdot (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \cdot \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{v''_{j,r}} \right) \quad (2.78)$$

$$R_{i,r} = v'_{i,r} \cdot M_{\omega,i} \cdot A \cdot \rho \cdot \frac{\varepsilon}{k} \cdot \min \left(\frac{Y_R}{v'_{R,r} \cdot M_{\omega,R}} \right) \quad (2.79)$$

$$R_{i,r} = v'_{i,r} \cdot M_{\omega,i} \cdot A \cdot B \cdot \rho \cdot \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j v''_{j,r} \cdot M_{\omega,j}} \quad (2.80)$$

in cui $\eta'_{j,r}$ è l'ordine di reazione del reagente j nella reazione r ; per i prodotti gli ordini di reazione sono assunti pari ai coefficienti stechiometrici.

La velocità di Arrhenius svolge la funzione di “interruttore” cinetico, impedendo la reazione prima del supporto della fiamma. Una volta che questa si è accesa, la velocità di *eddy-dissipation* è generalmente la più bassa ed è quella che controlla la combustione.

Nonostante queste correzioni, anche l'approccio ED/FR si è dimostrato inefficace nel riprodurre il comportamento di un combustore *flameless*, come si vede in **figura 2.4**, dove sono riportati i campi di temperatura ottenuti dall'analisi numerica di un bruciatore alimentato con metano [25].

Si può notare come nel caso a, ottenuto con il modello ED/FR e cinetica one-step, sia presente una zona ad alta temperatura in prossimità dell'ugello. Negli altri casi, in cui si è utilizzato il modello EDC con cinetica globale e con tre diversi schemi dettagliati, si osserva invece una temperatura più uniforme in tutta la regione di reazione.

In questa tesi si è pertanto scelto di utilizzare come modello d'interazione cinetico-turbolenta, l'EDC, il quale sarà descritto nella prossima sezione.

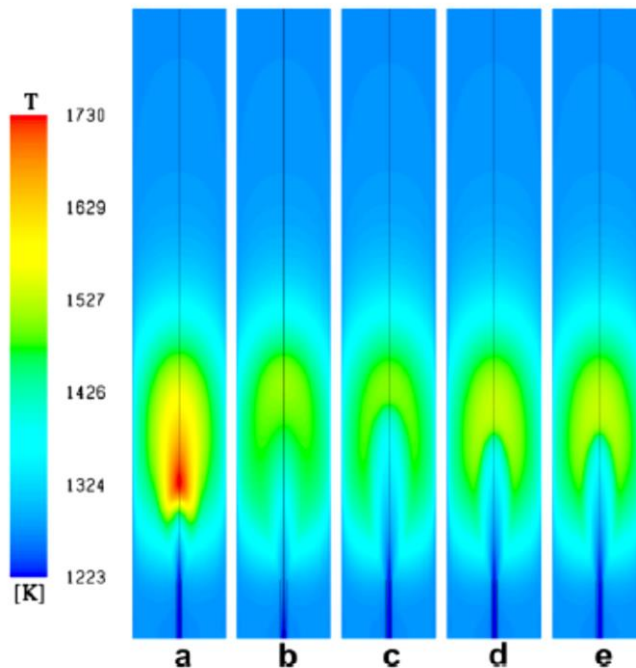


Figura 2.4: distribuzione di temperatura in un bruciatore operante in regime *mild*, per differenti condizioni: a) ED/FR con cinetica 1-step; b) EDC con cinetica 1-step; c) EDC con schema KEE-58; d) EDC con schema DRM-19; e) EDC con schema GRI-30 [25].

2.5.3 Modello Eddy-Dissipation-Concept (EDC)

Il modello è stato proposto per la prima volta da Magnussen [19], con l'obiettivo principale di estendere il campo di applicabilità del modello ED attraverso l'inclusione di meccanismi cinetici dettagliati nello studio di flussi turbolenti.

Affinché una reazione chimica abbia luogo, è necessario che i reagenti si trovino miscelati alla scala molecolare, a una temperatura sufficientemente elevata. E' noto che i fenomeni microscopici responsabili della miscelazione molecolare, sono gli stessi che controllano la dissipazione dell'energia turbolenta in calore.

Giacché la dissipazione viscosa avviene in corrispondenza dei più piccoli aggregati turbolenti, in cui le forze inerziali diventano meno importanti, il modello EDC di Magnussen ipotizza che le reazioni chimiche siano localizzate proprio all'interno di queste strutture, denominate *fine structures* e assimilabili a reattori perfettamente miscelati (PSR).

Le *fine structures* sono pensate come dei tubi di vorticità di diametro η dello stesso ordine della scala di Kolmogorov, localizzate nelle regioni fortemente deformate attorno ai macrovortici di dimensione λ , come schematizzato in **figura 2.5**.

Essendo le reazioni chimiche confinate in una porzione limitata dello spazio, per determinare la velocità di reazione è necessario determinare la frazione di volume occupata dalle *fine structures* e il flusso di materia tra quest'ultime e il fluido circostante. Per fare ciò occorre considerare il meccanismo attraverso il quale l'energia meccanica è trasferita dal flusso principale fino alla microscala, dove viene dissipata.

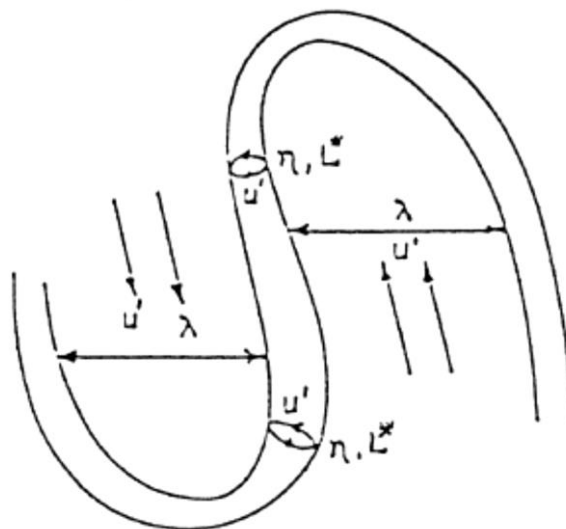


Figura 2.5: rappresentazione schematica di un vortice di *fine structures* [20].

Il regime di moto turbolento è caratterizzato da uno spettro di vortici di dimensioni molto diverse, e l'energia cinetica è trasferita in cascata mediante gli sforzi che si creano tra i vortici adiacenti. La maggior parte dell'energia turbolenta è generata dall'interazione del flusso principale con gli aggregati più grandi, mentre la sua dissipazione in calore, dovuta al lavoro compiuto dalle forze molecolari, viceversa avrà luogo principalmente nelle strutture più piccole. Il meccanismo appena descritto è illustrato in **figura 2.6**.

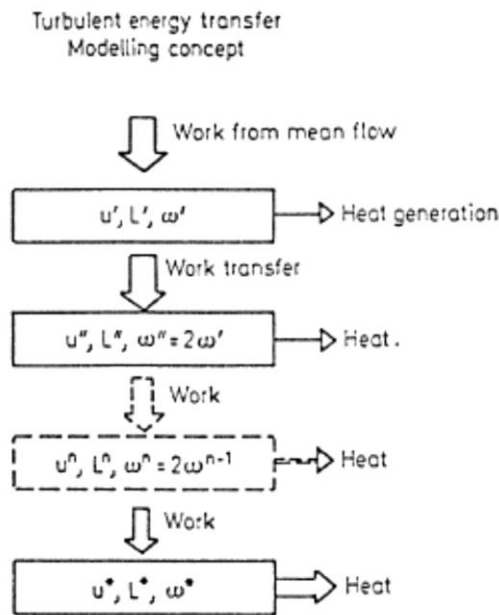


Figura 2.6: modello di trasferimento dell'energia attraverso le diverse scale turbolente [20].

La prima scala turbolenta, rappresentata dai vortici più grandi, è caratterizzata da una velocità turbolenta u' , una lunghezza caratteristica L' e una velocità di deformazione definita come:

$$\omega' = u'/L' \quad (2.81)$$

La velocità di dissipazione per questo livello può essere espressa da:

$$\varepsilon' = \xi^2 \cdot \left(12 \cdot \frac{u'}{L'} \cdot u''^2 + 15 \cdot \nu \cdot \left(\frac{u'}{L'} \right)^2 \right) \quad (2.82)$$

Nell'espressione precedente, il primo termine all'interno della parentesi rappresenta l'energia meccanica trasferita al successivo livello di turbolenza, mentre il secondo termine indica la dissipazione viscosa (trascurabile) al primo livello.

Il secondo livello, in modo analogo è caratterizzato dalla velocità u'' , dalla dimensione L' e dalla velocità di deformazione $\omega''=2\omega'$.

Il bilancio di energia cinetica turbolenta per questa scala è dato da:

$$\xi^2 \cdot 12 \cdot \frac{u'}{L'} \cdot u''^2 = \xi^2 \cdot \left(12 \cdot \frac{u''}{L''} \cdot u'''^2 + 15 \cdot \nu \cdot \left(\frac{u''}{L''} \right)^2 \right) \quad (2.83)$$

Lo schema si ripete iterativamente fino al raggiungimento della scala caratteristica delle *fine structures*, in cui tutta l'energia trasferita dal livello superiore è completamente convertita in calore.

Considerando che la turbolenza sia isotropa, cioè con caratteristiche uguali in tutte le direzioni, e combinando i bilanci energetici per le diverse scale, si ottengono le seguenti relazioni per le grandezze caratteristiche delle *fine structures*:

$$u^* = 1.74 \cdot (\nu \cdot \varepsilon)^{1/4} \quad (2.84)$$

$$L^* = 1.43 \cdot \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (2.85)$$

Sulla base delle considerazioni appena effettuate, la frazione massiva occupata dalle *fine structures* può essere espressa secondo il modello di Corsin come:

$$\gamma^* = \left(\frac{u^*}{u'} \right)^3 \quad (2.86)$$

Assumendo che le *fine structures* si trovino in regioni a energia circa costante, la precedente equazione (2.62) può essere riscritta nel seguente modo:

$$\gamma^* = \gamma_\lambda \cdot \left(\frac{u^*}{u'} \right)^2 \quad (2.87)$$

dove $\gamma_\lambda = \frac{u^*}{u'}$ è la frazione massiva delle *fine structure regions*, ossia le regioni occupate dalle *fine structures* e dalla porzione di fluido con cui scambiano materia.

Esplicitando nella definizione di γ^* l'energia cinetica turbolenta e la sua velocità di dissipazione, si ottiene:

$$\gamma^* = C_\gamma \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{3/4} \quad (2.88)$$

C_γ è una costante posta di default pari a 2.1377.

Il flusso di materia scambiato tra le *fine structures* e il fluido circostante, per unità di massa e di tempo, può essere definito come il rapporto tra la velocità di attraversamento delle *fine structures* e la loro dimensione caratteristica:

$$m^* = 2 \cdot \frac{u^*}{L^*} \quad [1/s] \quad (2.89)$$

Sostituendo le espressioni (2.60-2.61), si ottiene:

$$\dot{m}^* = 2.43 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2} \quad (2.90)$$

Il tempo di residenza all'interno delle *fine structures* si definisce come:

$$\tau^* = \frac{1}{\dot{m}^*} = C_\tau \cdot \left(\frac{v}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad [s] \quad (2.91)$$

dove la costante C_τ è normalmente fissata al valore di 0.4082.

Il modello EDC prevede che le reazioni chimiche avvengono all'interno delle *fine structures*, le quali occupano una frazione γ^* di ogni cella di calcolo. La velocità di reazione dipenderà, quindi, dalla velocità di trasferimento di materia tra *fine structures* e fluido circostante, per unità di massa di fluido, secondo la relazione:

$$R_i = \frac{\rho^* \gamma_\lambda^2}{\tau^* \cdot (1 - \gamma_\lambda^3)} \cdot (Y_i^* - Y_i^0) \quad (2.92)$$

in cui Y_i^* e Y_i^0 sono le frazioni massive della specie i all'interno della *fine structure* e nel fluido circostante, τ^* è il tempo di residenza dato dalla (2.67) e γ_λ è la frazione delle *fine structure regions*.

La frazione massiva media della specie i all'interno della cella è data da:

$$Y_i = \gamma^* \cdot Y_i^* + (1 - \gamma^*) \cdot Y_i^0 \quad (2.93)$$

L'effetto della cinetica chimica è valutato utilizzando un modello di reattore omogeneo perfettamente miscelato per descrivere il comportamento dentro la *fine structure*, come illustrato in **figura 2.7**.

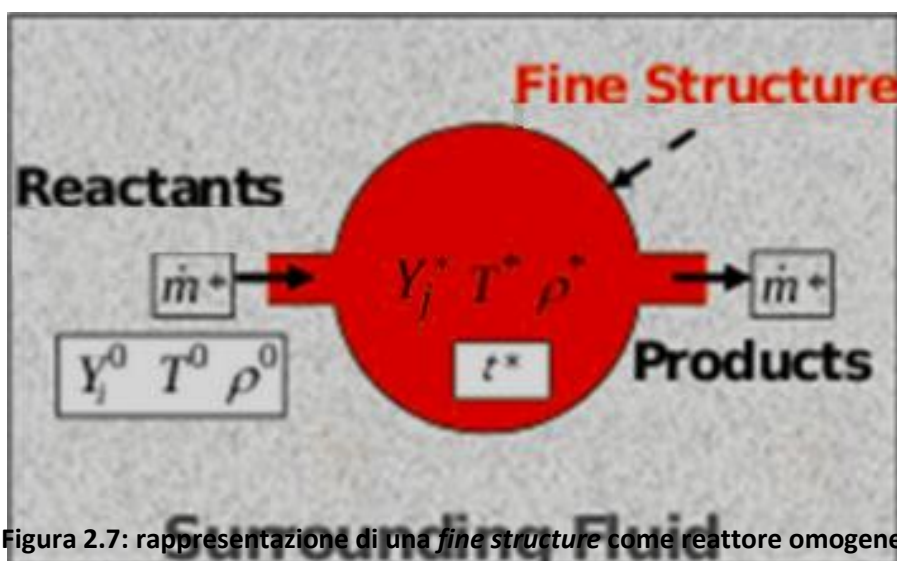


Figura 2.7: rappresentazione di una *fine structure* come reattore omogeneo.

Il sistema di equazioni differenziali rappresentativo di questi reattori è:

$$\frac{dY_i^*}{dt} = r_i + \theta_r \cdot (Y_i^0 - Y_i^*) \quad (2.94)$$

$$\frac{dh^*}{dt} = \theta_r \cdot \sum_{i=1}^{NC} (Y_i^0 \cdot h_i^0 - Y_i^* \cdot h_i^*) \quad (2.95)$$

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (2.96)$$

dove h_i^0 e h_i^* sono le entalpie specifiche della specie i -esima, della corrente in ingresso e di quella in uscita al reattore, θ_r è la velocità di miscelazione posta pari a $1/\tau^*$ e r_i è il termine di produzione calcolato secondo un'espressione di Arrhenius.

Nell'ipotesi di stazionarietà l'equazione che descrive il reattore diventa la seguente:

$$\frac{Y_i^* - Y_i^0}{\tau^*} = r_i \quad (2.97)$$

con r_i funzione della composizione e della temperatura all'interno della *fine structure*.

L'utilizzo di un modello di reattore al suo interno rende l'EDC particolarmente adatto allo studio di processi di combustione in regime turbolento, con schemi cinetici dettagliati. L'utilizzo di meccanismi dettagliati permette di migliorare le capacità predittive, ma genera spesso problemi *stiff*, a causa delle scale temporali molto diverse cui avvengono i vari fenomeni considerati. La risoluzione numerica è di conseguenza molto onerosa.

Il modello EDC è per questa ragione utilizzato soltanto quando l'ipotesi di chimica veloce non sia accettabile, come per esempio nei processi *mild*, o per indagare la formazione d'inquinanti come NO_x e soot.

2.6 Schema cinetico

La realizzazione di un modello numerico in grado di simulare il comportamento di un sistema di combustione non può prescindere da un'accurata e corretta valutazione della reattività chimica. Il ricorso a una cinetica globale o a sue varianti (es. meccanismo *Two-step*) risulta troppo semplicistico per rappresentare realisticamente i complessi fenomeni in gioco. E' quindi necessario utilizzare degli schemi cinetici dettagliati, costituiti da migliaia di specie e reazioni chimiche, in grado di descrivere i vari step elementari che avvengono all'interno del processo di combustione. Tuttavia, proprio a causa delle loro elevate dimensioni, l'implementazione di questi schemi dettagliati è molto pesante dal punto di vista computazionale, e anche i processori più moderni non riescono a fornire risultati utili in tempi accettabili. Il problema è particolarmente sentito nel caso d'idrocarburi liquidi.

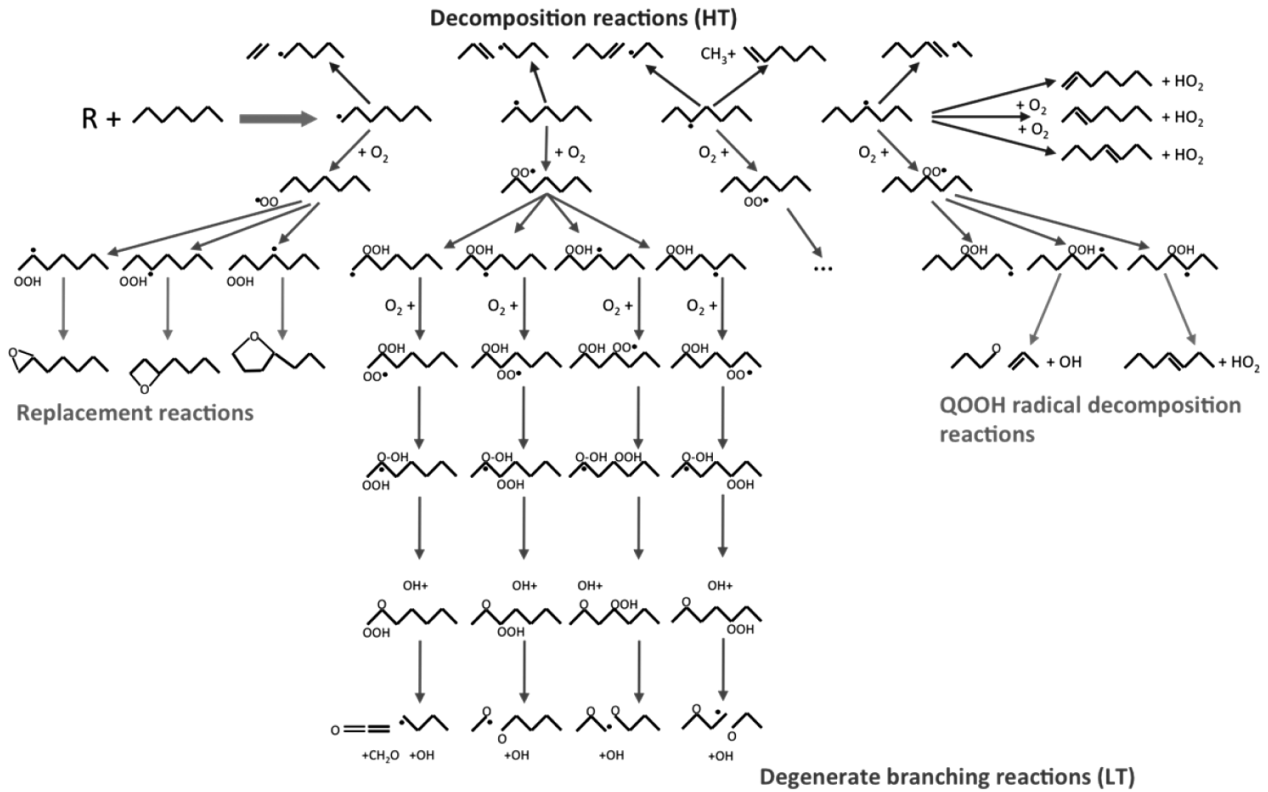


Figura 2.8: meccanismo di ossidazione del n-eptano a bassa e alta T: reazioni primarie di propagazione [22].

All'aumentare del peso molecolare, infatti, il numero di composti intermedi che si formano durante l'ossidazione cresce esponenzialmente, e con esso anche il numero delle reazioni, che è tipicamente quattro o cinque volte quello delle specie.

Un'idea della complessità dei meccanismi dettagliati può essere fornita dalla **figura 2.8**, in cui sono riportate soltanto le reazioni primarie di propagazione radicalica per il n-eptano. È evidente come la descrizione minuziosa delle reazioni successive di tutti questi nuovi intermedi renda il meccanismo difficilmente maneggiabile. La complessità aumenta notevolmente se si passa a considerare paraffine più pesanti, che, pur presentando un comportamento cinetico analogo al n-eptano, a causa dell'aumento del numero di radicali che si possono formare, presentano schemi molto più estesi. Infine se si pensa che i combustibili liquidi reali sono formati da miscele complesse di centinaia d'idrocarburi, compresi alcani ramificati, nafteni e aromatici, il numero di specie chimiche che devono essere prese in esame diventa difficilmente calcolabile.

Le dimensioni caratteristiche di alcuni schemi cinetici dettagliati disponibili in letteratura, per carburanti tradizionali e ossigenati, sono confrontate in **figura 2.9**.

Siccome è stato dimostrato che il costo in termini di CPU cresce con la terza potenza del numero di specie, l'utilizzo di schemi con migliaia di composti risulta proibitivo, sia in termini di tempo di calcolo che di memoria, nella valutazione di fiamme, anche in simulazioni zero-dimensionali o 1D. Inoltre, le scale temporali molto diverse a cui avvengono le varie reazioni elementari, rendono il problema *stiff*.

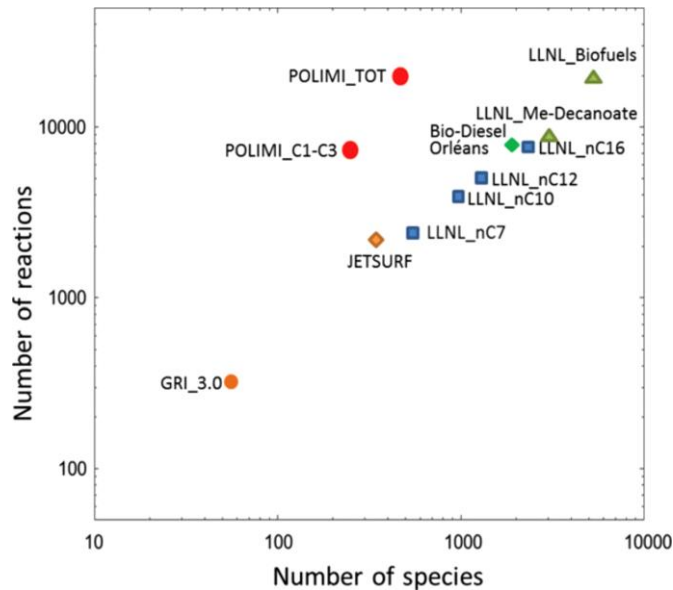


Figura 2.9: confronto del numero di specie e reazioni per alcuni schemi cinetici dettagliati [23].

Per poter inserire una cinetica dettagliata all'interno di complessi modelli CFD, come quello presentato in questo lavoro, è necessario, di conseguenza, ridurre i meccanismi di reazione. L'obiettivo è ottenere degli schemi semplificati, detti schemi scheletrici, che garantiscano dimensioni ragionevoli e allo stesso tempo conservino tutte le informazioni dello schema dettagliato. Questo risultato è raggiunto seguendo due diversi approcci:

- lumping delle specie chimiche;
- tecnica di riduzione basata sull'analisi dei flussi.

2.6.1 Tecnica di Lumping

Il lumping delle specie chimiche è una tecnica largamente utilizzata nella riduzione di modelli cinetici di combustione, pirolisi e ossidazione parziale. Essa si basa sulla sostituzione di tutte le specie che presentano proprietà chimico-fisiche simili con una pseudo-specie, che ne riproduce il comportamento.

Ad esempio, nei processi ad alta temperatura è lecito rimpiazzare tutti i radicali alchilici superiori a C_4 con i loro prodotti di decomposizione. Infatti, i radicali a più alto peso molecolare, essendo estremamente reattivi, si convertono quasi istantaneamente in composti più stabili e il loro contributo all'interno della cinetica complessiva è trascurabile. In questo modo è possibile ridurre drasticamente il numero dei radicali e delle reazioni in cui partecipano, mantenendo comunque un elevato livello di accuratezza. Un'altra approssimazione tipica metodo di lumping è quella di raggruppare, nei meccanismi di bassa temperatura, tutti i radicali intermedi primari in quattro tipologie: alchil ($R_n\cdot$), perossi ($R_nOO\cdot$), idroperossilalchil ($\cdot Q_nOOH$) e idroperossilalchilperossi ($\cdot OOQ_nOOH$) radicale.

In modo simile, gli isomeri dei principali prodotti primari, come alcheni, eteri ciclici e carbonil idroperossidi sono riuniti all'interno di singole specie corrispondenti.

I vantaggi derivanti da questa tecnica possono essere apprezzati in **tabella 2.1**, dove sono confrontati il numero di specie e reazioni di propagazione primarie per gli schemi dettagliati e lumped di n-dodecano e n-cetano [23].

	<i>n</i> -Dodecane		<i>n</i> -Hexadecane	
	Detailed kinetics	Lumped kinetics	Detailed kinetics	Lumped kinetics
Primary reactions	258	15	362	15
Intermediate radicals	72	4	100	4
Primary products	58	4	80	4
Alkenes	6	1	8	1
Hydroperoxides	6	1	8	1
Cyclic ethers	16	1	22	1
Ketohydroperoxides	30	1	42	1
Total	446	27	622	27

Tabella 2.1: confronto tra schema cinetico dettagliato e lumped per il n-dodecano e il n-cetano [23].

Oltre a raggruppare gli isomeri è possibile, per ridurre ulteriormente le dimensioni dello schema, eseguire il cosiddetto *vertical lumping*, che consiste nel raggruppare composti omologhi appartenenti alla stessa famiglia (es. n-alcani, iso-alcani, alcheni, ecc.) ma con differente peso molecolare. La reattività dei composti eliminati dal modello è riprodotta mediante combinazione lineare delle specie della stessa serie. Per esempio il n-ottano può essere rappresentato da una miscela 2/1 di n-eptano/n-decano.

2.6.2 Reacting Flux Analysis (RFA)

Gli schemi ridotti ottenuti mediante la tecnica di lumping presentano ancora dimensioni troppo grandi per essere utilizzati all'interno di simulazioni CFD multidimensionali; è quindi richiesto un ulteriore livello di semplificazione.

Il metodo di riduzione qui applicato si basa sull'analisi dei flussi reattivi di tutte le specie chimiche presenti nello schema dettagliato [22]. In pratica, il comportamento del meccanismo cinetico che si vuole ridurre è esaminato in una serie di reattori ideali plug flow (PFR) isotermi, per differenti condizioni operative. Tali condizioni sono scelte fissando i valori di temperatura, pressione e rapporto stechiometrico all'interno di un range che copra i tipici campi di applicazione dello schema. Il range di condizioni operative adottate per il caso in esame è riportato in **tabella 2.2**.

L'importanza di ogni singola specie è stimata in base alla sua velocità di produzione e consumo all'interno del reattore. Per ognuno di essi la velocità di reazioni assoluta per la specie *i*-esima è data da:

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} |v_{i,j} \cdot r_j| \quad (2.98)$$

dove NR è il numero delle reazioni, $\nu_{i,j}$ è il coefficiente stechiometrico della specie i-esima nella j-esima reazione e r_j è la velocità della j-esima reazione.

Integrando l'equazione (2.74) sul tempo di residenza nel PFR, si ricava il flusso totale della singola specie:

$$F_i = \int_0^{t_r} R_i \cdot dt \quad (2.99)$$

A questo punto i valori di F_i ottenuti per ogni simulazione sono normalizzati rispetto al valore massimo locale, in modo tale che ogni PFR abbia la stessa importanza nella valutazione del flusso reattivo globale. I flussi integrali di tutti i reattori sono infine sommati ed elencate in ordine decrescente. In base al livello di semplificazione richiesto, solamente le prime n specie sono prese in considerazione dal modello scheletale, mentre le altre sono scartate. Allo stesso modo, una reazione è considerata dallo schema ridotto solo se tutte le specie coinvolte in essa appartengono alla lista delle prime n specie, altrimenti viene eliminata. Ovviamente è sempre possibile forzare la presenza di composti specifici, come l'azoto o altri inerti.

	Range
Temperatura	800-1400 K
Pressione	1 atm
Rapporto equivalente	0.5-2

Tabella 2.2: condizioni operative adottate nella RFA del n-eptano.

Il principale vantaggio di questo metodo rispetto ad altre tecniche di riduzione risiede nel fatto che la lista di specie è generata in automatico, senza che sia necessario fare alcuna assunzione preliminare. Inoltre, una volta che l'analisi dei flussi è stata completata, è possibile realizzare diversi schemi cinetici di varie dimensioni, permettendo così di trovare facilmente il compromesso migliore tra numero di specie e capacità predittiva.

Lo schema cinetico utilizzato in questa tesi per il n-eptano, ottenuto applicando la tecnica RFA allo schema dettagliato POLIMI, è formato da 36 specie che partecipano a 278 reazioni (Appendice A).

2.7 Modelli d'irraggiamento

L'irraggiamento è un meccanismo di scambio termico associato al trasferimento di energia elettromagnetica da un corpo caldo verso uno più freddo. Ogni ammasso di materia a temperatura superiore allo zero assoluto, infatti, emette ed assorbe una certa quantità di radiazione termica in relazione alla sua temperatura, alla sua composizione chimica, alle sue dimensioni e alla sua massa complessiva. A differenza della conduzione e della convezione, il fenomeno dell'irraggiamento non ha bisogno di un mezzo all'interno del quale propagarsi, ma avviene anche nel vuoto.

Mentre può essere trascurato per i processi a bassa temperatura, l'irraggiamento costituisce il principale meccanismo di scambio termico per la maggior parte dei processi di combustione, date le elevate temperature in gioco. Ne consegue la necessità di adottare, all'interno dei codici CFD, dei modelli che siano in grado di quantificare, nel modo più accurato possibile, il termine di flusso di calore radiante che compare nell'equazione di bilancio termico.

Prima di descrivere in modo dettagliato il modello matematico è conveniente introdurre brevemente alcune grandezze fondamentali del fenomeno.

L'energia radiante che investe un generico corpo, è per una frazione α assorbita, per una frazione r riflessa e per una frazione t trasmessa attraverso la massa del corpo. L'importanza relativa di ciascuna di queste tre componenti dipende dalla natura fisica del corpo. In particolare si possono distinguere due comportamenti asintotici: corpi trasparenti, per cui quasi tutta la radiazione è trasmessa, come per esempio i gas a bassa temperatura, e corpi opachi per cui l'energia trasmessa è sostanzialmente nulla, come per la maggioranza dei solidi.

Per i corpi opachi solo uno strato sottile in prossimità della superficie è interessato dall'irraggiamento, che è trattato come un fenomeno superficiale.

Date $q_i(\lambda)$ la quantità di energia incidente sul corpo per unità di tempo, di superficie e di lunghezza d'onda λ , e $q_a(\lambda)$ l'equivalente energia assorbita, si definisce coefficiente di assorbimento monocromatico il loro rapporto:

$$a(\lambda) = \frac{q_a(\lambda)}{q_i(\lambda)} < 1 \quad (2.100)$$

Se $a(\lambda)$ è indipendente dalla lunghezza d'onda, il corpo è detto uniformemente grigio e il suo comportamento è lo stesso per tutto lo spettro di emissione. In questo caso è possibile introdurre un coefficiente di assorbimento integrale, definito come:

$$a = \frac{\int_0^\infty q_a(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty q_i(\lambda) d\lambda} \quad (2.101)$$

Nel caso in cui il coefficiente di assorbimento integrale è uguale a uno, il corpo è detto nero; il corpo nero è un oggetto ideale che è in grado di assorbire tutta la radiazione incidente. In altre parole si tratta di un assorbitore e un emettitore perfetto.

In maniera analoga si definisce emissività monocromatica la grandezza:

$$e(\lambda) = \frac{q_e(\lambda)}{q_{be}(\lambda)} \quad (2.102)$$

dove $q_e(\lambda)$ è l'energia emessa per unità di superficie, tempo e lunghezza d'onda dal generico corpo, mentre $q_{be}(\lambda)$ è l'equivalente per il corpo nero.

Anche in questo caso se il corpo è uniformemente grigio, l'emissività è indipendente dalla lunghezza d'onda e vale:

$$e = \frac{\int_0^\infty q_e(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty q_{be}(\lambda) d\lambda} \quad (2.103)$$

Il potere emissivo monocromatico per il corpo nero è ricavato dalla legge di Planck:

$$q_{be}(\lambda) = \frac{2 \cdot \pi \cdot c^2 \cdot h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{c \cdot h}{\lambda \cdot k \cdot T}\right)} - 1} \quad (2.104)$$

in cui h è la costante di Planck che vale $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s, e k è la costante di Boltzmann.

Integrando su tutto lo spettro, si ottiene l'equazione di Stefan-Boltzmann, che fornisce il flusso totale di radiazione emessa:

$$q_{be} = \int_0^\infty q_{be}(\lambda) d\lambda = \frac{2}{15} \cdot \frac{\pi^5 \cdot k^4}{c^2 \cdot h^3} \cdot T^4 = \sigma_0 \cdot T^4 \quad (2.105)$$

σ_0 prende il nome di costante di Stefan-Boltzmann e vale $5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$.

2.7.1 Radiative Transfer Equation (RTE)

L'equazione di trasporto che descrive la variazione dell'intensità della radiazione termica nella posizione \vec{r} lungo la direzione \vec{s} è:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (a + \sigma_s) \cdot I(\vec{r}, \vec{s}) = a \cdot n^2 \cdot \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4 \cdot \pi} \cdot \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \cdot \Phi(\vec{s}, \vec{s}') \cdot d\Omega' \quad (2.106)$$

dove:

- $I(\vec{r}, \vec{s})$ è l'intensità della radiazione;
- a è il coefficiente di assorbimento;
- σ_s è il coefficiente di scattering;
- n è l'indice di rifrazione;
- σ è la costante di Stefan-Boltzmann;
- T è la temperatura locale;
- $\Phi(\vec{s}, \vec{s}')$ è la funzione di fase di scattering, cioè la probabilità che la radiazione sia riflessa dalla direzione \vec{s} a \vec{s}' ;

- Ω' è l'angolo solido.

Si tratta di un'equazione integro-differenziale del primo ordine, funzione sia della posizione r sia della direzione s . La sua risoluzione è molto complessa, in quanto richiede una discretizzazione sia spaziale, come tutte le altre variabili, sia nelle direzioni di propagazione della radiazione.

I diversi modelli radiativi si differenziano proprio per le approssimazioni fatte per compiere questa seconda discretizzazione.

2.7.2 Modello Discrete Ordinates (DO)

Il modello a ordinate discrete risolve l'equazione di trasporto radiativo per un numero finito di angoli solidi discreti, ciascuno contraddistinto da un vettore direzione \vec{s} nel sistema di riferimento cartesiano (x,y,z) . Il modello DO risolve quindi tante equazioni di trasporto nelle coordinate spaziali (x,y,z) quante sono le direzioni \vec{s} . La finezza della discretizzazione angolare è un grado di libertà controllato dall'operatore.

L'equazione (2.80) in direzione \vec{s} è convertita in un'equazione di campo, che assume la seguente forma:

$$\nabla(I(\vec{r}, \vec{s}), \vec{s}) + (a + \sigma_s) \cdot I(\vec{r}, \vec{s}) = a \cdot n^2 \cdot \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \cdot \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \cdot \Phi(\vec{s}, \vec{s}') \cdot d\Omega' \quad (2.107)$$

Nel caso in cui la radiazione non possa essere ritenuta uniformemente grigia, lo spettro viene diviso in N bande di lunghezza d'onda, di ampiezza tale da poter ritenere il comportamento del sistema grigio in ognuna di esse. Le diverse bande non devono necessariamente avere tutte la stessa ampiezza. Implementando il modello DO per la generica banda si ottiene:

$$\nabla(I_\lambda(\vec{r}, \vec{s}), \vec{s}) + (a_\lambda + \sigma_s) \cdot I_\lambda(\vec{r}, \vec{s}) = a \cdot n^2 \cdot I_{b\lambda} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \cdot \int_0^{4\pi} I_\lambda(\vec{r}, \vec{s}') \cdot \Phi(\vec{s}, \vec{s}') \cdot d\Omega' \quad (2.108)$$

in cui λ è la lunghezza d'onda e $I_{b\lambda}$ è l'intensità radiativa di corpo nero data dalla funzione di Planck. Il coefficiente di scattering, la funzione di fase di scattering e l'indice di rifrazione sono ritenuti indipendenti dalla lunghezza d'onda.

L'emissione di corpo nero per la singola banda, per unità di angolo solido, è ricavata dall'espressione:

$$[F(0 \rightarrow n \lambda_2 T) - F(0 \rightarrow n \lambda_1 T)] \cdot n^2 \cdot \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi} \quad (2.110)$$

dove $F(0 \rightarrow n \lambda T)$ è la frazione di energia radiante emessa dal corpo nero alla temperatura T , per l'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra zero e λ , in un mezzo con indice di rifrazione n ; λ_1 e λ_2 sono le lunghezze d'onda che delimitano l'intervallo considerato.

L'integrazione della (2.82) permette di ricavare $I_\lambda \Delta\lambda$, ossia l'energia radiativa presente nella banda di spessore $\Delta\lambda$.

L'intensità totale, alla posizione \vec{r} e lungo la direzione \vec{s} , è calcolata come sommatoria su tutte le bande:

$$I(\vec{r}, \vec{s}) = \sum_k I_{\lambda_k}(\vec{r}, \vec{s}) \cdot \Delta\lambda_k \quad (2.111)$$

Per quanto riguarda la discretizzazione angolare, ogni ottante dello spazio 4π è suddiviso in $N_\theta \times N_\phi$ angoli solidi di ampiezza ω , detti angoli di controllo. θ e Φ rappresentano rispettivamente l'angolo polare e azimutale, con riferimento al sistema cartesiano di **figura 2.8**. Gli angoli di controllo presentano ampiezze $\Delta\theta$ e $\Delta\Phi$ costanti.

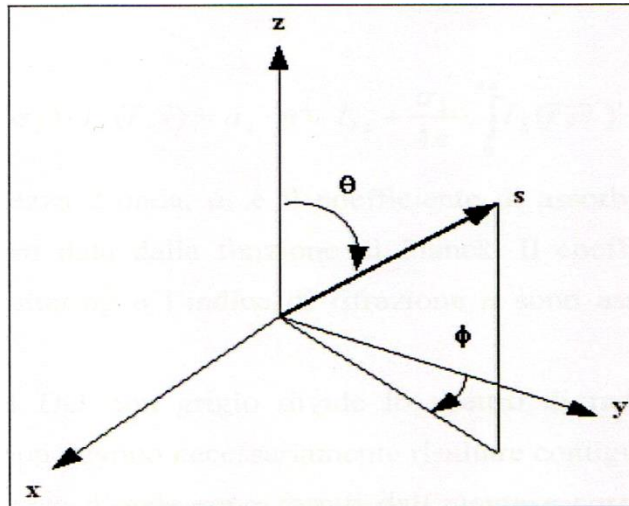


Figura 2.10: sistema di coordinate angolari.

Per casi bidimensionali, a causa della simmetria planare, sono risolti solo quattro ottanti, per un totale di $4 N_\theta N_\phi$ equazioni. Nei problemi tridimensionali, invece, le direzioni che devono essere risolte sono $8 N_\theta N_\phi$.

Quando si utilizzano delle mesh strutturate cartesiane, è possibile allineare la discretizzazione angolare con la faccia della singola cella, come mostrato in **figura 2.9**.

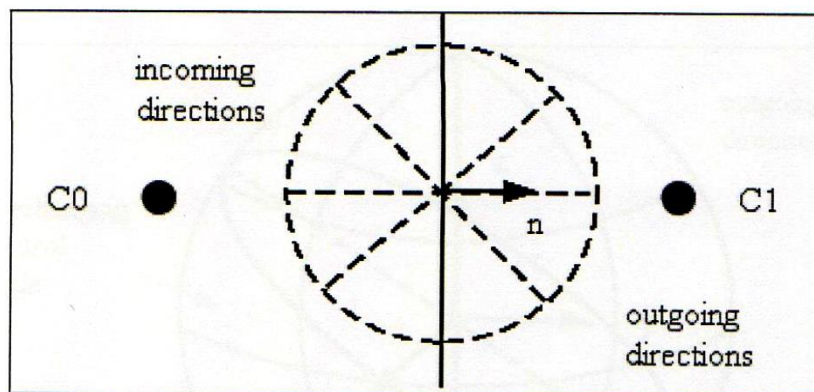


Figura 2.11: faccia senza proiezioni di angoli di controllo.

Viceversa, per griglie non strutturate, le facce del volume di controllo non sono di norma allineate con la discretizzazione angolare. Gli angoli di controllo, di conseguenza, intersecano le facce dei volumi di controllo, entrandovi e uscendovi parzialmente. La situazione è visualizzata in **figura 2.10** per un caso tridimensionale. Come si può vedere, la faccia della cella seziona la sfera ad un angolo arbitrario, e la superficie d'intersezione è un cerchio.

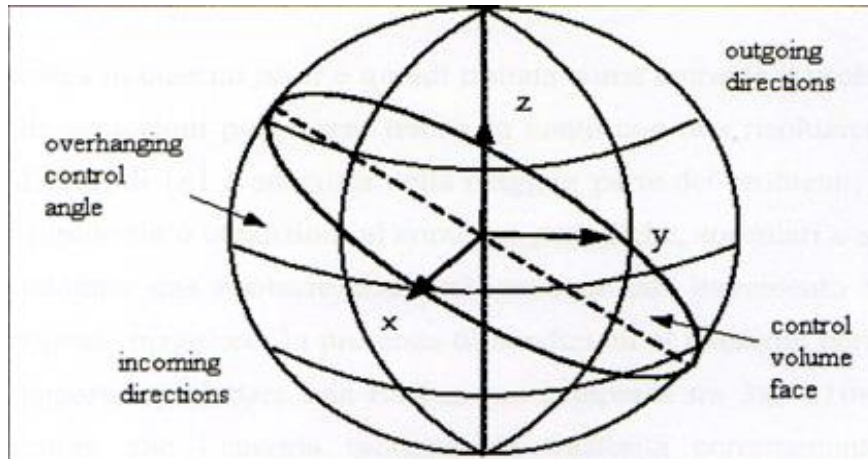


Figura 2.12: faccia con proiezione di angolo di controllo in 3D.

In questi casi la risoluzione del problema è più complessa, poiché richiede la corretta valutazione della frazione di angolo proiettata. Per fare ciò si utilizza la tecnica di pixelizzazione, che consiste nel dividere ogni proiezione di angolo solido in $N_{\theta p} \times N_{\phi p}$ pixels, come illustrato in **figura 2.11**. L'energia contenuta in ciascun pixel è quindi trattata come entrante o uscente dalla faccia considerata.

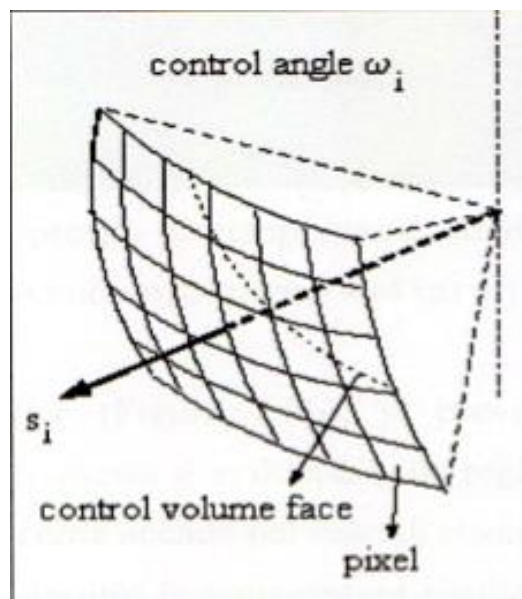


Figura 2.13: pixelizzazione dell'angolo di controllo.

La qualità di questo processo dipende dalla risoluzione dei pixels adottata. La risoluzione di default 1x1 è adeguata per la maggior parte dei problemi, tuttavia quando sono presenti simmetrie, o condizioni al contorno periodiche, speculari o semi-trasparenti, è conveniente incrementarla, seppure a costo di un aumento dell'onere computazionale.

Nelle simulazioni qui condotte si è utilizzata una pixelizzazione 4x4.

2.8 Modellazione della fase dispersa

Il sistema oggetto di studio è un sistema multifase, caratterizzato dall'utilizzo di un liquido come combustibile, il n-eptano. E' quindi necessario adottare un opportuno approccio per modellare l'evoluzione della fase liquida e la sua interazione con la fase gassosa.

Si è deciso di seguire un approccio Euleriano-Lagrangiano, secondo il quale il gas costituisce la fase continua, descritta dalle equazioni mediate di Navier-Stokes, mentre il liquido costituisce la fase dispersa, formata da un gran numero di singole particelle di dimensioni differenti. Condizione necessaria per l'applicazione di questo modello, denominato *Discrete Phase Model* (DPM), è che la fase dispersa occupi una frazione volumetrica non superiore al 10-12% della fase continua.

Per valutare gli scambi di materia, energia e quantità di moto tra le due fasi occorre risolvere il bilancio di forze per la singola goccia, che può essere scritto come:

$$m_d \frac{d\vec{u}_d}{dt} = \vec{F}_D + \vec{F}_G + \vec{F}_V \quad (2.112)$$

dove m_d è la massa della particella, \vec{u}_d è il vettore velocità, \vec{F}_D è la forza aerodinamica, \vec{F}_G è la forza gravitazionale e \vec{F}_V è la risultante delle eventuali forze virtuali.

La forza aerodinamica, o di *drag*, per unità di massa è data da:

$$\vec{F}_D = \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho_d} C_d A_d |\vec{u} - \vec{u}_d| (\vec{u} - \vec{u}_d) \quad (2.113)$$

in cui ρ_d e ρ sono le densità del gas e del liquido, C_d è il coefficiente di drag, A_d è la sezione frontale della goccia e $(\vec{u} - \vec{u}_d)$ è la velocità relativa tra le due fasi. Si è utilizzato il valore assoluto per tenere in considerazione il segno della differenza di velocità e di conseguenza il verso della forza.

La forza gravitazionale è ricavata dalla seguente espressione:

$$\vec{F}_G = \vec{g} \left(\frac{\rho_d - \rho}{\rho_d} \right) \quad (2.114)$$

Considerando che la densità del gas è molto inferiore rispetto alla densità del liquido, normalmente è lecito approssimare $\vec{F}_G \approx \vec{g}$.

Le forze virtuali sono date dal contributo necessario per accelerare il fluido presente all'interno della particella:

$$\vec{F}_V = \frac{1}{2} \frac{\rho}{\rho_a} \frac{d}{dt} (\vec{u} - \vec{u}_d) \quad (2.115)$$

e dal contributo dovuto ai gradienti di pressione della fase continua:

$$\vec{F}_V = \frac{\rho}{\rho_a} u_{d,i} \frac{\partial \vec{u}}{\partial x} \quad (2.116)$$

Questi ultimi due termini sono trascurabili nel caso in esame, non essendoci grandi variazioni di velocità nella zona di sviluppo dello spray.

Sostituendo tutto nell'equazione (2.85), si ottiene:

$$\frac{d\vec{u}_d}{dt} = \frac{1}{\tau_m} (\vec{u} - \vec{u}_d) + \vec{g} \quad (2.117)$$

La costante τ_m prende il nome di tempo di rilassamento, ed è definito come:

$$\tau_m = \frac{4\rho_a d_d}{3\rho c_d |\vec{u} - \vec{u}_d|} \quad (2.118)$$

2.9 Modello di evaporazione

L'evaporazione del combustibile liquido è un processo articolato, che coinvolge contemporaneamente numerosi fenomeni di scambio, tra i quali:

- Scambio di calore tra la fase gas continua e le particelle liquide per conduzione, convezione e irraggiamento;
- Scambio di materia tra gas e particelle, che avviene sia per diffusione sia per adduzione, fenomeno dovuto alla continua evaporazione dall'interno verso l'esterno della goccia, con lo sviluppo di un vero e proprio flusso convettivo;
- Scambio di calore all'interno della particella dovuto alla conduzione termica;
- Scambio di materia interno per diffusione, causato dai gradienti di concentrazione. Nel caso di nostro interesse si utilizza n-eptano puro, quindi questo contributo non è presente.

Gli scambi di materia ed energia esterni, essendo fenomeni interfacciali, sono funzione dell'area superficiale delle goccioline. E' quindi necessario atomizzare il combustibile, al fine di ottenere una dispersione di particelle molto fini e incrementare al massimo la velocità di trasporto.

Il trasferimento termico conduttivo interno è valutato facendo riferimento al numero di Biot, definito come il rapporto tra la velocità di scambio termico convettivo esterno e la velocità di conduzione interna:

$$B_i = \frac{h \cdot d_p}{\lambda_T} \quad (2.119)$$

dove h è il coefficiente di scambio termico e λ_T è la conducibilità termica del combustibile.

Se lo scambio di calore interno è molto veloce ($B_i \ll 1$), è possibile ritenere che la temperatura all'interno della particella sia uniforme. Date le ridotte dimensioni delle goccioline risultanti dalla nebulizzazione (diametro medio di 35 μm), l'ipotesi d'isotermicità è ritenuta valida nel caso in esame.

La temperatura della goccia è ricavata attraverso il seguente bilancio entalpico:

$$m_d c_{p,d} \frac{dT_d}{dt} = hA_d(T_\infty - T_d) + \frac{dm_d}{dt} \Delta h_{ev}(T_d) + A_d \varepsilon_d \sigma (T_R^4 - T_d^4) \quad (2.120)$$

I tre termini a secondo membro indicano il contributo convettivo, quello relativo al calore latente di evaporazione e quello d'irraggiamento.

Il coefficiente di scambio convettivo è calcolato a partire dalla definizione di numero di Nusselt, mediante la correlazione di Ranz e Marshall:

$$Nu = \frac{h \cdot d_d}{\lambda_T} = 2,0 + 0,6 Re_d^{1/2} Pr^{1/3} \quad (2.121)$$

Il processo di evaporazione può essere suddiviso in tre fasi distinte, descritte da leggi differenti, secondo la temperatura cui vengono a trovarsi le gocce.

La prima fase si presenta quando la temperatura è inferiore alla temperatura di vaporizzazione T_{vap} , definita come la soglia oltre la quale la particella inizia a evaporare. E' importante sottolineare che T_{vap} è solo un parametro arbitrario del modello e non ha nessun significato fisico particolare. In questa fase la goccia è considerata inerte, visto che non scambia materia con il gas e non partecipa a nessuna reazione chimica, e il sistema è completamente caratterizzato dal bilancio termico (*Law 1*):

$$m_d c_{p,d} \frac{dT_d}{dt} = hA_d(T_\infty - T_d) + A_d \varepsilon_d \sigma (T_R^4 - T_d^4) \quad (2.122)$$

Questa relazione è valida fino a che la particella non supera la temperatura di vaporizzazione. Oltre questo valore, infatti, si generano dei flussi diffusivi dalla fase liquida alla fase gas, proporzionali alla differenza di concentrazione. Le leggi che descrivono questa situazione sono indicate come *Law 2*. Il flusso materiale è fornito dall'espressione:

$$\dot{N}_l = k_c (C_{s,i} - C_{\infty,i}) \quad (2.123)$$

$C_{s,i}$ e $C_{\infty,i}$ sono rispettivamente le concentrazioni di combustibile all'interfaccia e nel bulk gassoso.

La concentrazione superficiale è ricavata ipotizzando che la pressione parziale di vapore all'interfaccia sia pari alla tensione di vapore del combustibile alla temperatura della goccia T_d . Di conseguenza:

$$C_{s,i} = \frac{p_{sat}(T_d)}{RT_d} \quad (2.124)$$

Il coefficiente di scambio k_c è ottenuto attraverso la correlazione per il numero di Sherwood: $Sh = \frac{k_c \cdot d_d}{D_{i,m}} = 2,0 + 0,6Re_d^{1/2} Sc^{1/3}$ (2.125)

La temperatura della particella è valutata mediante il solito bilancio entalpico:

$$m_d c_{p,d} \frac{dT_d}{dt} = hA_d(T_\infty - T_d) + \frac{dm_d}{dt} \Delta h_{ev}(T_d) + A_d \varepsilon_d \sigma (T_R^4 - T_d^4) \quad (2.126)$$

Infine, quando la temperatura della goccia raggiunge la temperatura di transizione di fase, comincia ad essere applicata la *Law 3*. Durante questo stadio di ebollizione la temperatura rimane costante e tutto il calore fornito dall'esterno è utilizzato per vaporizzare il liquido, il quale abbandona l'interfaccia sotto forma di un vero e proprio flusso diffusivo. In queste condizioni il bilancio energetico diventa:

$$-\frac{d(d_d)}{dt} = \frac{2}{\rho_d \Delta h_{ev}} \left[\frac{\lambda_{gas} Nu}{d_d} (T_\infty - T_d) + \varepsilon_d \sigma (T_R^4 - T_d^4) \right] \quad (2.127)$$

Sostituendo la relazione (2.94) per il numero di Nusselt si giunge all'espressione finale:

$$-\frac{d(d_d)}{dt} = \frac{2}{\rho_d \Delta h_{ev}} \left[\frac{2\lambda_{gas}(1+0,23\sqrt{Re_d})}{d_d} (T_\infty - T_d) + \varepsilon_d \sigma (T_R^4 - T_d^4) \right] \quad (2.128)$$

Capitolo 3 – Equipaggiamento sperimentale

3.1 Schema generale

La modellazione CFD presentata in questa tesi è stata condotta su un bruciatore mild in scala di laboratorio, inizialmente progettato per la combustione di metano, sviluppato e installato presso il dipartimento di CMIC del Politecnico di Milano.

La configurazione dell'impianto è mostrata in **figura 3.1**, dove è possibile distinguere, oltre al reattore (A), i forni di preriscaldamento dell'aria reagente (B) e di mantenimento (C), e il sistema per l'analisi in continuo dei gas combusti (D); quest'ultimo è formato da un condensatore per la separazione dell'acqua e da un analizzatore portatile che rileva le concentrazioni di NO_x , CO, CO_2 , O_2 e SO_2 nei fumi in uscita.

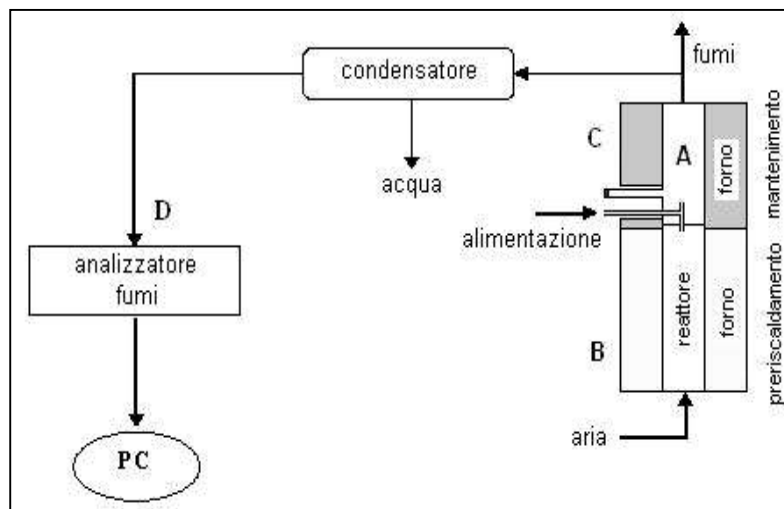


Figura 3.1: schema dell'impianto di laboratorio.

3.2 Bruciatore

Il bruciatore di laboratorio, illustrato in **figura 3.2**, è costituito da un tubo di quarzo, materiale scelto per la sua elevata stabilità chimica e per la capacità di resistere alle alte temperature (> 1400 °C).

Esso è suddiviso in due parti: la parte inferiore serve per il preriscaldamento dell'aria comburente, mentre quella superiore costituisce la camera di combustione vera e propria.

Il preriscaldamento è effettuato attraverso un forno elettrico montato attorno al reattore tubolare, in grado di portare la temperatura della corrente gassosa fino a 1500 °C, simulando le prestazioni di un sistema rigenerativo industriale che recupera il calore dai gas combusti. Per aumentare l'efficienza di scambio termico, la zona di preriscaldamento è riempita con pellets di quarzo del diametro di 5 mm e lunghezza di 10 mm.

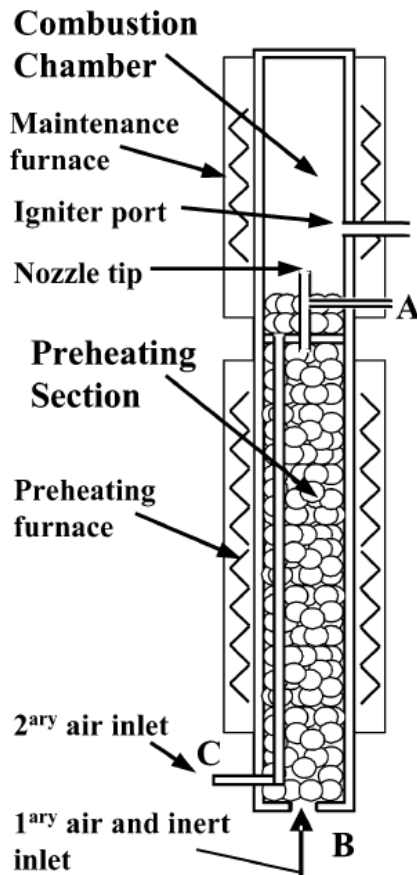


Figura 3.2: bruciatore mild di laboratorio.

L'aria, dopo aver attraversato la regione di preriscaldamento, entra in camera di combustione attraverso un tubo capillare di 3 mm di diametro posto sul fondo della camera stessa. Il combustibile gassoso è alimentato attraverso il condotto perpendicolare all'ugello e indicato con la lettera A in **figura 3.2**. I reagenti entrano quindi parzialmente premiscelati, ma non si hanno reazioni di combustione all'interno della tubazione a causa del ridotto diametro e del basso tempo di residenza.

Il diametro dell'ugello di alimentazione è scelto in modo tale da generare un getto ad alta velocità, al fine di raggiungere un elevato grado di turbolenza interna.

L'ottenimento di numeri di Reynolds sufficientemente grandi (almeno dell'ordine di 10^3) da garantire una forte ricircolazione interna dei fumi, condizione necessaria per avere una combustione senza fiamma, è reso difficile dalle ridotte dimensioni della camera di reazione ($D=50$ mm e $H=350$ mm). Perciò è di fondamentale importanza avere velocità d'ingresso dei reagenti elevate.

Poiché, per operare in regime mild, occorre che la temperatura nella camera sia superiore alla temperatura di auto-ignizione del combustibile, è necessario avviare il bruciatore con una fiamma tradizionale. Nell'apparecchiatura considerata, è però impossibile ottenere una combustione convenzionale a causa dell'alta velocità del getto, che impedisce alla fiamma di ancorarsi in modo stabile all'ugello. Per ovviare a questo problema, nella fase di accensione l'aria è alimentata mediante un tubo di quarzo che attraversa la sezione di preriscaldamento; questa corrente è detta aria secondaria. L'utilizzo dell'aria secondaria consente lo sviluppo di una fiamma diffusiva stabile, necessaria per scaldare l'ambiente di reazione. L'innesco della fiamma diffusiva è effettuato mediante un dispositivo a resistenza elettrica introdotto in camera di combustione attraverso un apposito condotto (**figura 3.2**), lo stesso che sarà poi utilizzato per alimentare il combustibile liquido.

Per garantire una distribuzione di portata uniforme, l'aria secondaria è fatta passare attraverso uno strato di riempimento di quarzo dello spessore di 3 cm, posto alla base della camera di reazione.

Una volta che la temperatura raggiunge valori sufficientemente elevati, il sistema viene fatto passare dal regime di combustione tradizionale al regime mild. La transizione avviene riducendo gradualmente la portata di aria secondaria, aumentando allo stesso tempo l'aria primaria, in modo tale che la portata d'aria complessiva sia sempre costante. In regime mild completamente sviluppato il flusso di aria secondaria è nullo.

Allo scopo di limitare le dissipazioni di calore attraverso la parete esterna, il bruciatore è inserito all'interno di un secondo forno, detto di mantenimento. La temperatura operativa di tale forno è sempre mantenuta a circa 150-200 °C al di sotto della temperatura rilevata in camera di combustione, poiché il suo scopo non è fornire calore al sistema ma ridurre le perdite.

Sulla sommità della camera di combustione è posto un setto forato di quarzo, riportato in **figura 3.3**, che serve da guida per l'introduzione della sonda di prelievo degli off-gas, e delle tre termocoppie di tipo B (Pt-30% Rh/Pt-6% Rh) per la misurazione dei profili termici, una sistemata in corrispondenza dell'asse del reattore, mentre le altre due poste alla distanza radiale di 14 mm.

Le termocoppie sono montate in modo tale da poterne variare la profondità d'inserimento; infatti, la determinazione della temperatura in vari punti del reattore è fondamentale per valutare la variazione dei gradienti termici dovuta al passaggio al regime mild.

I gas esausti sono prelevati a 50 mm dalla cima della camera per fare in modo che il prelievo avvenga a combustione completa, e inviati a un analizzatore portatile HORIBA PG-250, in grado di monitorare il continuo le concentrazioni di ossigeno, NO_x , anidride carbonica, e monossido di carbonio.

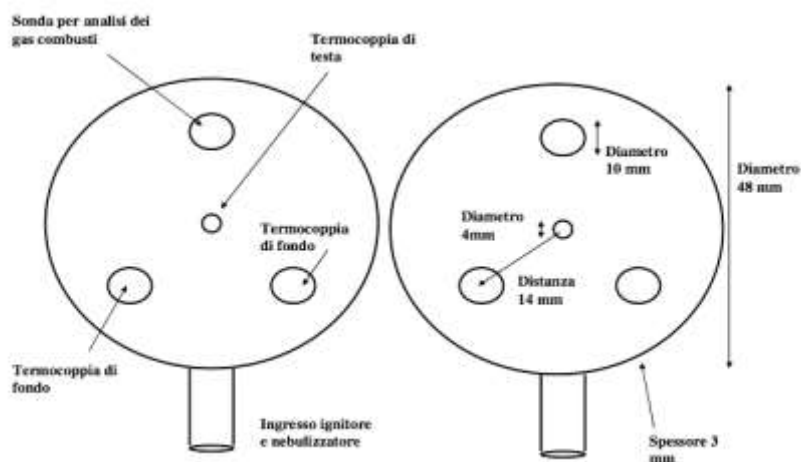


Figura 3.3: setto forato di testa.

Sopra il setto forato è sistemano uno stato di lana di quarzo dello spessore di 3-4 cm, al fine di diminuire le dispersioni di calore dalla testa del reattore.

3.3 Immissione dei combustibili liquidi

Il bruciatore *flameless* descritto nella sezione precedente è stato inizialmente progettato per lavorare con combustibili gassosi. Per poter operare con combustibili liquidi è stato necessario modificare il sistema d'iniezione, dato che il tubo capillare utilizzato per il gas non può essere utilizzato con idrocarburi liquidi per problemi di pirolisi, dovuti alle alte temperature di lavoro.

Per questa ragione si è deciso di adottare un atomizzatore pneumatico del tipo *plain-jet airblast*, in cui la nebulizzazione del getto è causata dall'interazione con un fluido gassoso ausiliario.

L'atomizzatore, schematizzato in **figura 3.4**, è realizzato con due tubi concentrici di acciaio inox: quello interno del diametro di 0.4 mm e quello esterno del diametro di 0.8 mm. Il liquido attraversa il condotto interno, mentre la corrente gassosa necessaria alla formazione dello spray passa nell'intercapedine tra i due tubi.

Il flusso gassoso è costituito da azoto, con una portata mantenuta costante e pari a circa 2 NI/min; si preferisce usare azoto al posto dell'aria per evitare la formazione di miscele infiammabili immediatamente a valle dell'ugello.

Il nebulizzatore è contenuto da altri due tubi concentrici, nella cui intercapedine è fatta scorrere acqua alla temperatura di 60 °C. L'incamiciamento svolge la duplice funzione di mantenere la temperatura sotto la temperatura di pirolisi dell'idrocarburo, e allo stesso tempo permette di ridurre la viscosità, facilitando la formazione dello spray.

Il dispositivo di alimentazione del combustibile liquido è inserito in camera di combustione attraverso l'apertura utilizzata per introdurre l'ignitore durante la fase di accensione, a una distanza di 60 mm dalla sommità dell'ugello dell'aria.

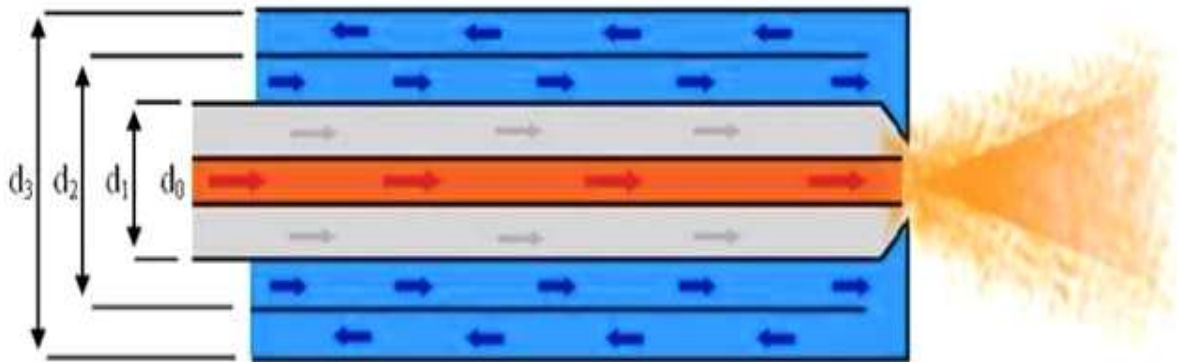


Figura 3.4: dispositivo di alimentazione di combustibili liquidi.

L'iniezione del combustibile avviene in corrispondenza alla zona di massimo riciclo aerodinamico interno, in modo tale da facilitare l'evaporazione e la miscelazione dei reagenti.

L'atomizzatore appena descritto è ben rappresentato in FLUENT® dal modello *air-blast atomizer*, un'evoluzione del modello *pressure-swirl atomizer*, ampiamente utilizzato per simulare spray liquidi in motori, turbine e forni.

La principale differenza tra i due modelli è che il modello *air-blast* richiede che lo spessore del flusso sia imposto direttamente dall'utente; questo è necessario a causa della grande varietà di meccanismi di formazione del flusso presenti nel modello. Inoltre esso non contiene le equazioni che descrivono i parametri caratteristici del flusso, che invece presenti nel modello *pressure-swirl atomizer*. Perciò occorre fissare come dato di input la massima velocità relativa tra liquido e azoto. Questa quantità può essere facilmente calcolata senza dover risolvere in modo accurato il flusso interno al nebulizzatore, aspetto molto conveniente per simulazioni in cui le dimensioni dell'atomizzatore sono trascurabili rispetto a quelle del dominio di calcolo.

Infine, il modello *air-blast* assume che la rottura del getto sia dovuta esclusivamente alla formazione di onde superficiali, ipotesi ragionevole considerando i grandi spessori di flusso tipici di questo tipo di apparecchiatura.

Gli altri parametri che devono essere inseriti come input sono gli stessi del *pressure-swirl atomizer*: il diametro interno ed esterno, l'angolo che caratterizza la traiettoria iniziale del liquido all'uscita dall'orifizio dell'ugello e un angolo di dispersione, posto di default pari a 6°. I parametri utilizzati nelle simulazioni sono riassunti in **tabella 3.1**.

Siccome i modelli di atomizzatore presenti in FLUENT® non includono i flussi del gas di servizio, nelle prove è stato necessario creare un flusso di azoto coassiale all'iniettore attorno al punto d'inserimento del combustibile.

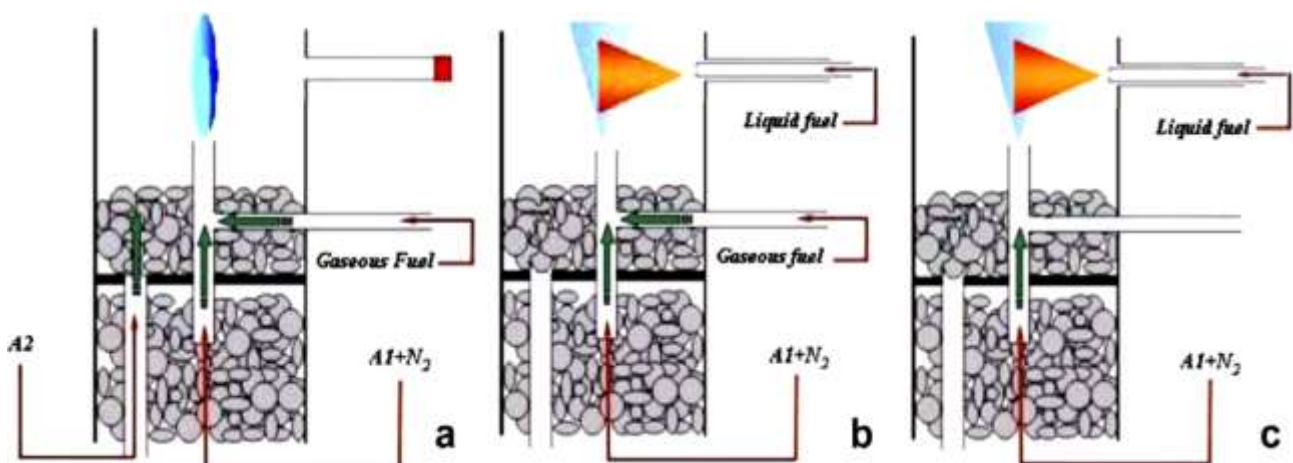
Angolo dello spray	35°
Diametro interno [m]	0,0004
Diametro esterno [m]	0,0008
Velocità relativa gas-liquido [m/s]	40
Temperatura [K]	333

Tabella 3.1: parametri caratteristici dell'atomizzatore.

3.3.1 Transizione da combustibili gassosi a combustibili liquidi

Il passaggio dalla combustione con gas naturale a quella con liquidi è caratterizzato dal passaggio da una configurazione a singolo ugello (SN single nozzle), in cui aria e combustibile sono alimentati parzialmente premiscelati dall'iniettore di fondo, a una configurazione a doppio ugello (DN dual nozzle), in cui le due correnti reagenti sono inserite separate e la miscelazione avviene all'interno della camera.

Poiché l'accensione del bruciatore direttamente in modalità DN è abbastanza complessa, a causa delle difficoltà inerenti al contattamento tra combustibile liquido e comburente, il sistema viene sempre avviato con metano nella configurazione SN. Una volta che le condizioni mild sono state completamente raggiunte in questa condizione di funzionamento, il bruciatore è fatto passare alla configurazione a doppio ugello. Il passaggio non è netto, ma è effettuato in maniera graduale, riducendo progressivamente la portata di gas alimentata all'ugello di fondo e aumentando contemporaneamente la portata di liquido entrante dall'atomizzatore laterale, mantenendo costante la potenza termica in ingresso. La situazione è mostrata in **figura 3.5**.


Figura 3.5: transizione tra configurazione SN e DN.

L'influenza della nuova modalità di alimentazione del combustibile sulle prestazioni del bruciatore è stata investigata in [12], dove diverse prove sperimentali sono state condotte per studiare la transizione dalla configurazione SN a quella DN per diversi idrocarburi. In particolare, nel nebulizzatore laterale sono stati iniettati: metano, per valutare l'effetto della variazione del punto di alimentazione, GPL, per stimare l'influenza del cambio delle proprietà del fuel e n-ottano, per studiare l'effetto del passaggio tra gas e liquido. L'ugello posto sul fondo della camera di combustione è alimentato con metano in tutti i casi.

I risultati ottenuti sono riportati in **figura 3.6**, in cui sono presentate le emissioni di NO_x e la temperatura media in funzione della percentuale di combustibile entrante dall'ugello secondario, per i tre casi considerati.

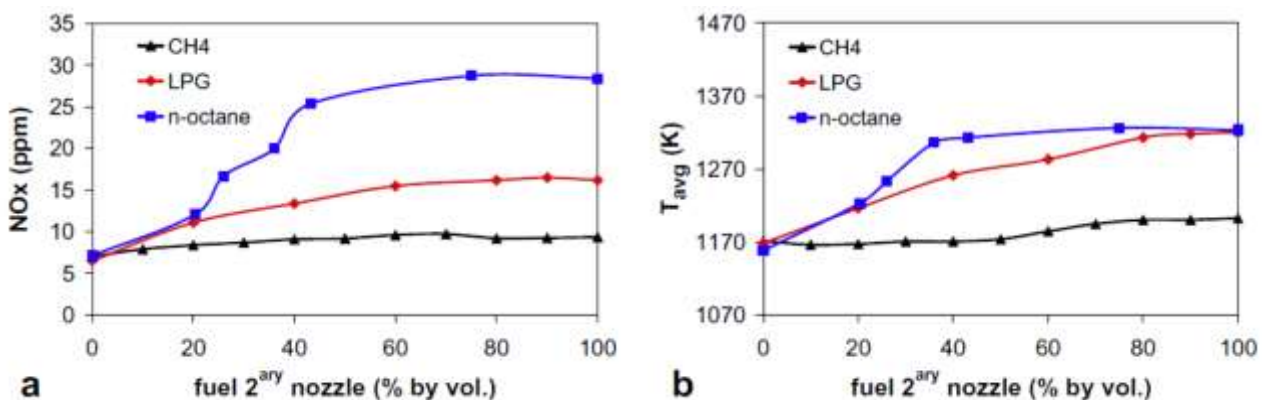


Figura 3.6: effetto del passaggio alla configurazione DN per diversi idrocarburi [12].

Come si può osservare, per il metano non si hanno variazioni rilevanti, sia per la temperatura sia per gli ossidi di azoto prodotti. Ciò suggerisce che, quando le condizioni mild sono completamente raggiunte, la posizione d'inserimento del combustibile non influenza le prestazioni del dispositivo. Nel caso del GPL, invece, la temperatura aumenta all'aumentare del rapporto GPL/CH₄, a causa dell'incremento della potenza termica di input. Lo stesso comportamento si verifica per il n-ottano.

L'incremento di temperatura in camera di combustione giustifica l'aumento nella produzione di NO_x ; però, nonostante la temperatura finale sia circa la stessa per GPL e n-ottano, quest'ultimo mostra emissioni significativamente maggiori. Questo comportamento è imputato al meccanismo *prompt*, il quale gioca un ruolo importante nella regione di evaporazione dello spray, mentre è trascurabile per i composti gassosi.

I risultati appena presentati indicano che la transizione alla configurazione a due ugelli, quando il sistema opera in regime mild, non comporta particolari problemi alle performance del bruciatore.

3.4 Definizione del grado di ricircolazione K_v

Il rapporto di riciclo K_v , essendo una misura del livello di ricircolazione dei gas esausti, è un parametro di fondamentale importanza per la caratterizzazione della combustione *flameless*, tecnologia basata appunto sulla diluizione dell'ambiente di reazione.

Come già visto nel paragrafo 1.5, il rapporto di riciclo è normalmente definito dalla relazione proposta da Wunning e Wunning [1], riportata di seguito:

$$K_v = \frac{\dot{m}_e}{(\dot{m}_f + \dot{m}_a)} \quad (3.1)$$

dove \dot{m}_e è la portata massiva dei gas esausti riciclati, mentre \dot{m}_f e \dot{m}_a sono le portate massive di combustibile e aria comburente.

La relazione (3.1) funziona molto bene per bruciatori reali, in cui la ricircolazione aerodinamica interna dei fumi dipende esclusivamente dalla geometria del sistema e dalle portate dei getti reagenti, e quindi il valore di K_v è facilmente ricavabile.

Nel bruciatore di laboratorio qui presentato la situazione è più complessa a causa della presenza del flusso di aria secondaria, utilizzato durante la fase di accensione, e dall'eventuale aggiunta di azoto alla corrente d'aria di combustione con lo scopo di simulare un'ulteriore diluizione, dovuta alla ricircolazione esterna dei gas esausti. Quando l'aria secondaria è alimentata, infatti, il valore effettivo di K_v risulta inferiore al massimo fattore riciclo R dovuto al solo getto; al contrario, quando degli inerti sono presenti nell'aria primaria, il valore di K_v è superiore a R a causa dell'aumento della portata entrante. Il valore di R è assunto costante e pari a 5 per tutte le condizioni investigate.

La nuova relazione per il rapporto di ricircolazione K_v ricavata per il bruciatore di laboratorio, che tiene conto sia del possibile riciclo esterno, sia di un flusso di aria secondaria, assume la seguente forma:

$$K_v = \frac{R - \frac{M_{a2}}{M_{a1}}}{1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}} + \frac{\left(\frac{M_i}{M_{a1}}\right) \cdot (1+R)}{\left(1 + \frac{M_f}{M_{a1}}\right) \cdot \left(1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}\right)} \quad (3.2)$$

in cui:

- 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.

Si osserva che quando $M_{a2} = 0$ e $M_i = 0$, $K_v = R$.

Dalla relazione precedente è possibile ricavare l'espressione della concentrazione di ossigeno all'interno della regione di reazione in funzione delle portate considerate:

$$O_2(\%) = \frac{21 \cdot \left(1 + \frac{M_{a2}}{M_{a1}}\right)}{\left(1 + \frac{M_f}{M_{a1}} + \frac{M_i}{M_{a1}}\right) \cdot (1+R)} \quad (3.3)$$

3.5 Mappa di funzionamento

Poiché vogliamo far operare il bruciatore in condizioni mild, è necessario determinare i limiti di tale regime di funzionamento, in particolare occorre definire due parametri: la minima temperatura media richiesta in camera di combustione e il minimo rapporto di riciclo K_v .

L'influenza di queste due variabili sulle diverse modalità di combustione può essere osservata nel grafico T vs K_v di **figura 3.7**.

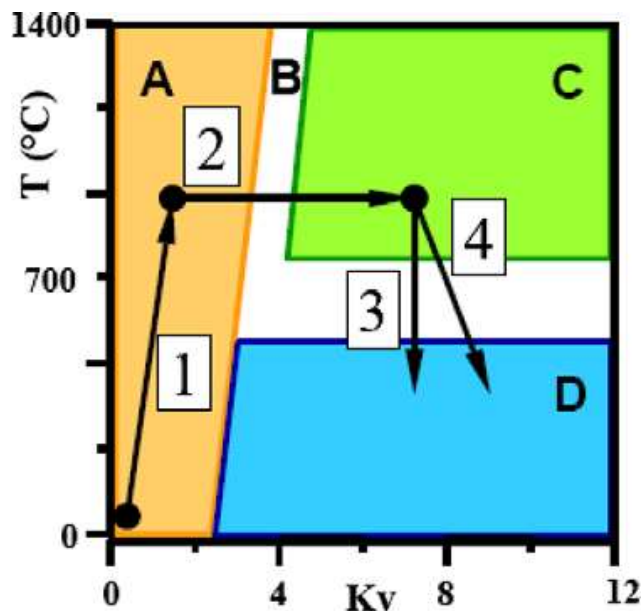


Figura 3.7: mappa di funzionamento del bruciatore di laboratorio[8].

Nel diagramma si distinguono, come già descritto nel capitolo 1, quattro regioni: la zona di combustione tradizionale (A), la zona di transizione flame/flameless (B), la zona di combustione mild completamente sviluppata (C) e la zona di non combustione (D).

La regione C, chiamata anche zona di funzionamento *clean mild*, è delimitata da quelle coppie di valori temperatura-grado di riciclo per le quali sono rispettate le seguenti condizioni di concentrazione sui fumi in uscita:

- $NO_x < 30$ ppm;
- $CO < 50$ ppm;
- resa in $CO_2 > 50\%$.

La mappa di funzionamento appena presentata può essere ottenuta attraverso una semplice procedura sperimentale, volta a identificare i contorni della regione *flameless*.

Con riferimento alla **figura 3.7**, la procedura operativa può essere suddivisa nelle seguenti fasi:

- 1) Accensione: il sistema è portato dalla temperatura ambiente fino a temperature superiori al valore di auto-ignizione del combustibile. Attraverso l'ugello primario viene alimentato metano con una piccola quantità di aria, mentre l'ossigeno mancante al completamento della combustione è inserito tramite il condotto dell'aria secondaria, favorendo la formazione di una fiamma diffusiva stabile.
- 2) Paesaggio alla combustione mild: una volta che la temperatura nella fornace è sufficientemente elevata, si aumentano gradualmente le portate di combustibile e aria primaria, riducendo al contempo la portata di aria secondaria, al fine di favorire il distacco della fiamma dall'ugello. Una volta raggiunto il regime *mild* con il metano, si passa ad operare con il combustibile liquido, secondo le modalità viste in precedenza. L'aumento della velocità del getto provoca un incremento del ricircolo dei gas combusti, e quindi del valore di K_v . Quando tale parametro diventa sufficientemente alto, si assiste alla scomparsa del fronte di fiamma e alla diminuzione delle emissioni di NO_x al di sotto del valore limite. Eseguendo questa procedura per differenti temperature di preriscaldamento, determino il limite verticale inferiore della regione *clean mild*.
- 3) Raffreddamento semplice: raggiunte le condizioni di funzionamento *mild* stabili per il liquido, mantenendo costante il grado di ricircolazione, si riduce progressivamente la temperatura media nel reattore agendo sulle temperature dei forni di preriscaldamento e mantenimento. In questo modo riesco a determinare il limite inferiore di temperatura, identificato dalla condizione imposta sulla concentrazione di CO in uscita. Infatti, la riduzione di temperatura comporta peggioramento dell'efficienza di combustione, con conseguente aumento delle emissioni di monossido di carbonio. Il limite superiore di temperatura si ricava procedendo in maniera opposta, aumentando progressivamente la temperatura di preriscaldamento fino a che non si supera il limite imposto sugli NO_x .
- 4) Raffreddamento per diluizione: in alternativa il raffreddamento della camera di combustione può essere fatto sostituendo parte dell'aria reagente con azoto; in questo modo, oltre a ridurre la temperatura, ho anche un aumento del livello di diluizione; quindi, non ci si sposta più verticalmente nella mappa di funzionamento, come nel caso 3, ma secondo linee oblique.

Capitolo 4 – Griglia di calcolo

4.1 Realizzazione della mesh di calcolo

La risoluzione numerica delle equazioni di conservazione che caratterizzano il processo avviene attraverso il metodo dei volumi finiti: il sistema di equazioni è risolto per ogni volume di controllo in cui è discretizzato il dominio, e la soluzione è ritenuta costante sulla cella. E' quindi necessario che il bruciatore sia rappresentato attraverso un'opportuna griglia (*mesh*) tridimensionale. Le griglie di calcolo sono state realizzate a partire dalle dimensioni progettuali mediante il programma GAMBIT[®] 2.4.6 e in seguito importate in FLUENT[®]. Per ridurre i tempi di calcolo si è sfruttata la simmetria del bruciatore, restringendo il dominio considerato a metà della camera di reazione.

Nel precedente lavoro [15] è stata utilizzata una mesh da circa 103000 celle che garantiva, per calcoli preliminari, un compromesso accettabile tra i tempi di calcolo e la precisione dei risultati. Infittendo questa griglia, sono state generate tre nuove mesh con numero di celle crescente (le cui caratteristiche sono riportate in **tabella 4.1**), al fine di migliorare la consistenza della soluzione ottenuta.

Mesh	Numero di celle	Volume minimo cella [m ³]	Volume massimo cella [m ³]
1	366653	$2.901226 \cdot 10^{-13}$	$3.054654 \cdot 10^{-9}$
2	547771	$9.994154 \cdot 10^{-14}$	$2.386710 \cdot 10^{-9}$
3	973990	$5.367163 \cdot 10^{-14}$	$1.210817 \cdot 10^{-9}$

Tabella 4.1: caratteristiche geometriche delle diverse mesh di calcolo.

Le tre nuove griglie presentano caratteristiche analoghe, differenziandosi solo per il livello di discretizzazione. Esse, in particolare, sono in parte strutturate e in parte non strutturate; le regioni strutturate sono costituite da elementi di volume esaedrici, mentre le zone non strutturate, localizzate in prossimità degli ingressi dei reagenti, sono formate da elementi tetragonali.

Questa scelta, più pesante in termini computazionali, è resa necessaria dal maggiore livello di risoluzione richiesto in prossimità dell'ugello di fondo e dell'atomizzatore laterale.

In tali regioni, infatti, sono localizzati i maggiori gradienti di temperatura e composizione e il più alto grado di turbolenza, perciò è necessario utilizzare un maggior numero di celle per considerare meglio l'effetto di tali fenomeni sulla soluzione numerica. Al contrario nell'area in prossimità dell'uscita, dove la maggior parte dei fenomeni può ritenersi completata, la griglia è meno fitta. In **figura 4.1** è riportata la geometria della camera di combustione e sono indicate le posizioni delle correnti in ingresso e uscita; nelle **figure 4.2, 4.3 e 4.4** sono invece rappresentate le tre griglie ottenute.

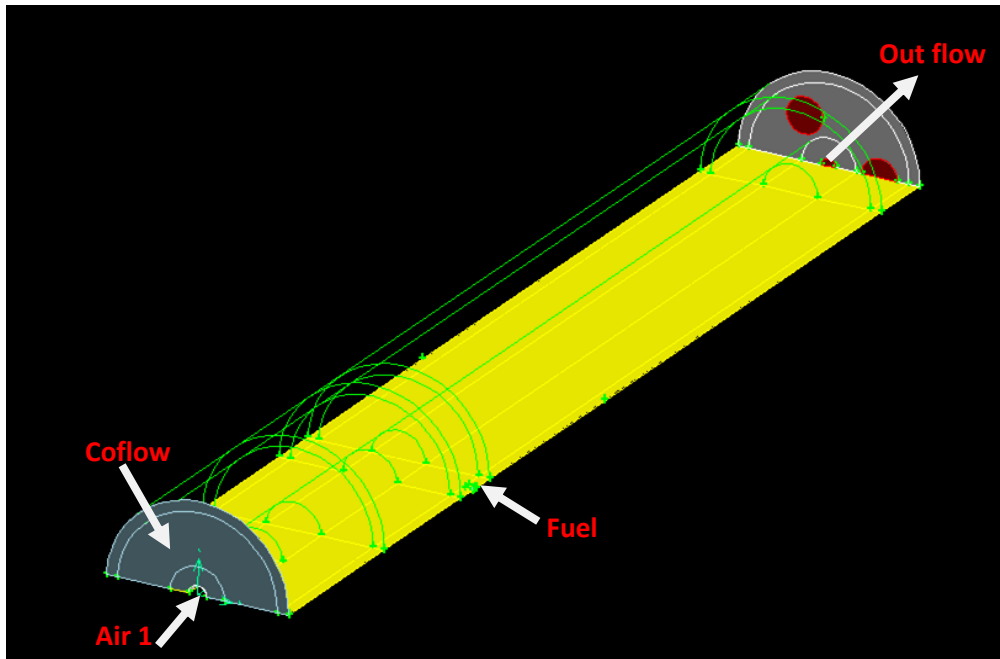


Figura 4.1: geometria della camera di combustione.

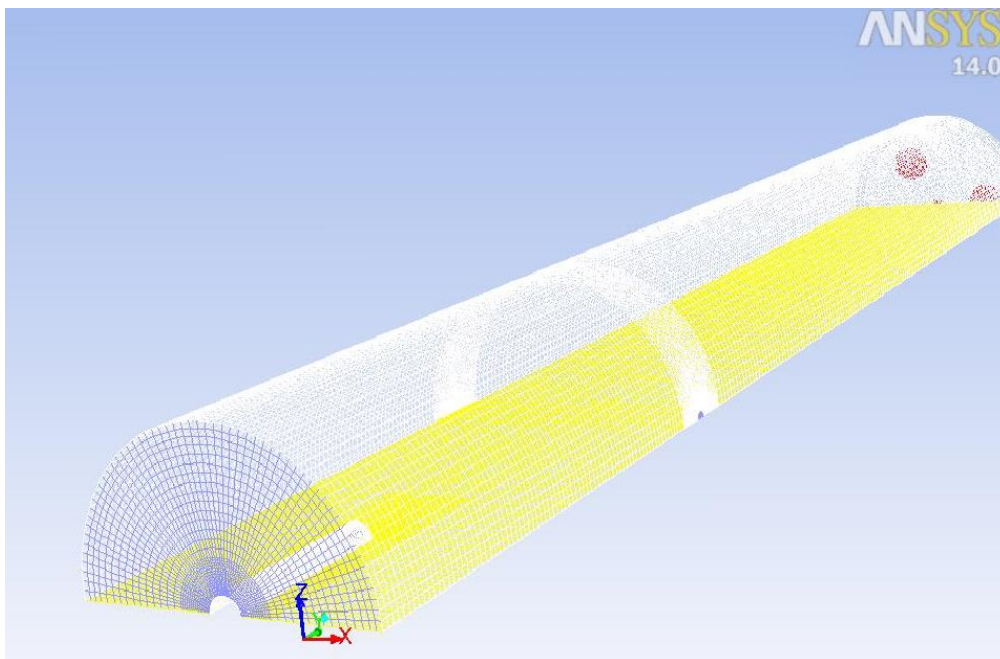


Figura 4.2: griglia da 366000 celle.

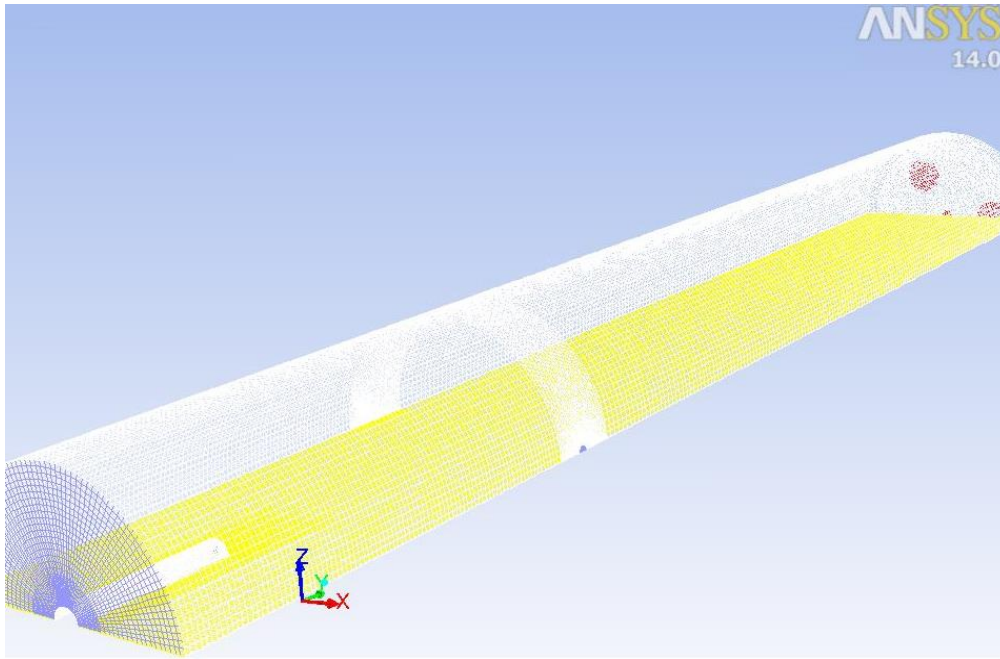


Figura 4.3: griglia da 547000 celle.

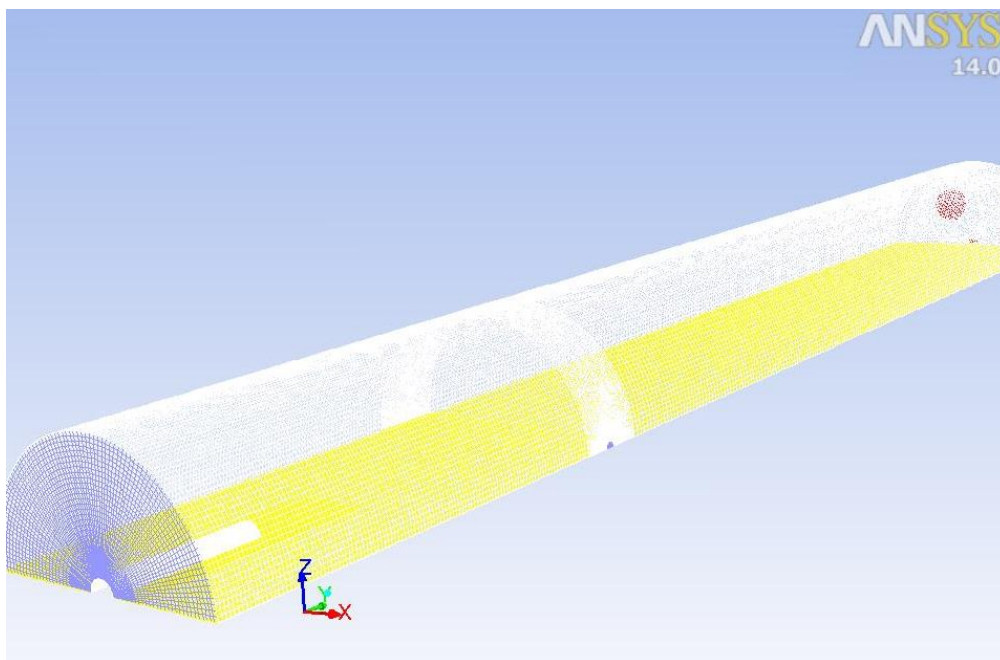


Figura 4.4: griglia da 973000 celle.

4.2 Condizioni al contorno

Per esportare le mesh di calcolo all'interno del risolutore numerico è stato necessario definire la tipologia delle differenti celle, in modo tale da poter imporre delle opportune condizioni al contorno, indispensabili per la risoluzione del sistema di equazioni differenziali. Per il sistema in esame sono state scelte le condizioni al contorno riportate in **tabella 4.2**.

ZONA	CONDIZIONI CONTORNO
Ingresso (ugello fondo)	Mass-flow inlet
Nebulizzatore (ugello laterale)	Mass-flow inlet
Coflow	Mass-flow-inlet/Wall
Interior (divisione vol.)	Interior
Simmetria	Simmetry
Parete del bruciatore	Wall
Parete ugello	Wall
Uscita	Pressure Outlet

Tabella 4.2: condizioni al contorno.

Per la zona indicata come coflow, cioè la sezione d'ingresso dell'aria secondaria, è imposta la condizione di mass-flow inlet o di wall, a seconda che nella simulazione si utilizzi o meno tale corrente.

La condizione di mass-flow inlet sull'atomizzatore laterale è riferita alla portata di azoto necessaria alla rottura del getto liquido; per tale corrente, infatti è stata creata una nuova alimentazione, dal momento che i modelli di atomizzatore presenti in FLUENT[®] non ne tengono conto.

4.3 Convalida della griglia

Prima di procedere con la modellazione del bruciatore, le mesh precedentemente definite sono state confrontate in una serie di prove preliminari, allo scopo di dimostrare l'indipendenza dei risultati dalla griglia di calcolo. L'ideale sarebbe riuscire a provare la validità della mesh meno fitta, il cui utilizzo permetterebbe un notevole risparmio computazionale.

Inizialmente sono state condotte alcune prove "a freddo", in cui cioè il sistema è alimentato soltanto con aria, per valutare la fluidodinamica; l'effetto di griglia sugli aspetti reattivi è stato poi studiato in un set di simulazioni con cinetica one-step. I risultati ottenuti saranno discussi in dettaglio nei paragrafi successivi.

4.3.1 Simulazioni a freddo

In queste simulazioni, il bruciatore è stato alimentato, attraverso l’ugello di fondo, con una corrente d’aria a temperatura ambiente, mentre sono state poste uguali a zero le portate di combustibile liquido attraverso l’atomizzatore e di aria secondaria. In questo modo è possibile ottenere informazioni sui profili di velocità e sul campo di moto in camera di reazione, senza dover integrare il bilancio di energia e senza dover considerare l’interazione tra la cinetica chimica e la fluidodinamica.

Poiché si è interessati ad avere un getto ad elevata velocità per ottenere un forte livello di ricircolo, come condizione al contorno è stata fissata la velocità d’ingresso dell’aria. Come modello di turbolenza si è utilizzato il modello $k-\omega$, che è in grado di tenere conto dei numeri di Reynolds relativamente bassi, tipici dell’apparecchiatura di laboratorio.

In **tabella 4.3** sono riportate la velocità e la portata d’aria in ingresso, per le quattro prove a freddo realizzate.

Prova freddo	Velocità [m/s]	Portata [kg/s]
1	32.8	$1.4109713 \cdot 10^{-4}$
2	50.3	$2.1637761 \cdot 10^{-4}$
3	68.3	$2.9380896 \cdot 10^{-4}$
4	58.4	$2.5122171 \cdot 10^{-4}$

Tabella 4.3: condizioni di ingresso delle prove a freddo.

Il confronto dei risultati ottenuti per le tre mesh è stato compiuto esaminando l’andamento della velocità, dell’energia cinetica turbolenta k e del grado di dissipazione specifico ω , lungo l’asse e lungo due rette ad esso perpendicolari, disposte alle coordinate assiali $y=0.05$ m e $y=0.15$ m.

Inizialmente si è scelto di utilizzare l’approssimazione al primo ordine per la soluzione numerica.

Ad esempio, i profili ricavati per la prova 3, alla coordinata $y=0.05$ m, sono illustrati in **figura 4.5**.

Come si può osservare gli andamenti sono molto simili per tutte a tre le griglie di calcolo. L’unica discrepanza è rappresentata dal fatto che la mesh più fitta, quella da 973000 celle, sovrastima il valore massimo sia della velocità radiale sia del grado di dissipazione specifico.

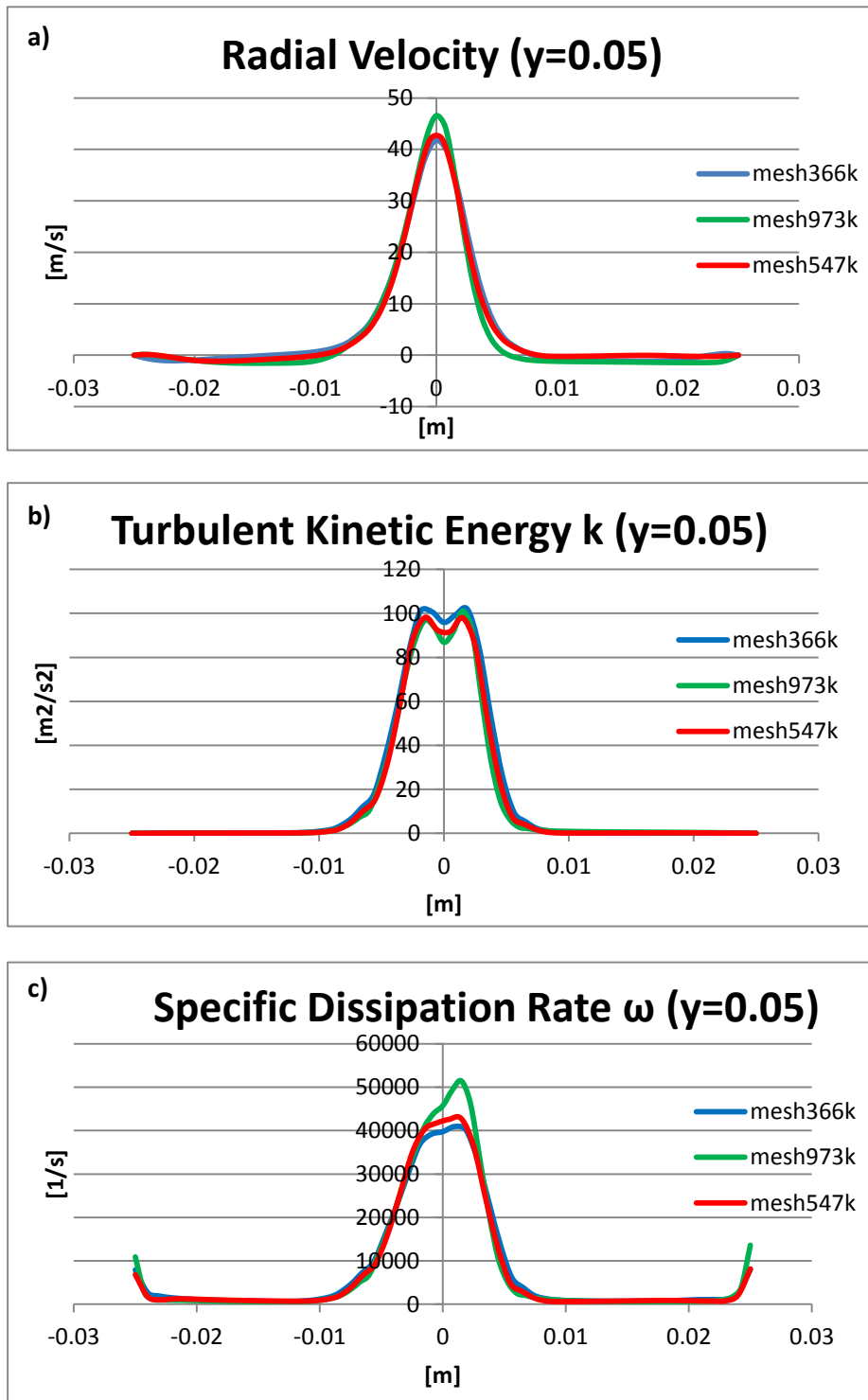


Figura 4.5: velocità radiale (a) e parametri k (b) e ω (c) per la prova 3 alla coordinata $y=0.05$ m (soluzione al primo ordine).

Per scoprire se tale comportamento fosse dovuto a problemi di griglia, le simulazioni sono state rifatte, utilizzando questa volta la soluzione più precisa al secondo ordine. I risultati ottenuti sempre per la prova 3 alla coordinata $y=0.05$ m, sono riportati nella seguente **figura 4.6**.

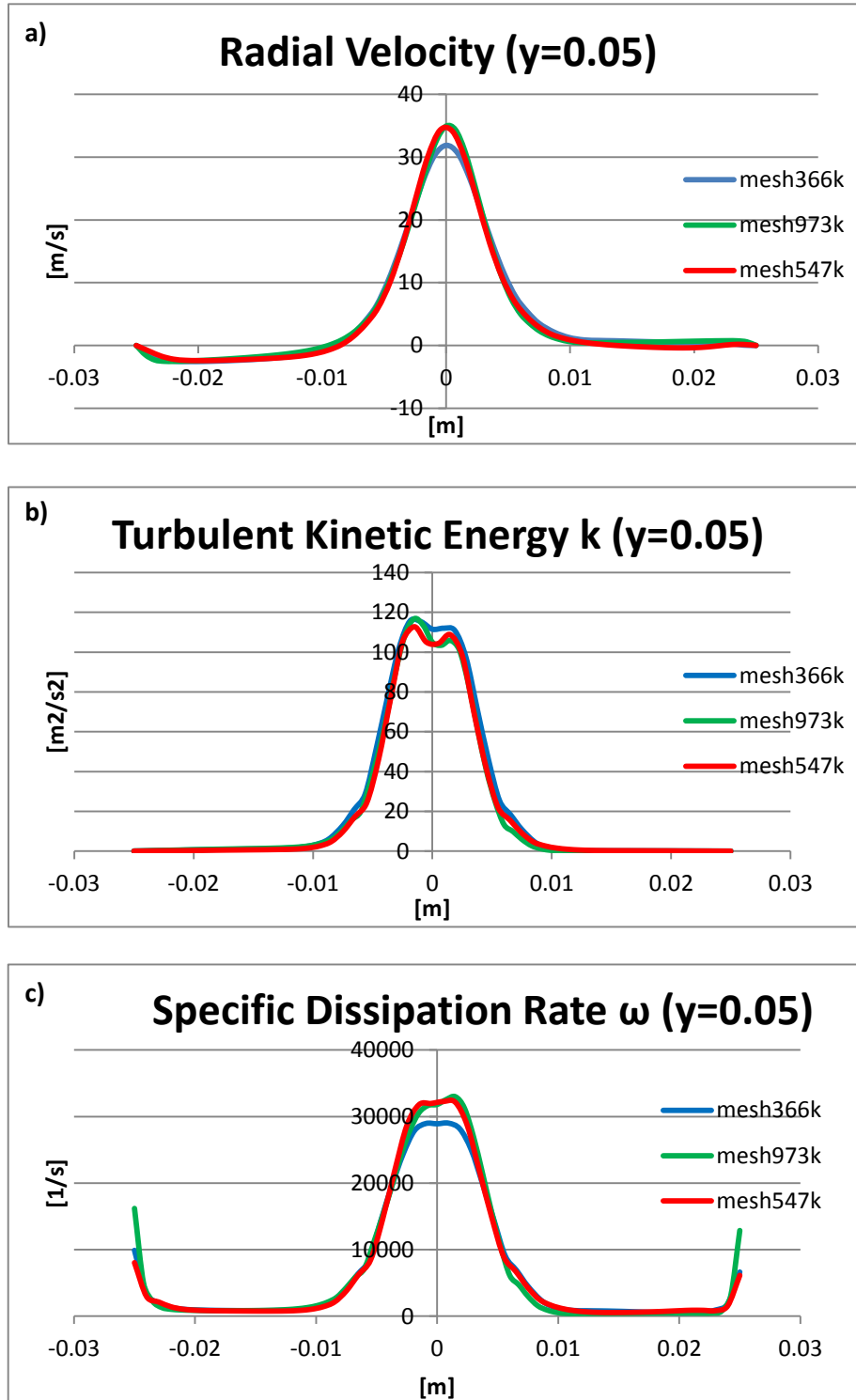


Figura 4.6: velocità radiale (a) e parametri k (b) e ω (c) per la prova 3 alla coordinata $y=0.05$ m (soluzione al secondo ordine).

Si nota come il picco massimo che si osservava in precedenza è sparito, e le curve delle griglie da 547000 e 973000 sono in tutti e tre i casi in pratica sovrapposte.

Il netto miglioramento dovuto al passaggio da primo a secondo ordine è visibile anche dai profili di k e ω alla coordinata assiale $y=0.15$ m di **figura 4.7** e **figura 4.8**.

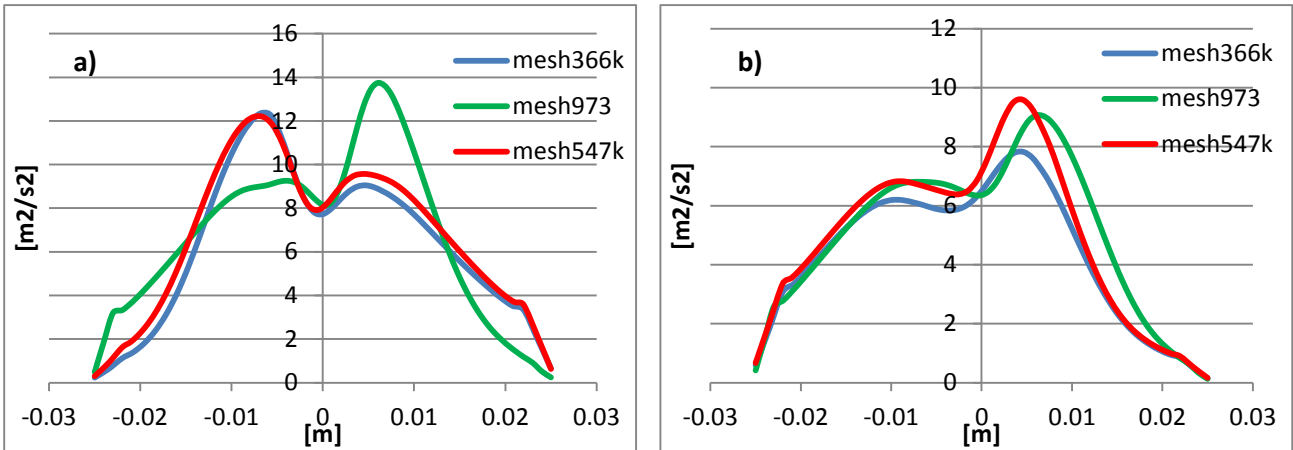


Figura 4.7: energie cinetica turbolenta k a $y=0.15$ m per soluzione al primo (a) e al secondo (b) ordine.

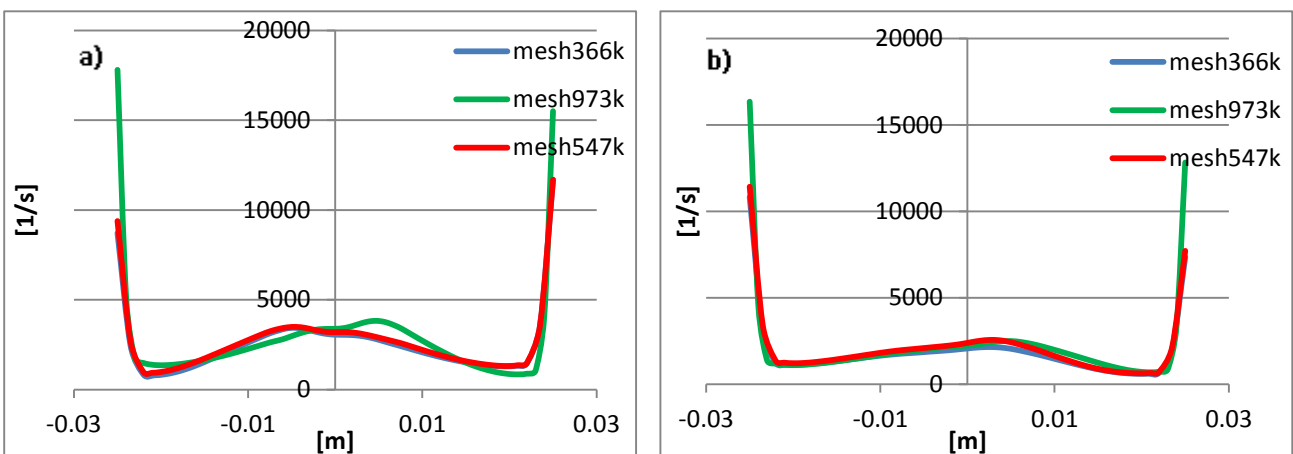


Figura 4.8: grado di dissipazione specifico ω a $y=0.15$ m per soluzione al primo (a) e al secondo (b) ordine.

Sulla base dei precedenti risultati si è deciso di utilizzare il secondo ordine di discretizzazione per tutte le simulazioni in seguito presentate in questa tesi.

I profili di velocità lungo l'asse del reattore, per le quattro prove a freddo considerate, sono mostrati in **figura 4.9**.

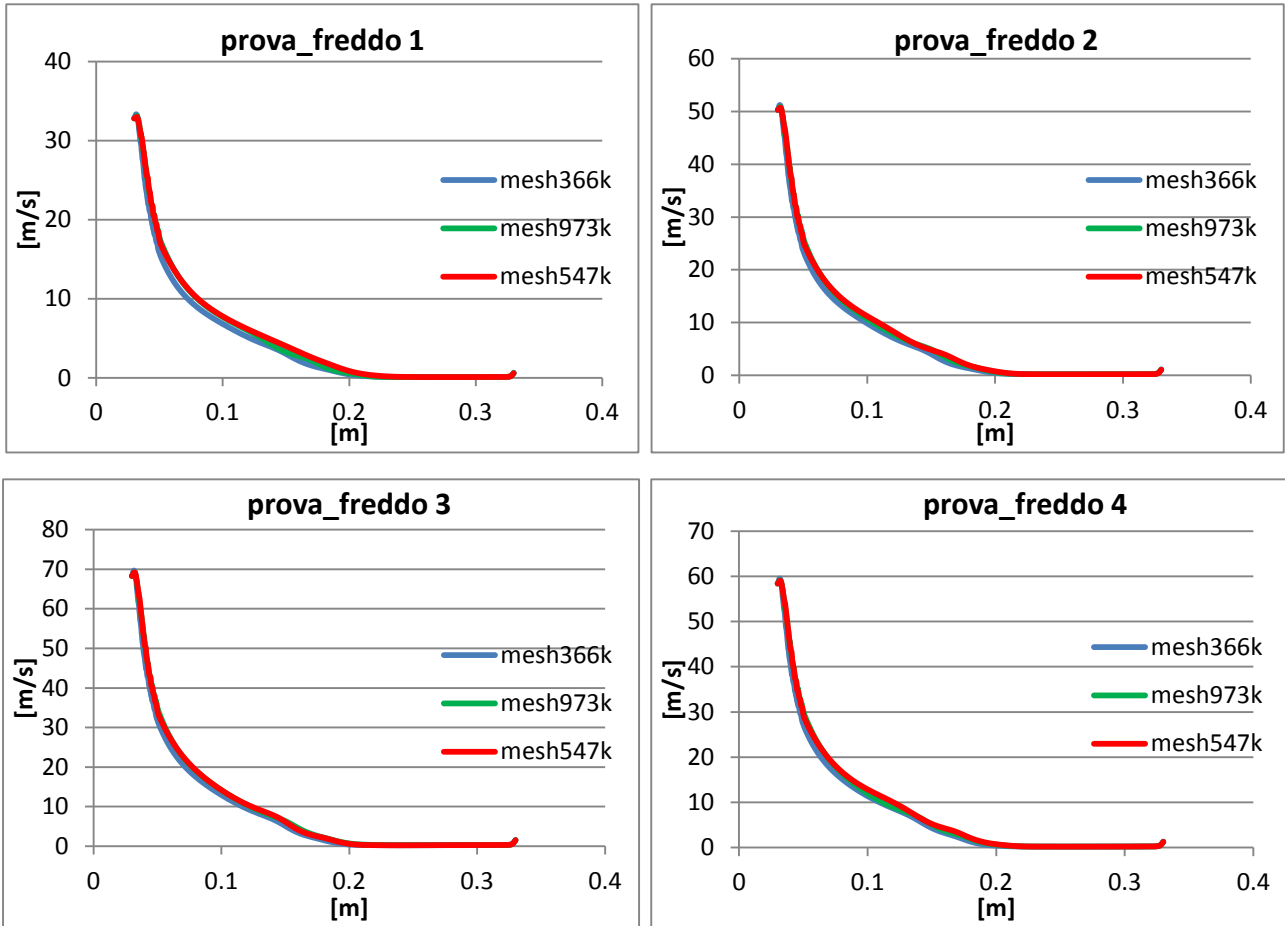


Figura 4.9: velocità assiale per le diverse prove a freddo.

In tutte le prove, l'effetto della griglia di calcolo sulla velocità lungo l'asse è trascurabile e le tre curve sono di fatto sovrapposte. La stessa situazione si riscontra in **figura 4.10** per i profili assiali dei parametri rappresentativi della turbolenza; in questo caso l'unica differenza osservabile è nel massimo di k , il quale è sovrastimato dalla mesh da 366000 celle.

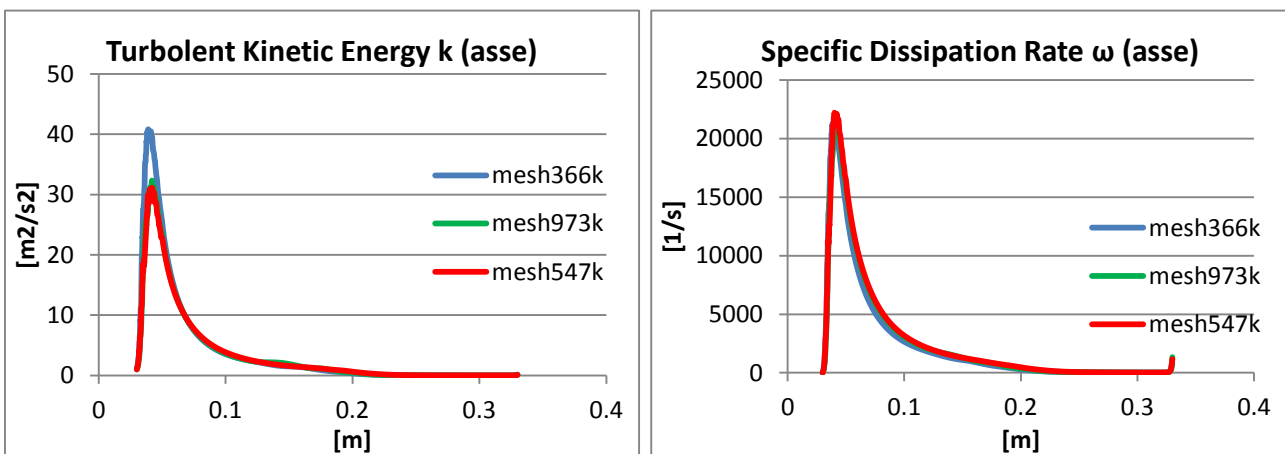


Figura 4.10 a: parametri della turbolenza k e ω per la prova a freddo 1.

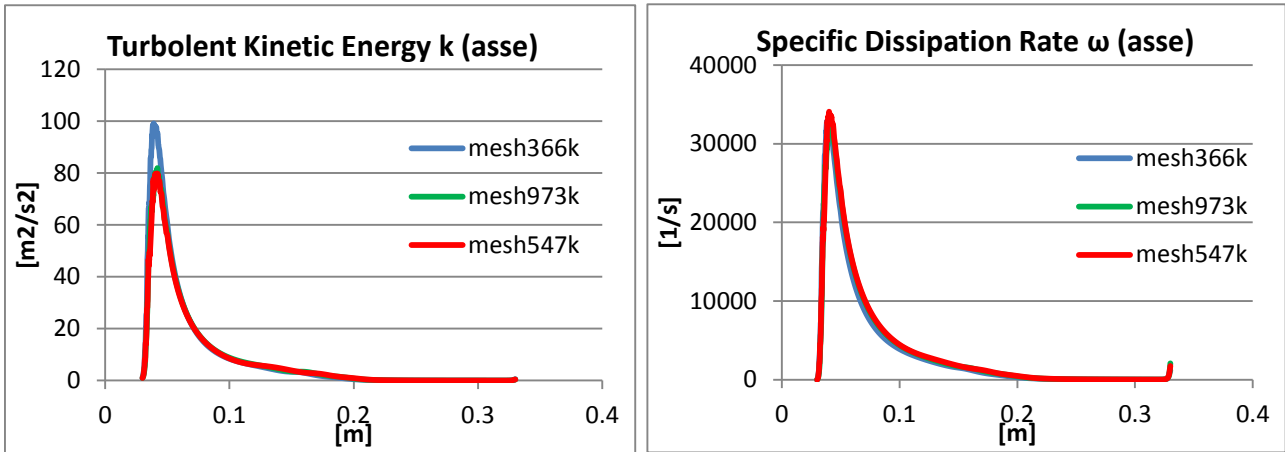


Figura 4.10 b: parametri della turbolenza k e ω per la prova a freddo 2.

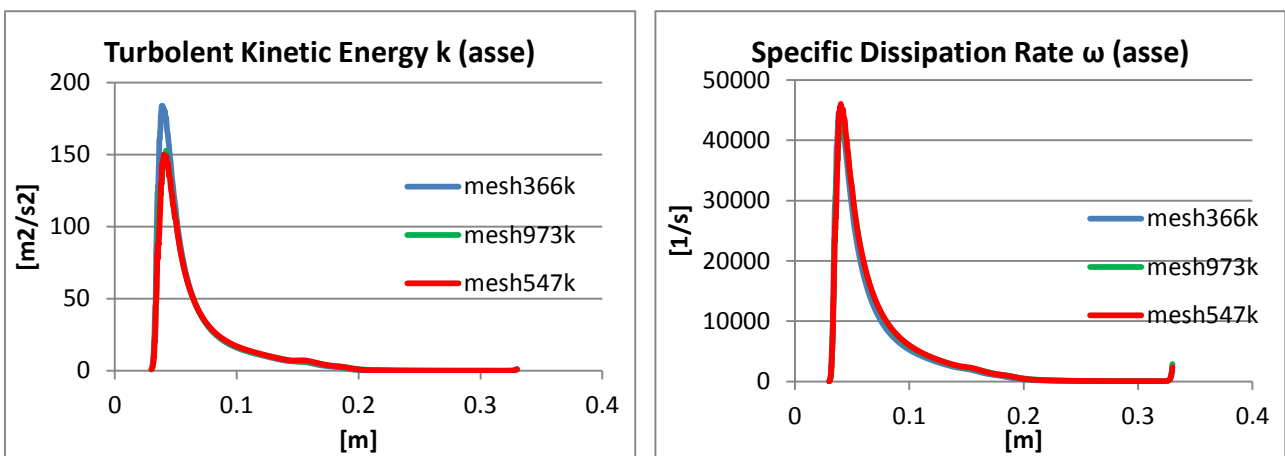


Figura 4.10 c: parametri della turbolenza k e ω per la prova a freddo 3.

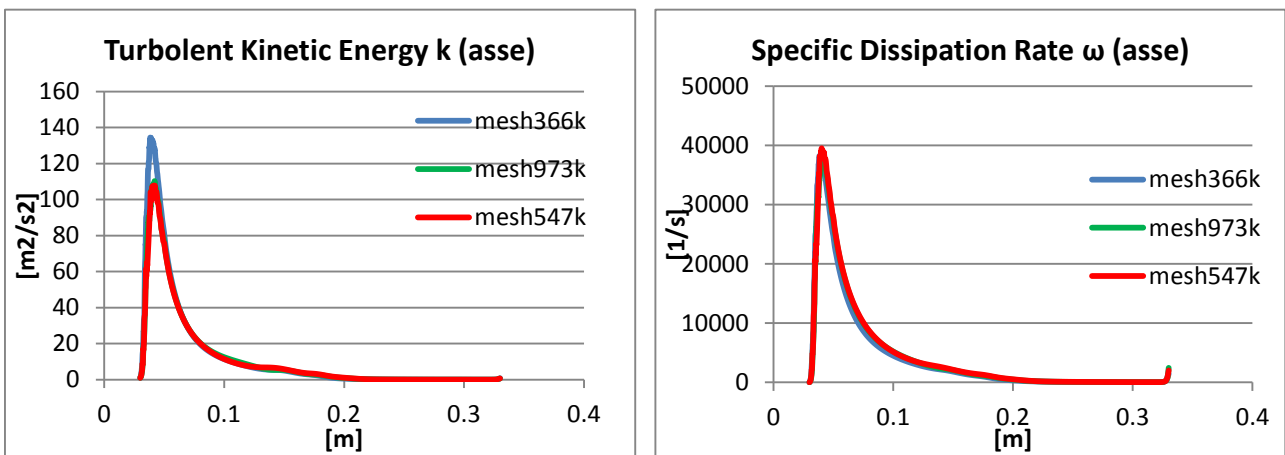


Figura 4.10 d: parametri della turbolenza k e ω per la prova a freddo 4.

Anche per la velocità radiale nelle vicinanze dell'ugello di fondo ($y=0.05$ m), i profili ottenuti con le due griglie più fitte sono quasi identici, mentre per quella più piccola il massimo di velocità è in tutti i casi inferiore di qualche metro al secondo (**figura 4.11**).

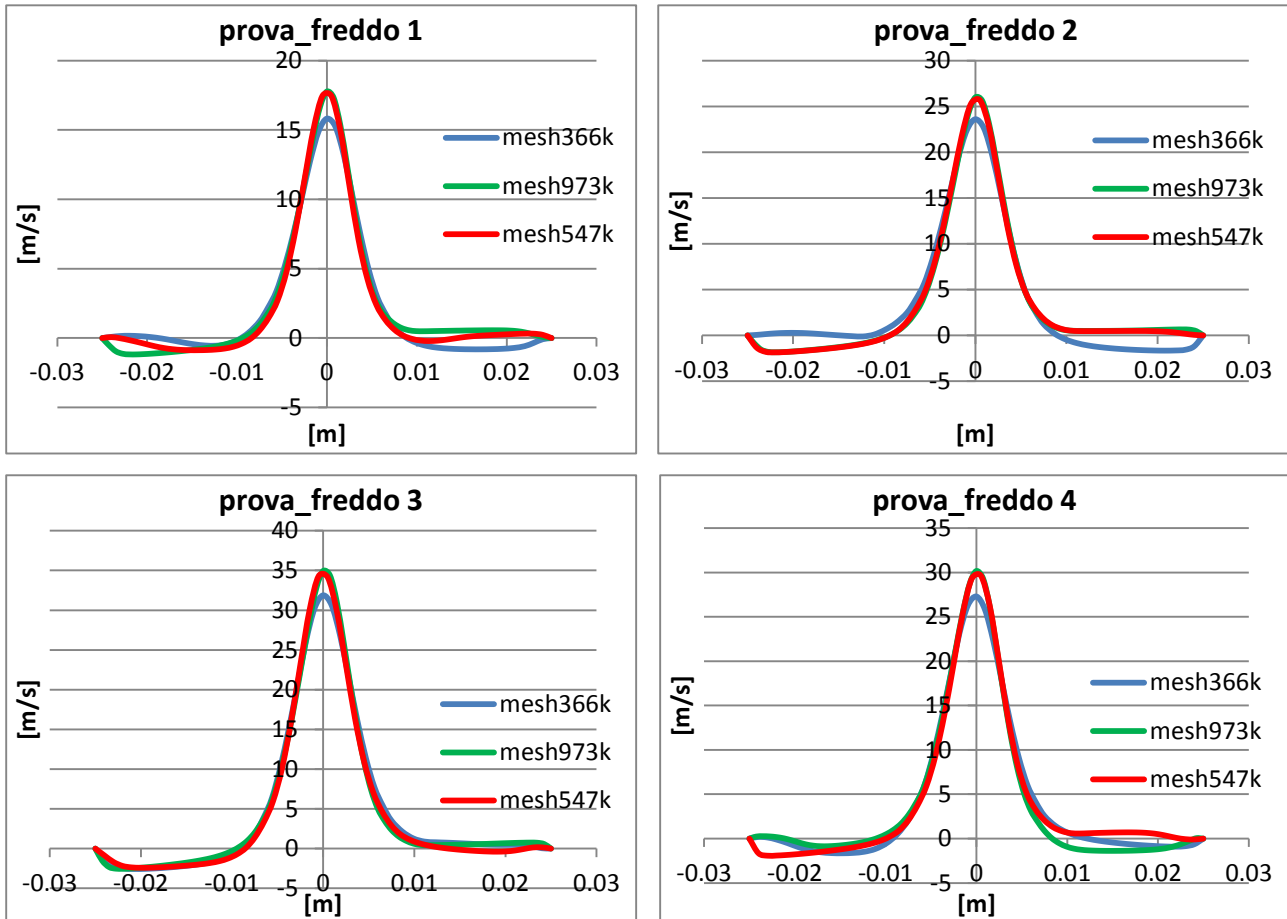


Figura 4.11: velocità radiale a $y=0.05$ m per le diverse prove a freddo.

Allontanandosi dall'ugello di alimentazione lo scostamento tra i vari risultati diventa leggermente più marcato, come si vede dalle velocità radiali di **figura 4.12**, misurate a $y=0.15$ m. In tale zona, infatti, la velocità e, di conseguenza, il grado di turbolenza sono significativamente inferiori rispetto alla zona in prossimità del getto in ingresso. Il modello di turbolenza $k-\omega$, pur contenendo correzioni per i bassi numeri di Reynolds, ha maggiore difficoltà a descrivere una regione che, di fatto, è quasi laminare.

Nonostante ciò, i profili ottenuti con le mesh da 547000 e 973000 celle sono ragionevolmente in accordo, soprattutto per i casi tre e quattro, quelli più turbolenti.

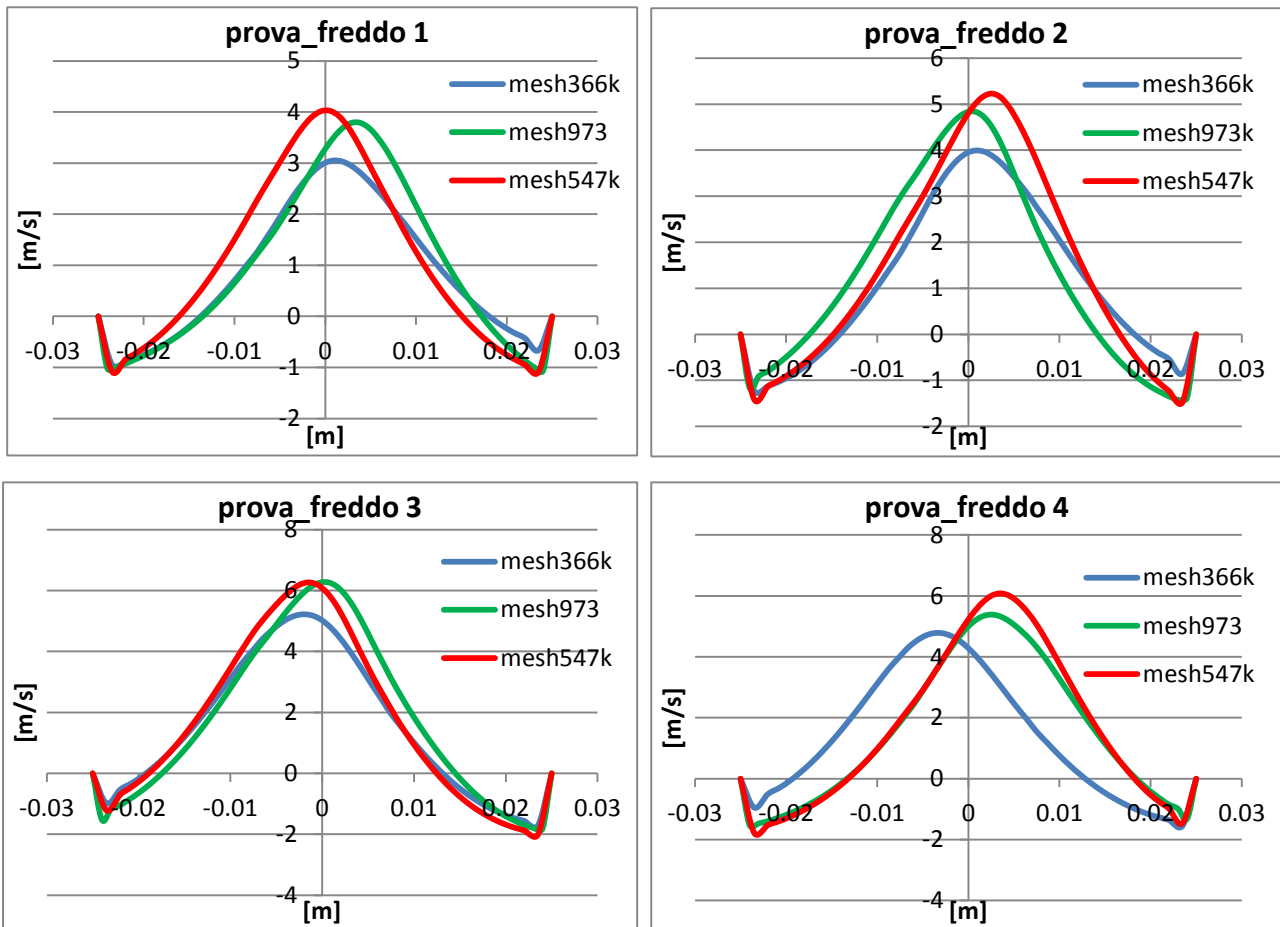


Figura 4.12: velocità radiale a $y=0.15$ m per le diverse prove a freddo.

Da questa serie di prove, si può concludere che la griglia di calcolo intermedia sembra essere la migliore, anche se la mesh da 366000 celle fornisce risultati che possono, in prima approssimazione, essere considerati ragionevoli.

4.3.2 Simulazioni one-step

Il comportamento delle mesh nei confronti di un sistema reagente è stato indagato in una serie di simulazioni con cinetica one-step, in cui cioè l'unica reazione chimica considerata è l'ossidazione stechiometrica dell'idrocarburo ad anidride carbonica e acqua. Poiché come combustibile si utilizza n-eptano, la reazione di combustione globale è la seguente:



La velocità globale del processo può essere espressa dalla seguente relazione:

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}}{R \cdot T}\right) \cdot [C_7H_{16}]^n \cdot [O_2]^m \quad (4.2)$$

dove gli esponenti n e m non coincidono con i coefficienti stechiometrici, ma dipendono da diversi fattori, quali la pressione, il tipo di combustibile e il rapporto combustibile/comburente.

Nella realtà, il meccanismo di combustione è molto più complesso e prevede un numero molto elevato di reazioni elementari e di prodotti intermedi. L'ipotesi di cinetica one-step è, quindi, in approssimazione molto forte, che porta a valutazioni anche significativamente errate del reale comportamento del sistema, come, ad esempio, la sovrastima del picco massimo di temperatura.

Tuttavia, in questa serie di prove, l'obiettivo non è riprodurre il comportamento effettivo del bruciatore di laboratorio, ma ottenere informazioni utili alla convalida della griglia di calcolo; in quest'ottica, l'approccio one-step fornisce comunque risultati apprezzabili, garantendo tempi di calcolo molto contenuti.

Sempre per ridurre l'onere computazionale si è scelto come modello d'interazione tra cinetica chimica e turbolenza il modello Eddy-Dissipation (ED), basato sull'ipotesi che la velocità di reazione sia molto superiore rispetto a quella di miscelazione, e che, quindi, tutto ciò che è miscelato reagisca istantaneamente (*mixed-burned*).

Questa assunzione rende il modello ED incapace di descrivere correttamente un processo di combustione mild, in cui, a causa del forte livello di ricircolazione interna, i tempi caratteristici delle reazioni e di miscelazioni sono confrontabili. Il suo utilizzo è, però, conveniente nelle fasi preliminari, perché permette di valutare velocemente importanti aspetti, come l'estensione della zona di reazione e le modalità di contattamento dei reagenti.

Le portate d'ingresso di aria (primaria e secondaria) e di n-eptano liquido, per le quattro prove one-step, sono elencate in **tabella 4.4**. Si osserva che le prime due prove prevedono l'alimentazione di aria secondaria dal fondo del bruciatore, mentre per le altre due questa corrente è posta uguale a zero, e la sezione di coflow è considerata come parete esterna.

Prove one-step	n-C ₇ H ₁₆ [kg/s]	Air 1 [kg/s]	Air 2 [kg/s]
1	$3.363 \cdot 10^{-6}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	$2.57 \cdot 10^{-5}$
2	$5.605 \cdot 10^{-6}$	$6.85 \cdot 10^{-5}$	$2.92 \cdot 10^{-5}$
3	$3.363 \cdot 10^{-6}$	$5.86 \cdot 10^{-5}$	-
4	$4.484 \cdot 10^{-6}$	$8.16 \cdot 10^{-5}$	-

Tabella 4.4: portate d'ingresso dei reagenti per le prove con cinetica one-step.

L'aria primaria è alimentata a 1218 K, in modo tale da simulare un preriscaldamento rigenerativo, mentre l'aria secondaria entra a temperatura ambiente (298 K). Il combustibile è iniettato a 333 K al fine di facilitare l'atomizzazione e, allo stesso tempo, evitare fenomeni di cracking.

La temperatura di parete è fissata a 1163 K per riprodurre l'azione del forno di mantenimento, di cui è dotato l'apparato sperimentale. Imponendo queste condizioni al contorno, sono stati ricavati i profili di temperatura lungo l'asse di **figura 4.13**.

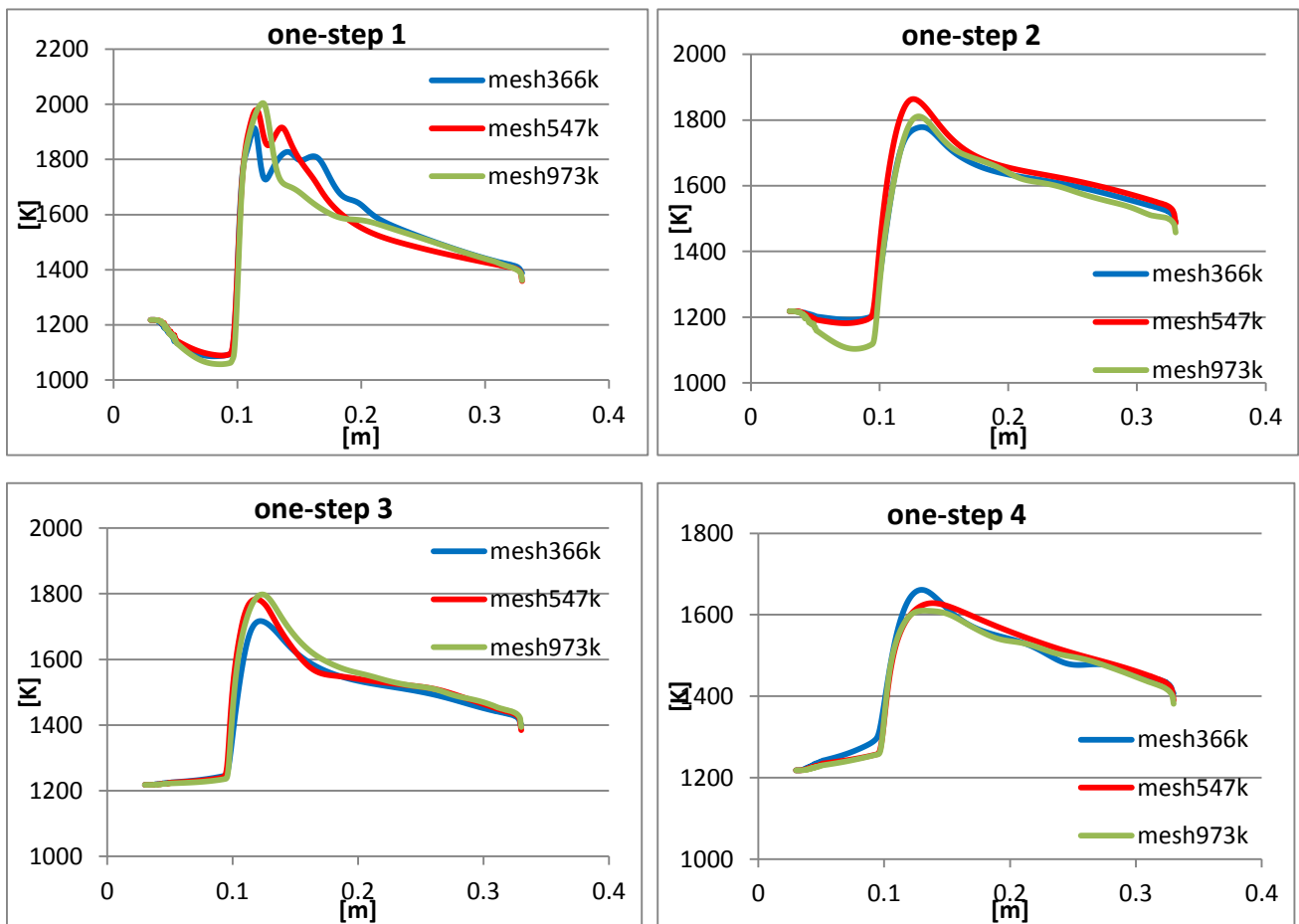


Figura 4.13: temperatura lungo l'asse per le prove one-step.

In **figura 4.14** sono invece mostrati gli andamenti della frazione massiva di anidride carbonica, sempre a $r=0$.

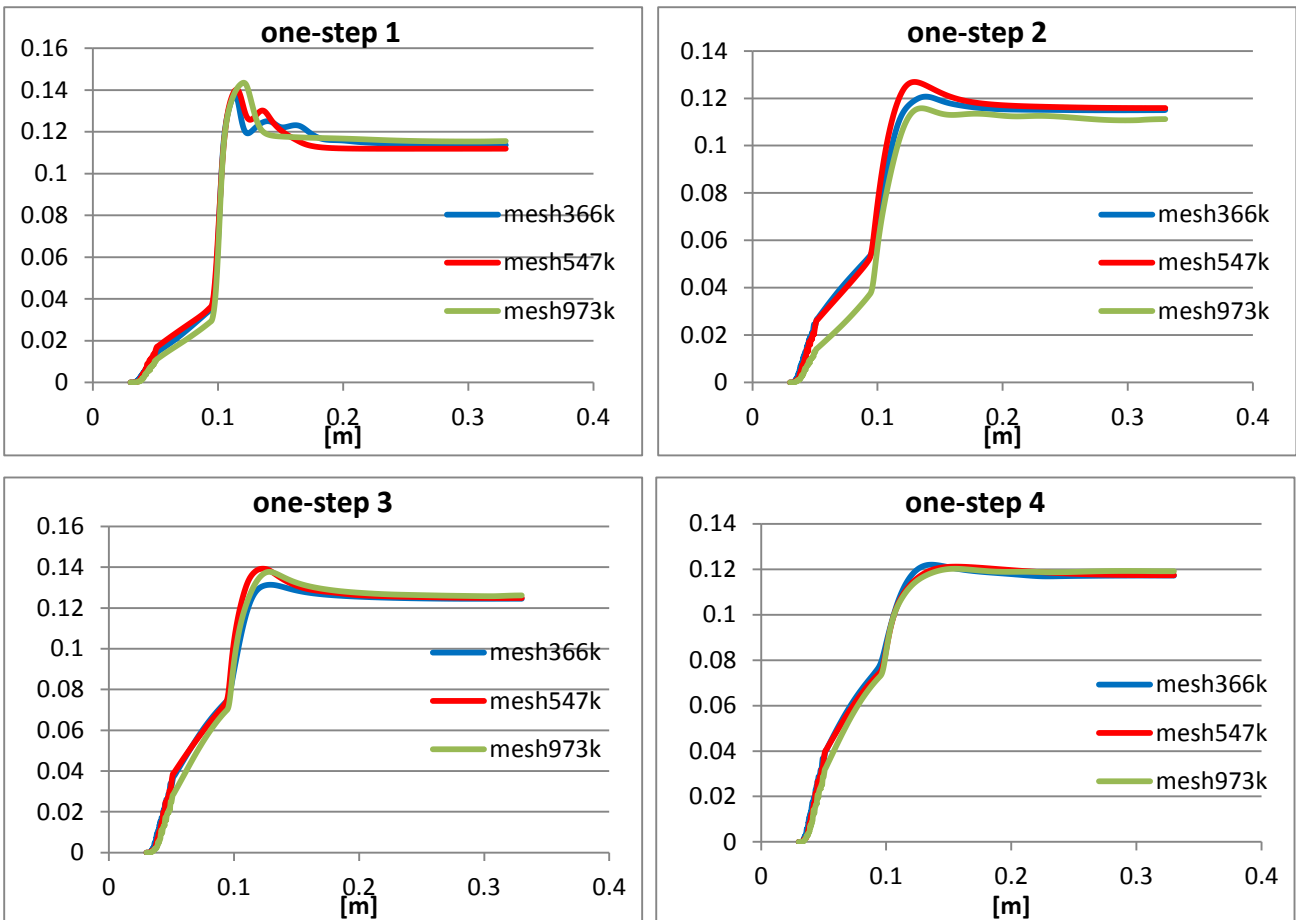


Figura 4.14: frazioni massive di CO_2 lungo l'asse per le prove one-step.

Dall'analisi delle figure precedenti si nota che, anche nel caso reattivo, la griglia con la risoluzione minore, pur riproducendo in maniera piuttosto soddisfacente il trend generale, mostra alcune diversità rispetto alle altre due, che invece sono molto simili. Le differenze più marcate, in generale, si hanno in corrispondenza del massimo di temperatura, appena a valle dell'ingresso laterale del combustibile, situato a 100 mm dal fondo della camera di combustione.

La situazione è un po' diversa solo nella prova 2, dove la mesh da 973000 celle sottostima di circa 100 °C la temperatura nel tratto precedente all'atomizzatore, fatto che si ripercuote nella sottostima del picco termico, rispetto alla griglia intermedia. Tuttavia, l'incremento di temperatura dovuto alla reazione di combustione è confrontabile per le mesh da 547k e 973k celle, così come il profilo dopo il massimo.

Lo stesso comportamento si riscontra anche per la frazione massiva di CO_2 , il cui andamento rispecchia quello della temperatura. Fatta eccezione per la zona del massimo, le frazioni massive sono in accordo per tutte le mesh con valori di uscita di circa 0.11-0.12 per tutte le prove considerate.

Come per le prove a freddo, oltre ai profili assiali, sono stati confrontati i profili lungo alcune linee perpendicolari all'asse. In **figura 4.15** si possono osservare le temperature rilevate a $y=0.15$ m.

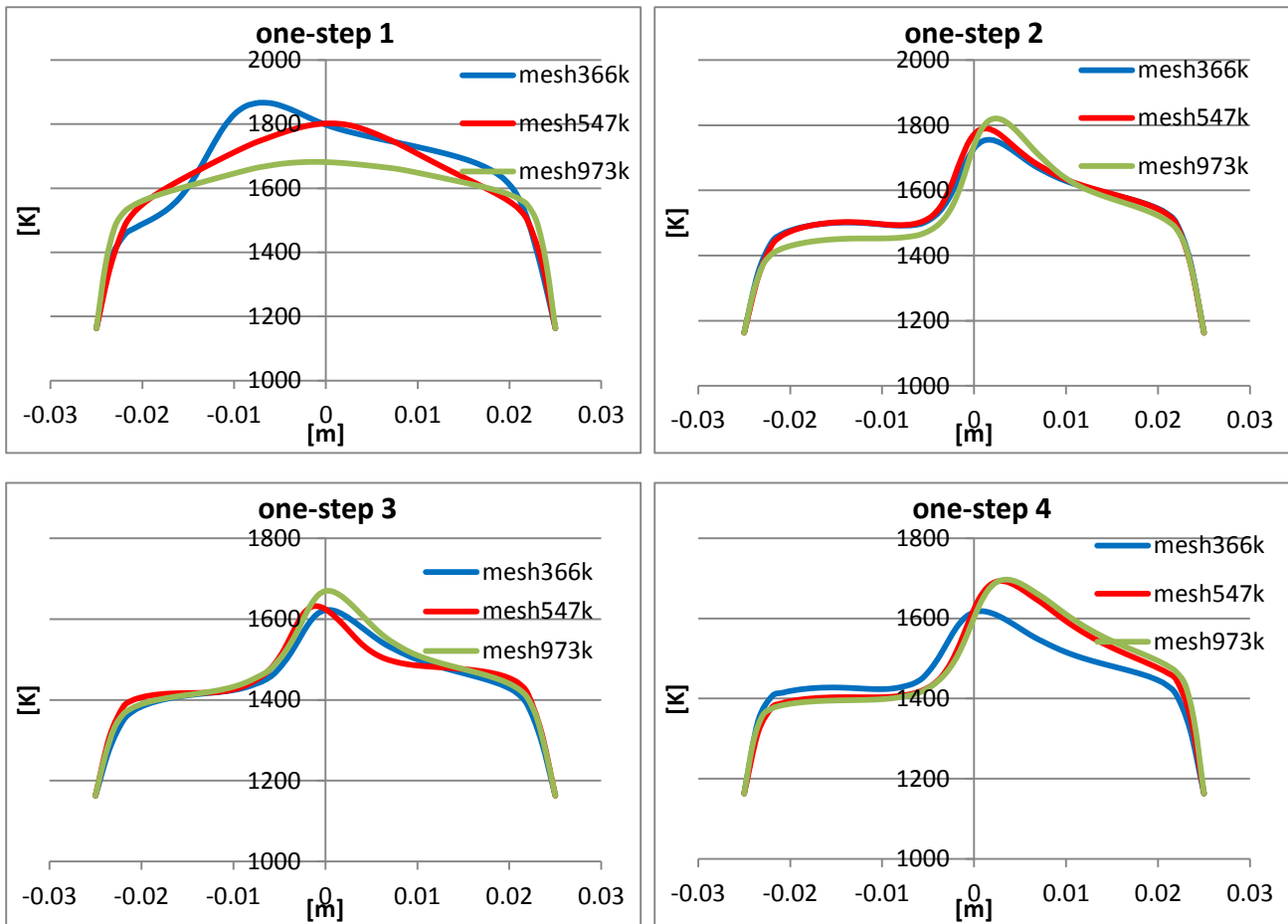


Figura 4.15: temperatura a $y=0.15$ m per le prove one-step.

I profili radiali di temperature confermano che, riducendo la cinetica alla sola reazione globale e utilizzando il modello ED, non si riesce a modellare in modo efficace la combustione mild, caratterizzata da una reattività estesa a tutto il volume della camera di combustione. I grafici ottenuti, infatti, presentano un picco in prossimità dell'asse, sintomo della presenza di un fronte di fiamma definito.

Anche in questo caso, come lungo l'asse, le differenze più rilevanti si individuano in corrispondenza del massimo, mentre in tutto il resto del campo di misura, la sintonia dei risultati è molto buona per tutte le prove, fatta eccezione per la prova 1, caratterizzata da discrepanze marcate. Tale comportamento, riscontrabile anche nel profilo assiale, è imputabile alla difficoltà del modello di turbolenza di descrivere una prova contraddistinta da numeri di Reynolds bassi, in particolare da parte delle griglie con una risoluzione minore.

Sempre alla coordinata $y=0.15$ m, sono stati ricavati gli andamenti della frazione massiva di anidride carbonica, riportati in **figura 4.16**.

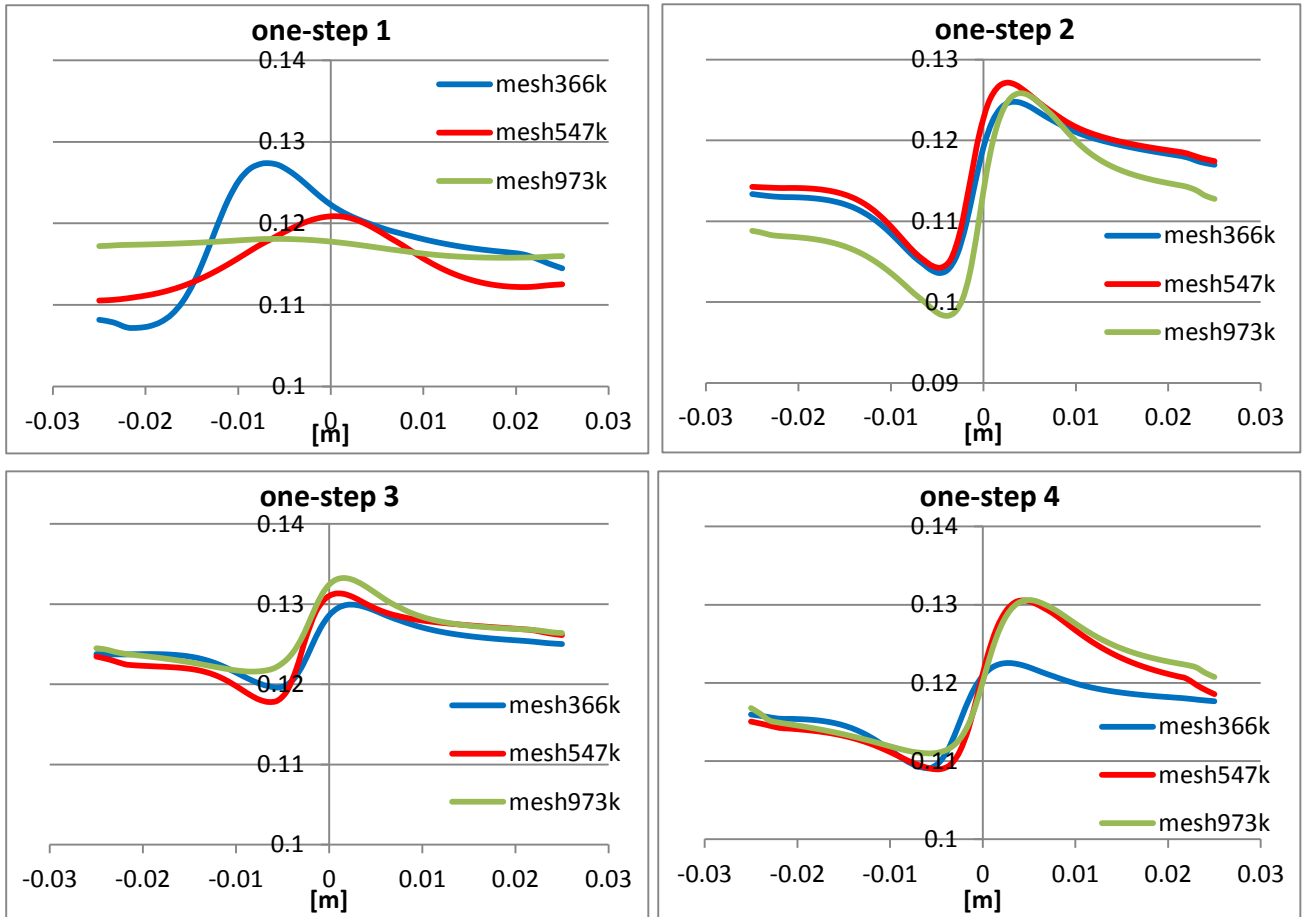


Figura 4.16: frazioni massive di CO₂ a y=0.15 m per le prove one-step.

Il trend mostrato nella figura sovrastante segue quello della temperatura, con la concentrazione massima di CO₂ localizzata in corrispondenza del fronte di combustione.

Spostandosi in prossimità dell'uscita del bruciatore, le reazioni chimiche sono completate e i gradienti di temperatura e composizione lungo la coordinata radiale diventano meno importanti, come si può vedere nelle **figure 4.17 e 4.18**, dove sono rappresentati i grafici rilevati a y=0.25 m.

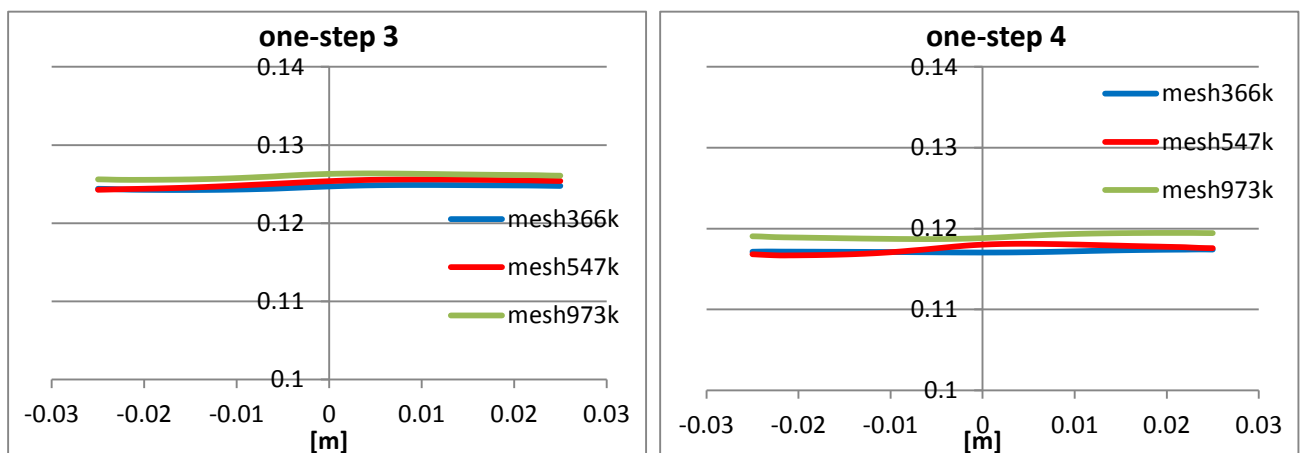


Figura 4.17: frazione massiva di CO₂ a y=0.25 m per le prove one-step 3 e 4.

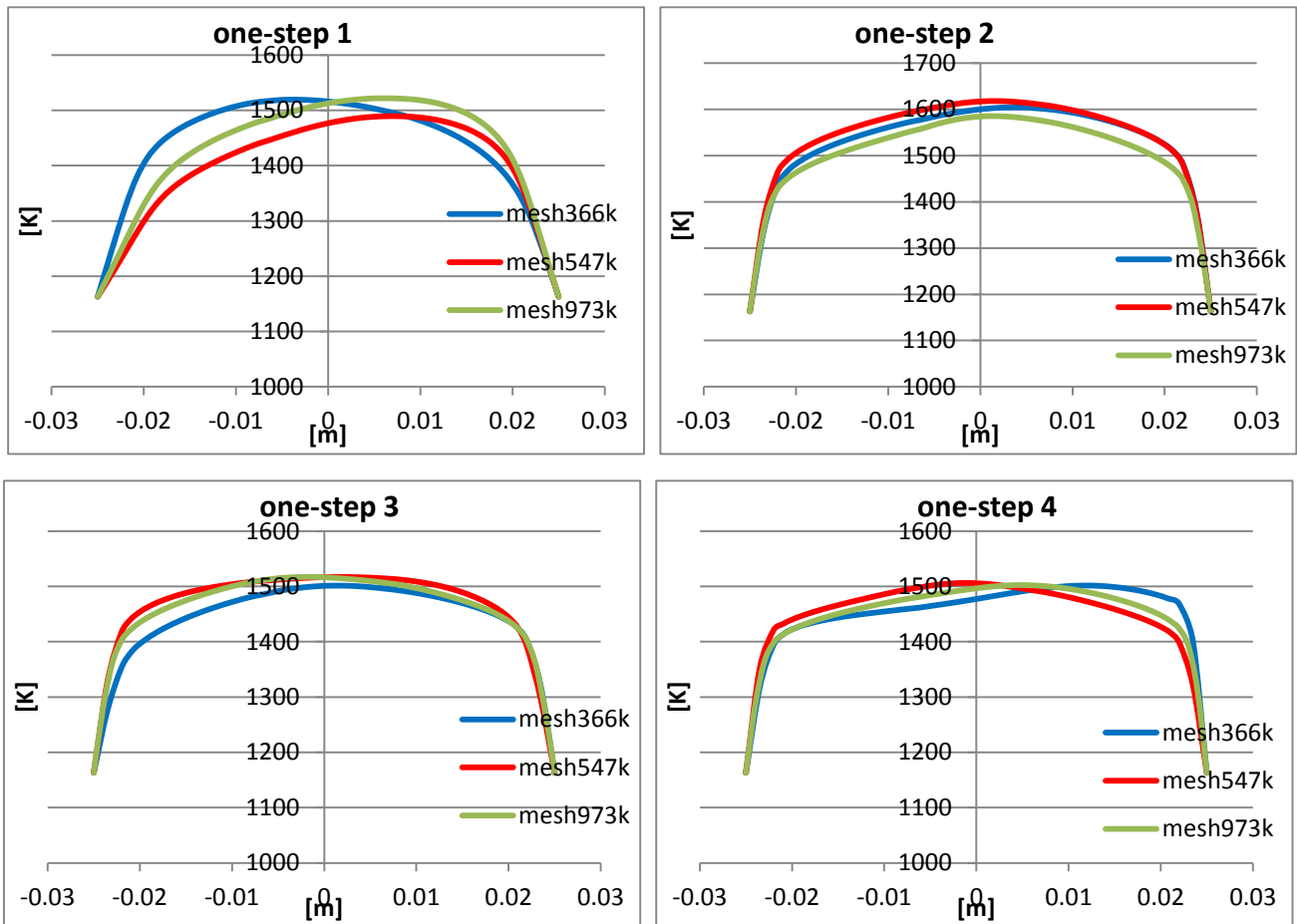


Figura 4.18: temperatura a $y=0.25$ m per le prove one-step.

4.4 Scelta della mesh

Sulla base dei risultati delle prove preliminari non reattive e con cinetica globale, discussi nella sezione 4.3, si è deciso di utilizzare la griglia intermedia da 547 k celle per la modellazione del combustore di laboratorio.

Le soluzioni ottenute con questa mesh, infatti, possono essere ritenute indipendenti dalla griglia di calcolo, poiché i vari profili sono, nella quasi totalità delle condizioni esaminate, molto simili a quelli ricavati con la griglia da quasi un milione di celle. I tempi di calcolo sono inoltre relativamente ragionevoli, aspetto di fondamentale importanza quando si utilizzano schemi cinetici dettagliati che, comprendendo decine di specie e centinaia di reazioni, risultano molto pesanti dal punto di vista numerico.

Capitolo 5 – Risultati e discussione

5.1 Prove sperimentali

La convalida del modello fluidodinamico descritto nei capitoli precedenti è stata effettuata confrontando i risultati forniti dal codice CFD con una serie di prove sperimentali, condotte presso il dipartimento CMIC del Politecnico di Milano. Utilizzando il combustore descritto nel capitolo 3, sono state realizzate sei prove, le cui principali condizioni operative sono riportate in **tabella 5.1**.

prova	Air1 [Kg/s]	Coflow [Kg/s]	n-C ₇ H ₁₆ [Kg/s]	N ₂ [kg/s]	Q [Kw]	T _{Air} [K]	T _{wall} [K]
1	$6.58 \cdot 10^{-5}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$	$6.726 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.3	1218	1163
2	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$5.54 \cdot 10^{-5}$	$8.968 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.4	1218	1163
3	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$5.84 \cdot 10^{-5}$	$1.121 \cdot 10^{-5}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.5	1218	1163
4	$1.172 \cdot 10^{-4}$	-	$6.726 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.3	1218	1163
5	$1.632 \cdot 10^{-4}$	-	$8.968 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.4	1218	1163
6	$2.1 \cdot 10^{-4}$	-	$1.121 \cdot 10^{-5}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	0.5	1218	1163

Tabella 5.1: condizioni operative delle diverse prove sperimentali.

Il grado di turbolenza aumenta passando dalla prova 1, che presenta un comportamento quasi laminare in ragione delle ridotte portate in ingresso, alla prova 6, caratterizzata invece dalle portate massime.

Analogamente a quanto fatto nella fase di convalida della mesh (capitolo 4), sono state considerate due tipologie di prove: quelle in cui si alimenta aria secondaria (Coflow), e quelle in cui questa corrente non è presente.

Il bruciatore è fatto funzionare a tre differenti livelli di potenza termica (0.3, 0.4 e 0.5 Kw), ottenuti facendo variare la portata di n-eptano. L'incremento del flusso di combustibile liquido è sempre accompagnato da un aumento della portata di aria primaria e, nelle prove in cui è presente, di aria secondaria.

La corrente Air1 in ingresso dall'ugello di fondo presenta una composizione uguale per le prime quattro prove, con una frazione massiva di ossigeno pari a 0.232, mentre nelle prove 5 e 6 è stata aggiunta un'ulteriore quantità di azoto al fine di simulare la diluizione dovuta al ricircolo esterno dei gas combusti; le frazioni massive di ossigeno risultano uguali a 0.22207 e 0.21662.

La corrente indicata come N_2 si riferisce alla portata di azoto necessaria per la nebulizzazione del combustibile liquido, che è mantenuta costante in tutti gli esperimenti.

La temperatura di preriscaldamento dell'aria primaria è fissata a 1218 K in tutte le prove, mentre il $n-C_7H_{16}$ e il coflow entrano rispettivamente a 333 K e 298 K. La parete del bruciatore è impostata a 1163 K, regolando la potenza termica del forno di mantenimento.

Nel corso di questo capitolo sarà da prima presentata l'analisi condotta per la scelta dello schema cinetico dettagliato, mentre nei paragrafi successivi saranno discusse le variazioni realizzate sui parametri standard del modello, al fine di migliorare l'accordo dei risultati con i dati sperimentali. I risultati ricavati saranno confrontati, oltre che con i dati di laboratorio, con i risultati preliminari ottenuti nella precedente tesi [15].

5.2 Convalida dello schema cinetico

In [15], per rappresentare il meccanismo di reazione, si è fatto ricorso a uno schema cinetico dettagliato comprendente 41 specie coinvolte in 339 reazioni elementari. Questo schema è stato realizzato partendo da uno schema ridotto valido per alcani leggeri, al quale sono state aggiunte alcune reazioni caratteristiche del n -eptano. L'accordo con i dati sperimentali è stato ritenuto soddisfacente per un suo utilizzo all'interno del codice fluidodinamico, nonostante il modello sottostimasse i valori misurati della velocità di fiamma.

Per cercare di migliorare questo aspetto, qui si è deciso di seguire un approccio più rigoroso. Partendo da uno schema cinetico dettagliato sviluppato in precedenza (POLIMI_TOT), attraverso la tecnica di riduzione discussa nel paragrafo 2.6.2, che nel frattempo si è resa disponibile, sono stati generati alcuni meccanismi scheletrici, con numero di specie compreso tra 33 e 50. Per ciascuno di essi è stata calcolata la velocità di fiamma laminare per differenti valori di temperatura d'ingresso dei reagenti e di rapporto equivalente, nell'ipotesi di fiamma non confinata, adiabatica e stazionaria. Tutte le simulazioni sono state eseguite con il codice di calcolo OpenSMOKE [32].

La velocità di fiamma, infatti, è una proprietà caratteristica di una miscela combustibile/comburente, funzione della composizione, della temperatura e della pressione; essa manifesta gli effetti netti di diffusività, reattività ed esotermicità della miscela reagente. Pertanto, questa grandezza è un requisito essenziale nella descrizione dei complessi fenomeni di combustione, come la struttura e la velocità di fiamme turbolente, l'instabilità dei fronti di fiamma, l'estinzione di fiamme a causa di raffreddamenti o diluizioni, e la loro stabilizzazione. Per queste ragioni si è scelto questo parametro per valutare l'accuratezza degli schemi cinetici ridotti.

I valori calcolati per i vari schemi ridotti sono stati confrontati con lo schema complessivo e con i dati sperimentali raccolti in [29]; l'obiettivo è di identificare il meccanismo con il minor numero possibile di specie, in grado di approssimare l'andamento sperimentale in modo analogo allo schema non ridotto. I profili di velocità, in funzione del rapporto equivalente, sono illustrati in **figura 5.1**.

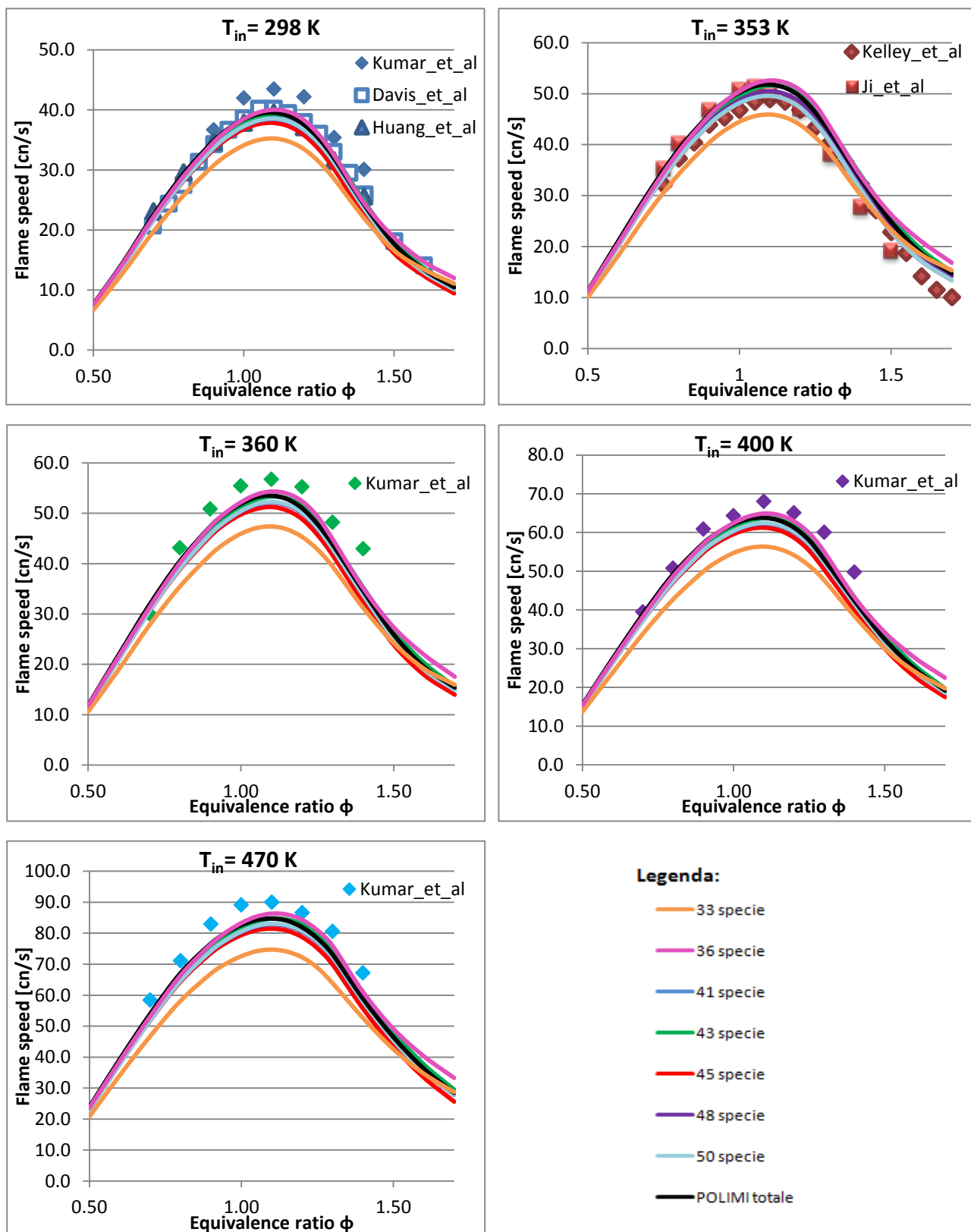


Figura 5.1: velocità di fiamma n-C7 calcolate con i diversi modelli cinetici, per differenti temperature di alimentazione dei reagenti.

Come si può osservare, fatta eccezione per lo schema più piccolo da 33 specie che sottostima la reattività, tutti i modelli ridotti presentano un andamento del tutto simile a quello dettagliato. Per minimizzare i tempi di calcolo, si è quindi scelto di adoperare lo schema da 36 specie e 278 reazioni.

In **figura 5.2** è mostrato il confronto tra questo modello cinetico e quello utilizzato nella precedente tesi. Il nuovo modello risulta più reattivo, riuscendo così a descrivere in modo più accurato le misure sperimentali. Solamente i dati di Kumar et al. sono sistematicamente più elevati dei valori calcolati, come già emerso nella review [29], il che suggerisce prudenza nella loro comparazione con altri dati sperimentali o computazionali.

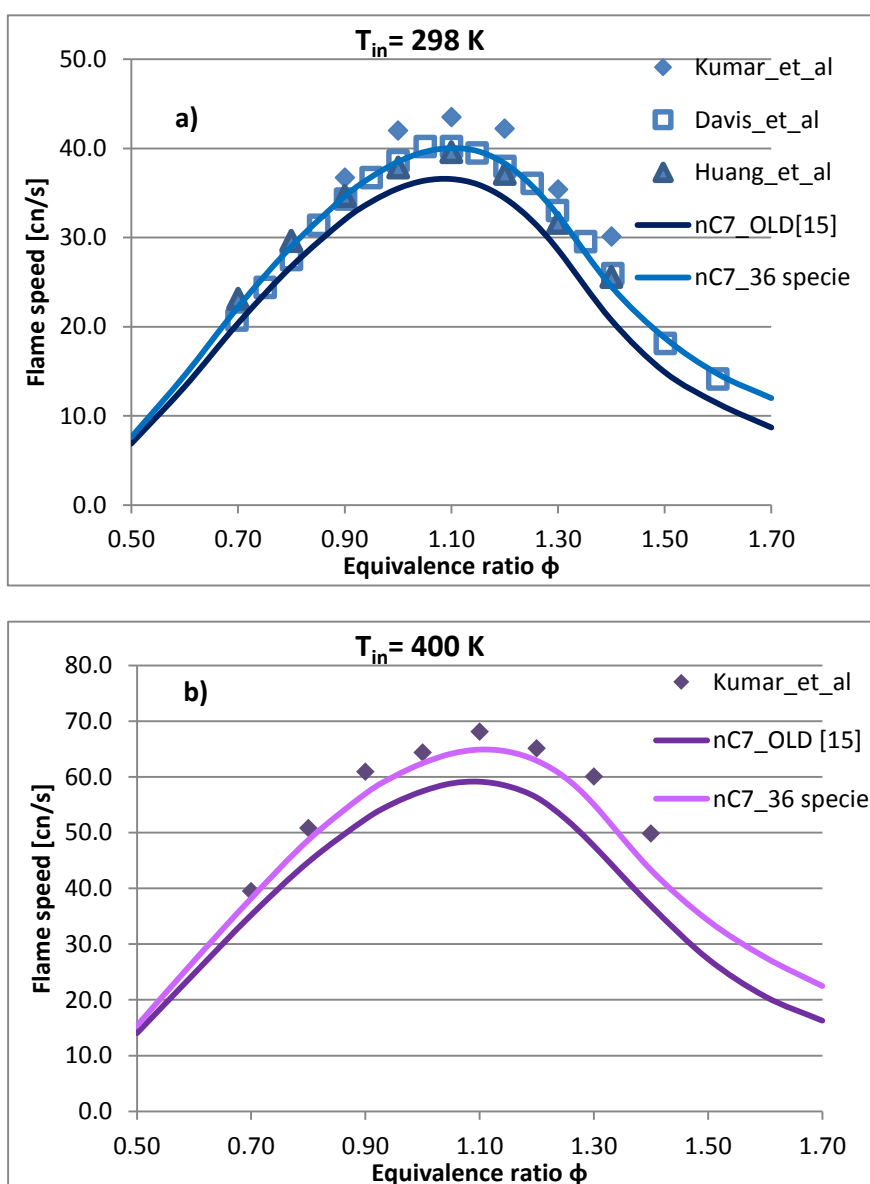


Figura 5.2: confronto tra le velocità di fiamma ottenute con il vecchio e il nuovo schema cinetico ridotto per il n-eptano a $T_{in}=298$ K (a) e $T_{in}=400$ K (b).

L'ottimo accordo con i dati sperimentali ottenuto con il nuovo meccanismo scheletale conferma la validità della tecnica di riduzione basata sull'analisi dei flussi reattivi [22] per la semplificazione di schemi cinetici complessi. Il risultato ottenuto è molto significativo, in quanto consente l'applicazione di cinetiche dettagliate all'interno di complesse simulazioni CFD, garantendo comunque tempi di calcolo ragionevoli.

5.3 Set-up dei parametri del modello EDC

Il modello EDC, scelto per riprodurre la complessa interazione tra cinetica e turbolenza, è stato inizialmente concepito per simulare processi di combustione convenzionali. Il suo utilizzo nella forma standard, per sistemi in regime *mild*, comporta una sovrastima del picco di temperatura. Per cercare di ridurre questo effetto è stato necessario intervenire sui parametri caratteristici del modello, in particolare sulle costanti C_τ e C_γ .

5.3.1 Ottimizzazione della costante C_τ

La costante C_τ definisce il tempo di residenza nelle *fine structures*, cioè le regioni del flusso turbolento in cui si ritiene che avvengano le reazioni chimiche. In regime *mild* la zona reattiva è uniformemente distribuita su tutto il volume della camera di combustione, di conseguenza la regione in cui sono localizzate le reazioni può diventare molto più ampia della microscala di Kolmogorov. Il tempo di residenza all'interno delle *fine structures* deve quindi essere opportunamente incrementato.

Inoltre, l'estensione della zona di combustione provoca una diminuzione dei gradienti di concentrazione e temperatura tra le *fine structures* e il fluido circostante, determinando una riduzione della velocità di trasferimento di materia che comporta un ulteriore aumento del tempo di residenza. Infine la riduzione del picco termico, dovuta alla diluizione del sistema, rende le velocità di reazione molto inferiori rispetto a quelle del processo di combustione tradizionale.

Sulla base di tutte queste considerazioni la costante C_τ deve essere aumentata rispetto al suo valore di default (0.4082), in particolar modo quando si fa ricorso a cinetiche dettagliate.

Dall'analisi parametrica eseguita in [15] è emerso che, aumentando C_τ fino ad un valore di 3, l'errore relativo sul picco di temperatura diminuisce e si passa da un campo di temperatura asimmetrico rispetto all'asse del reattore ad una distribuzione più omogenea, in maggiore accordo con le caratteristiche della combustione *mild*.

Quanto appena descritto è rappresentato graficamente nella **figura 5.3**, dalla quale è anche possibile notare come un successivo aumento della costante di tempo ad un valore di 4 non produca miglioramenti apprezzabili, rendendo solo più lunghi i tempi di calcolo.

Si è quindi deciso di imporre $C_\tau=3$ come valore ottimale per la combustione *mild*.

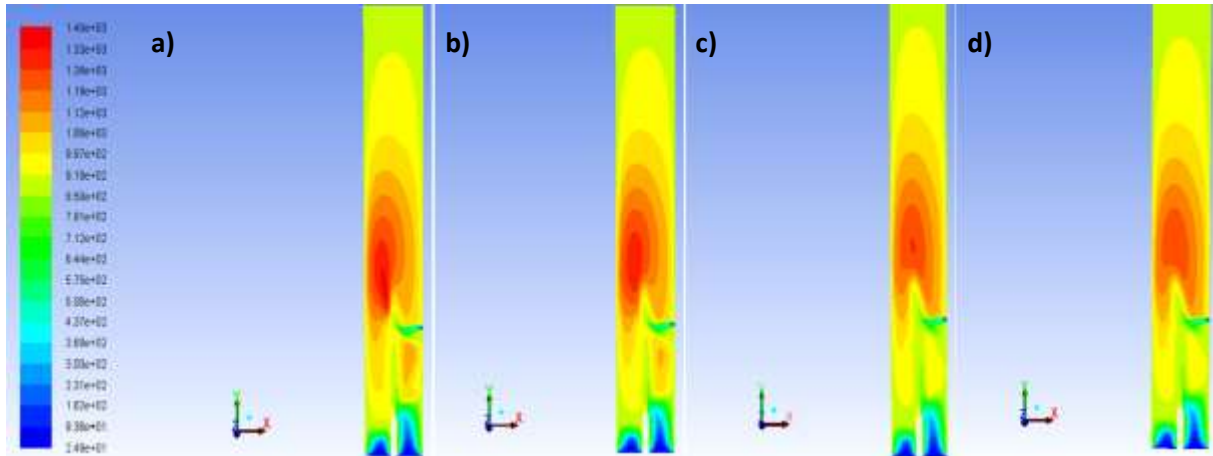


Figura 5.3: campi di temperatura (°C) per la prova 1 lungo il piano di simmetria con $C_\tau=0,4$ (a), $C_\tau=1,5$ (b), $C_\tau=3$ (c) e $C_\tau=4$ (d) [15].

5.3.2 Ottimizzazione della costante C_γ

Per adattare in maniera soddisfacente il modello EDC al sistema in esame, oltre che sulla costante C_τ , è necessario intervenire sulla costante C_γ , che rappresenta la frazione volumetrica occupata dalle *fine structures*.

In situazioni caratterizzate da numeri di Reynolds turbolento relativamente bassi, infatti, la velocità di reazione calcolata con l'EDC standard assume valori troppo elevati per poter fornire risultati consistenti con le prove sperimentali. La velocità deve essere diminuita andando a ridurre la frazione reattiva del flusso e di conseguenza la costante C_γ .

Il numero di Reynolds turbolento è definito nel seguente modo:

$$Re_t = \frac{u' \cdot l_t}{\nu} = \frac{\rho \cdot d \cdot \sqrt{k}}{\mu} \quad (5.1)$$

dove u' rappresenta la velocità di fluttuazione turbolenta, l_t la lunghezza caratteristica della turbolenza, d la distanza tra il punto considerato e la parete più vicina e k l'energia cinetica turbolenta.

Quando il Re_t scende al di sotto di un valore critico di circa 65, è stato dimostrato che la velocità di reazione diventa molto sensibile a C_γ , che deve essere opportunamente modificata rispetto al suo valore di default.

Nel nostro bruciatore sperimentale, date le ridotte dimensioni e le basse portate in gioco, il numero di Reynolds assume valori inferiori a quello critico in tutta la camera di reazione, fatta eccezione per la zona di massima ricircolazione in prossimità del getto d'aria di combustione.

Nella precedente tesi [15] si era quindi deciso di ridurre C_γ da 2.1377 a 1, limite sotto al quale si avrebbe un'eccessiva sottostima dei profili di temperatura.

Questa modifica è risultata ottimale per la prova 1 (la meno turbolenta), in cui si è registrato un dimezzamento dell'errore relativo sul picco di temperatura. Impostando C_γ pari all'unità per la prova 6, caratterizzata dalle portate di alimentazione maggiori, il modello numerico aveva però fornito dei profili di temperatura piatti, sintomo che le reazioni di combustione non avvenivano e che il rettore era spento.

Si era quindi concluso che non fosse possibile individuare un valore della costante C_γ valido per tutte le prove, ma che essa dovesse variare a seconda del Reynolds di alimentazione.

Pertanto è stata condotta un'analisi di sensitività, in modo tale da ricavare un valore ottimale della costante C_γ per le diverse condizioni operative considerate. I valori di C_γ sono stati scelti in modo tale che, per ogni prova indagata, l'errore relativo sul massimo di temperatura fosse contenuto al di sotto del 10-15%.

Partendo da queste grandezze ricavate empiricamente per cercare di fittare i dati sperimentali, è stata qui ricavata una funzione matematica in grado di fornire direttamente il valore ottimale di C_γ una volta fissato il numero di Reynolds del getto entrante.

Considerando che la costante C_γ deve essere compresa tra 1 e 2.1377, la funzione che ha fornito i risultati migliori è la seguente:

$$C_\gamma = 1 + \frac{1,1377}{1+e^{-\alpha \cdot (Re-Re_m)}} \quad (5.2)$$

in cui Re è il numero di Reynolds caratteristico della corrente in ingresso, mentre α e Re_m sono due parametri fissati rispettivamente a 0.007 e 2000 in modo tale da riprodurre il trend cercato.

I nuovi valori di C_γ , calcolati attraverso la funzione per le diverse prove, sono riportati in **tabella 5.2** insieme a quelli ricavati nel lavoro precedente. L'andamento grafico di questi dati è mostrato in **figura 5.4**.

prova	Re	C_γ [15]	C_γ formula
1	705	1	1.000132
2	1082	1	1.001839
4	1255	1	1.006149
3	1467	1	1.026631
5	1935	1.6	1.441624
6	2695	2	2.128993

Tabella 5.2: costante C_γ per le diverse simulazioni effettuate.

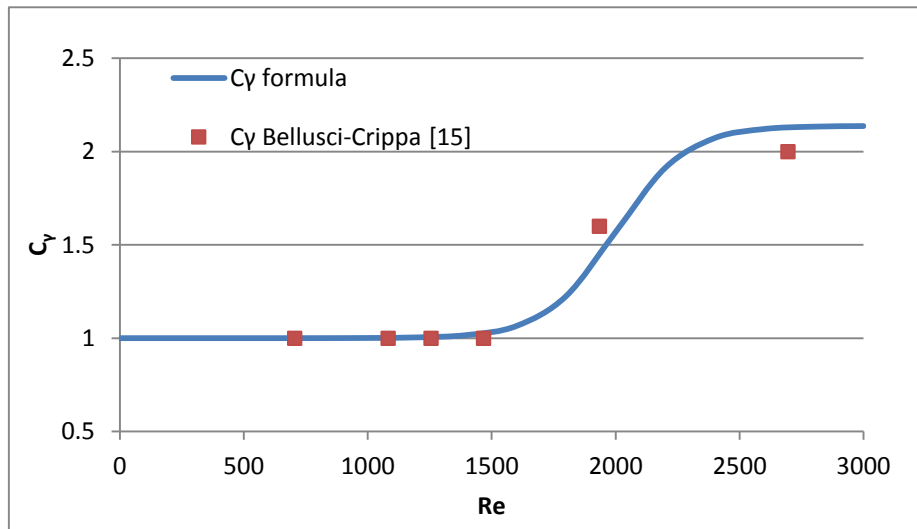


Figura 5.4: andamento della costante C_γ in funzione del numero di Re.

5.4 Modelli per il coefficiente d'assorbimento

Il modello d'irraggiamento DO richiede che il coefficiente d'assorbimento presente nell'equazione di trasporto radiativo (2.80) sia definito come parametro di input. Il termine a può essere fissato a un valore costante o, come più spesso accade, ricavato in funzione delle condizioni operative locali.

FLUENT[®] normalmente utilizza per i processi di combustione il metodo WSGGM (weighted-sum of gray gas model), il quale determina il coefficiente d'assorbimento in base alla concentrazione delle specie che partecipano al processo di assorbimento ed emissione, principalmente anidride carbonica e acqua. L'emissività totale alla distanza s è espressa dal WSGGM come [16]:

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^I a_{\varepsilon,i}(T) \cdot (1 - e^{-k_i p s}) \quad (5.3)$$

dove $a_{\varepsilon,i}$ è un fattore di peso dell'emissività per l' i -esima specie, k_i è il coefficiente di assorbimento dell' i -esimo composto gassoso, p è la somma delle pressioni parziali di tutti i gas assorbenti e s è la lunghezza caratteristica.

Per $i=0$, il coefficiente k_i è posto uguale a zero mentre il fattore di peso è calcolato attraverso l'espressione:

$$a_{\varepsilon,0} = 1 - \sum_{i=1}^I a_{\varepsilon,i} \quad (5.4)$$

La dipendenza dalla temperatura di $a_{\varepsilon,i}$ è tipicamente approssimata dalla seguente funzione:

$$a_{\varepsilon,i} = \sum_{j=1}^J b_{\varepsilon,i,j} \cdot T^{j-1} \quad (5.5)$$

dove i termini $b_{\varepsilon,i,j}$ sono dei coefficienti polinomiali ricavati sperimentalmente, indipendenti da T .

Una volta calcolata l'emissività totale con l'espressioni (5.3), è possibile ottenere il coefficiente di assorbimento cercato come:

$$a = -\frac{\ln(1-\varepsilon)}{s} \quad (5.6)$$

Il codice di calcolo offre differenti opzioni per quanto riguarda la scelta della dimensione caratteristica s . Di norma FLUENT® utilizza l'impostazione domain-based, che sceglie come grandezza s la dimensione caratteristica del dominio. Questo approccio si è dimostrato inadatto per il sistema in esame, sovrastimando in maniera rilevante i valori di temperatura attesi. Il modello basato sulla dimensione del dominio, infatti, è particolarmente indicato per mezzi omogenei, in cui si è particolarmente interessati allo scambio radiativo tra la parete esterna e l'interno del sistema, mentre presenta dei limiti per i processi di combustione, caratterizzati da forti variazioni spaziali di temperatura.

Per queste ragioni si è deciso di adottare il WSGGM cell-based, cioè basato sulla grandezza della singola cella di calcolo. Utilizzando questa opzione è stato possibile migliorare i risultati ottenuti, come si può osservare in **figura 5.5**, in cui sono confrontati i profili di temperatura per alcune delle prove sperimentali.

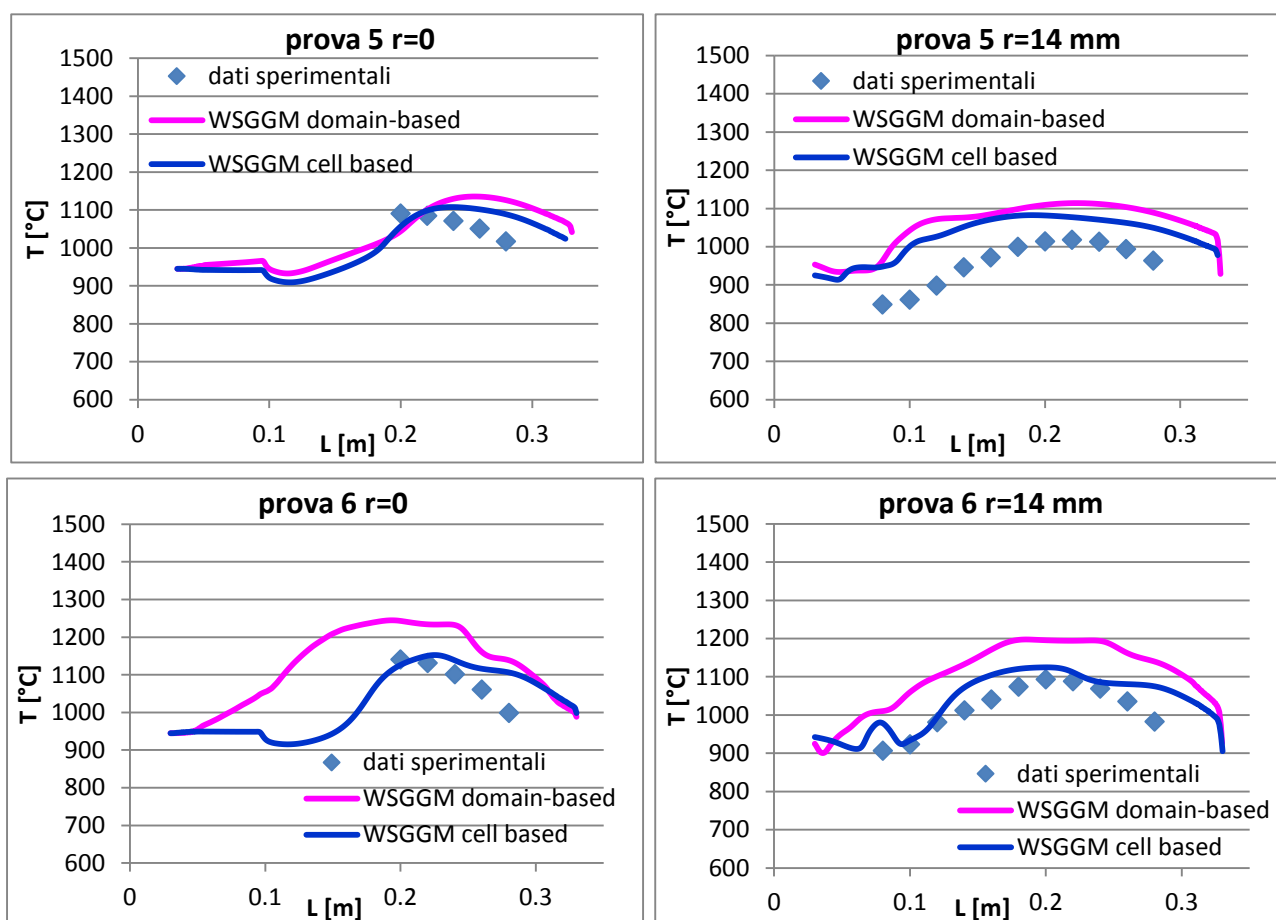


Figura 5.5: profili di temperatura per le prove 5 e 6 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con WSGGM domain-based e cell-based.

Il raffreddamento a seguito del passaggio all’approccio cell-based può essere osservato anche confrontando i campi di temperatura di **figura 5.6**, rilevati sul piano di simmetria.

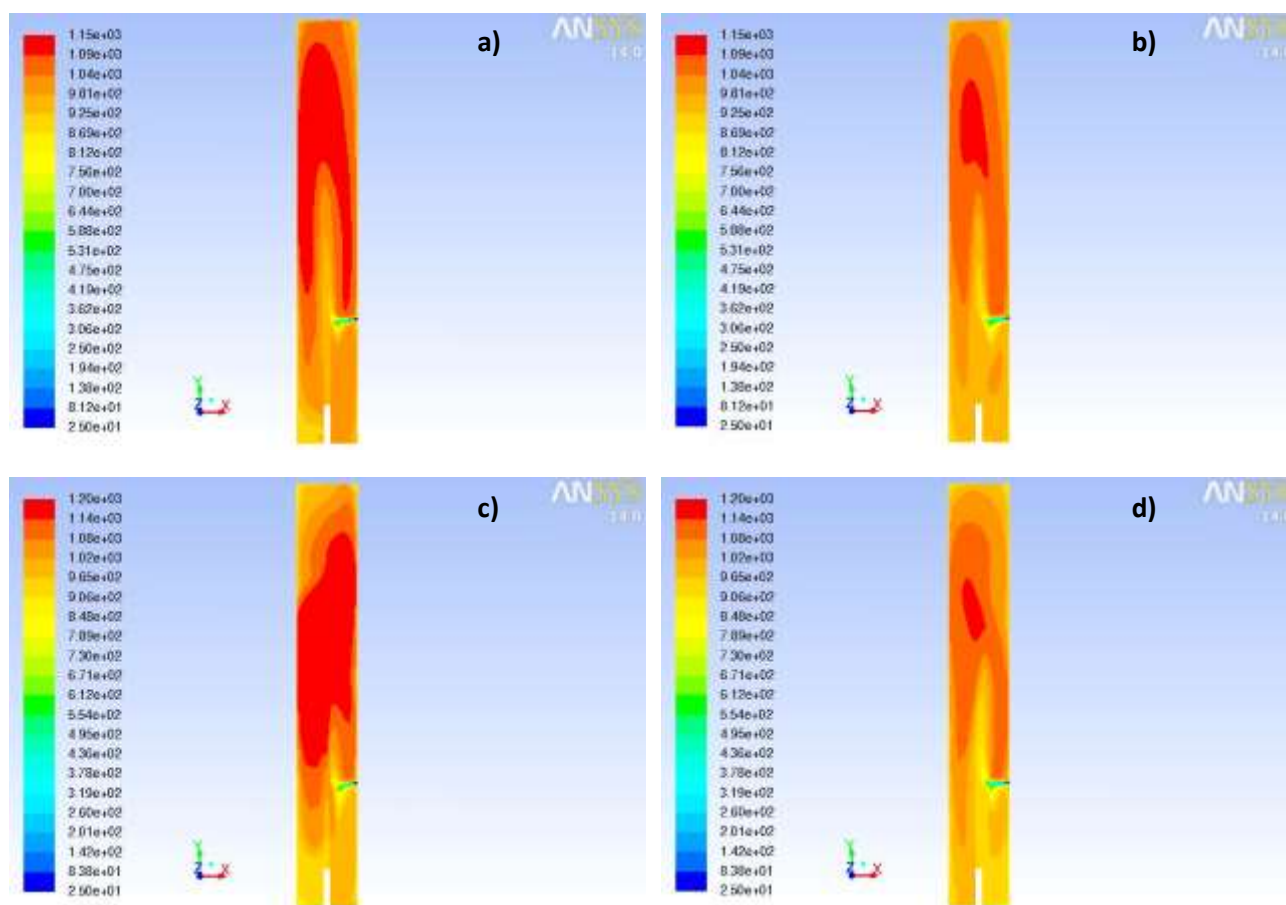


Figura 5.6: campi di temperatura (°C) per le prove 5 e 6 alle coordinate radiali $r=0$ (a-c) e $r=14$ mm (b-d), con WSGGM domain-based e cell-based.

5.5 Verifica del modello

Una volta stabilito il set di parametri ritenuto più adatto per il sistema in esame, il modello è stato testato su tutte le prove sperimentali al fine di verificarne l’efficacia al variare delle condizioni operative.

I profili di temperatura in corrispondenza dell’asse del reattore e alla distanza radiale di 14 mm dall’asse stesso sono riportati rispettivamente in **figura 5.7** e in **figura 5.8**. I risultati ottenuti per ogni prova sono stati confrontati con i valori misurati in laboratorio e con quelli ricavati nella precedente modellazione fluidodinamica [15].

Dai grafici si osserva come, per le prove in cui è presente il coflow (prove 1, 2 e 3), il nuovo modello fornisca una sovrastima eccessiva della temperatura raggiunta.

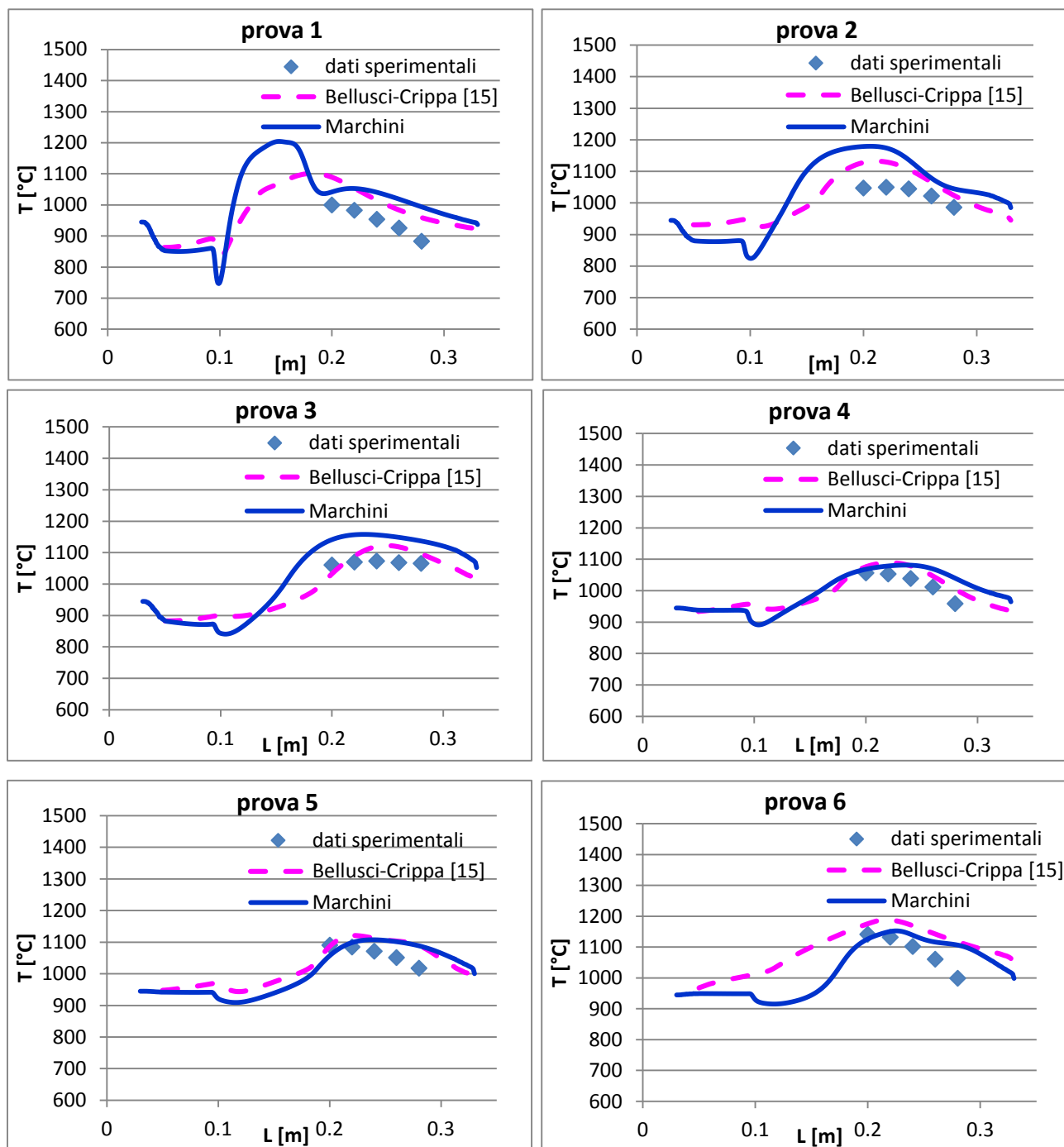


Figura 5.7: profili di temperatura alla coordinata radiale $r=0$ per le sei prove sperimentali.

Questo comportamento può essere attribuito all'utilizzo di uno schema cinetico più reattivo (vedi figura 5.2), che però non giustifica il buon accordo con i valori misurati riscontrato nelle restanti prove. Si è osservato, infatti, che la presenza di aria secondaria introduce maggiori difficoltà numeriche, probabilmente dovute all'interazione tra tale corrente fredda e i gas caldi riciccolanti, che ostacola il raggiungimento di una soluzione stazionaria, come discusso nel successivo paragrafo 5.9.

Un'altra causa di errore risiede nel fatto che le prove con il coflow, in particolare le prove 1 e 2, sono quelle con il minore livello di turbolenza. Infatti, nonostante tutti gli accorgimenti in tal senso, il modello ha difficoltà a rappresentare sistemi con bassi numeri di Reynolds, come dimostra il generale miglioramento dei risultati che si nota passando dalla prova 1 alla prova 6. La buona capacità del modello di riprodurre le condizioni di funzionamento più turbolente è una conclusione importante poiché sono quelle di maggiore interesse pratico, dato che i bruciatori flameless industriali operano tutti in regime turbolento completamente sviluppato.

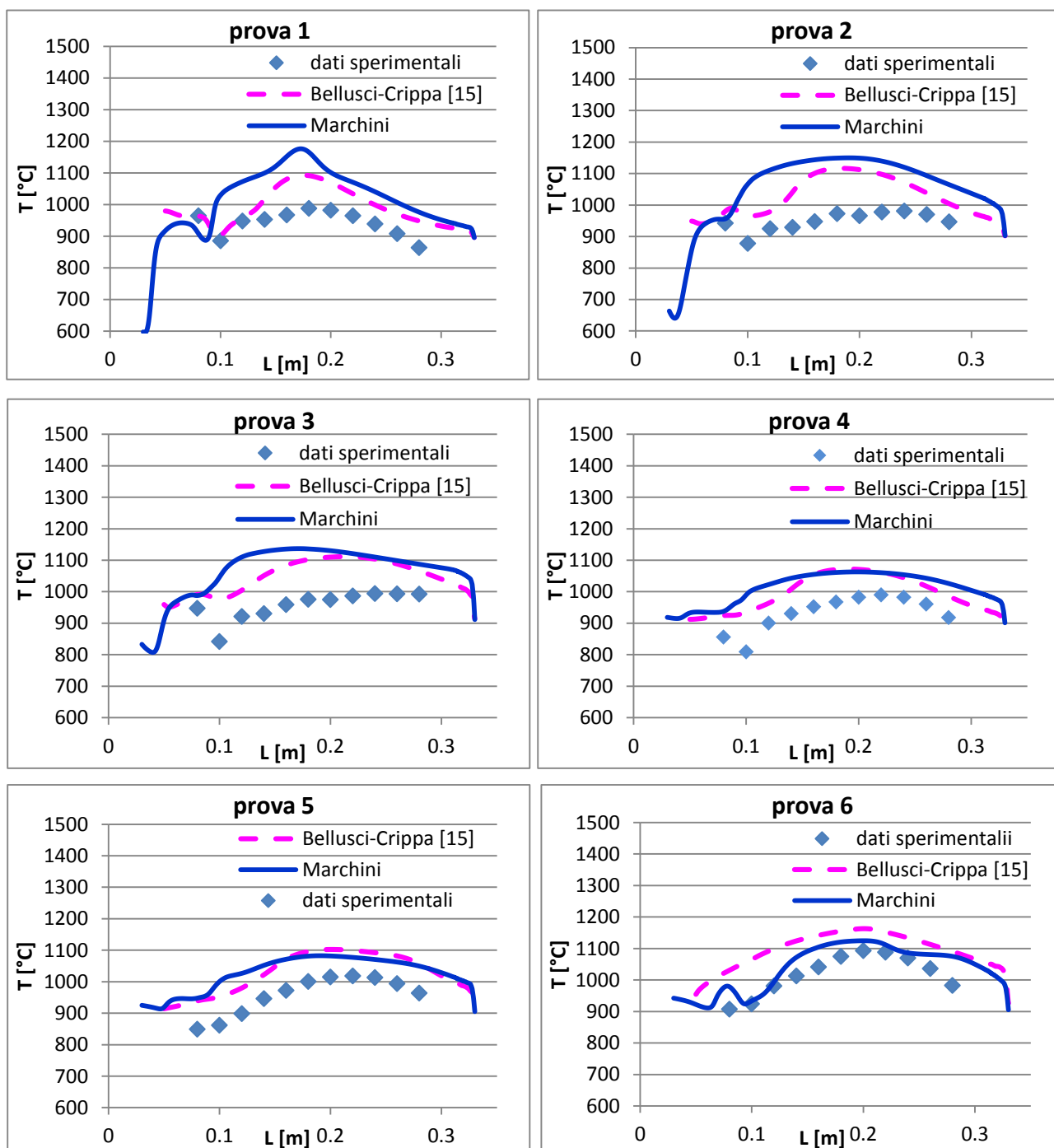


Figura 5.8: profili di temperatura alla coordinata radiale $r=14$ mm per le sei prove sperimentali.

Analizzando i campi di temperatura di **figura 5.9**, si osserva che, per tutte le condizioni operative esaminate, è presente una zona di reazione largamente diffusa all'interno del bruciatore. Ciò testimonia la capacità del modello di simulare il comportamento tipico di un processo di combustione *mild*. L'uniformità di temperatura nella camera di combustione cresce all'aumentare della portata di aria in ingresso dall'ugello di fondo, responsabile del richiamo aerodinamico dei gas esausti e della conseguente diluizione dei reagenti.

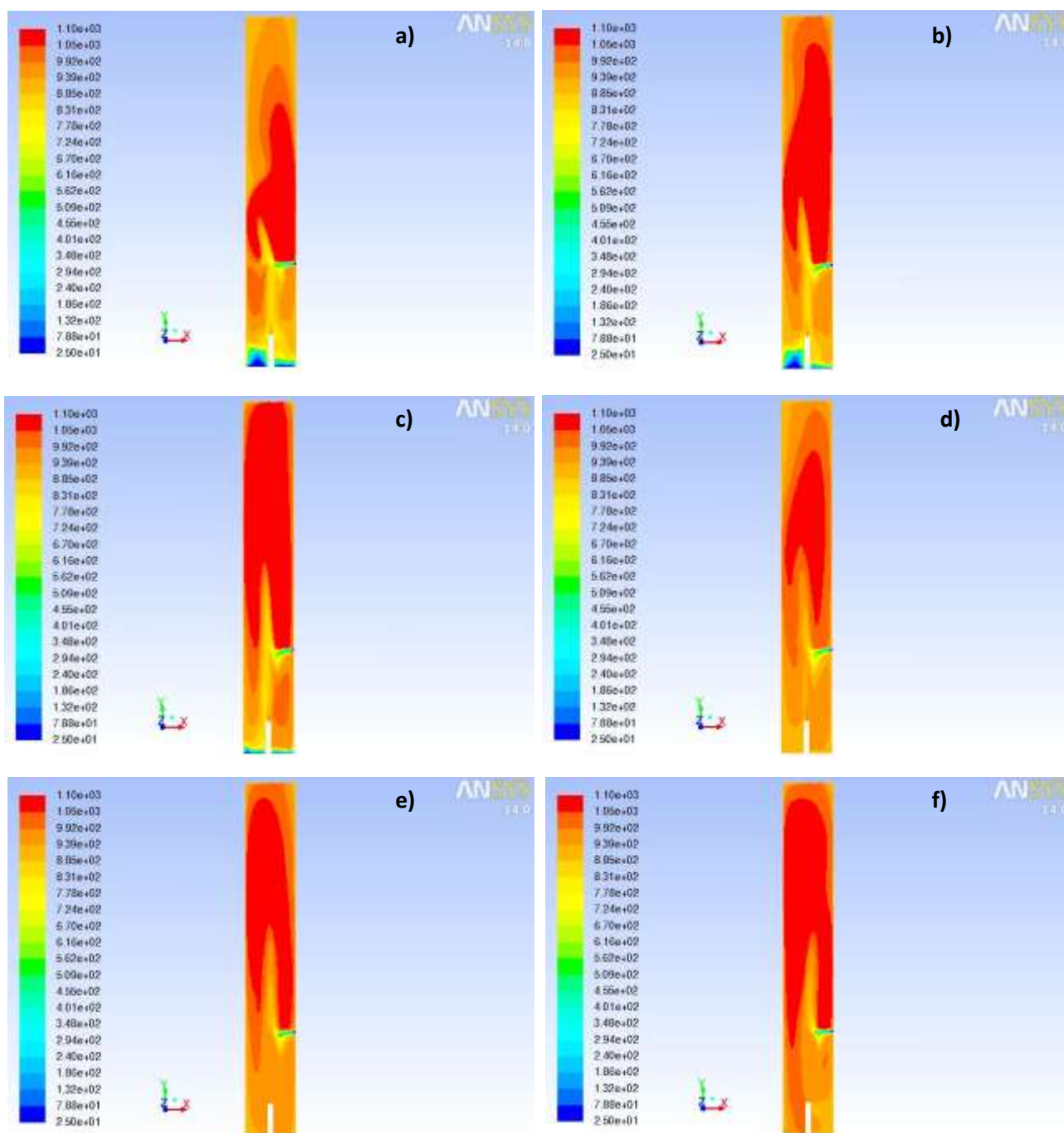


Figura 5.9: campi di temperatura (°C) sul piano di simmetria per le prove 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), e 6 (f).

Un'altra conferma dell'elevata ricircolazione interna è fornita dalla distribuzione del principale prodotto di combustione, la CO_2 . Dalla **figura 5.10** si nota, infatti, come una volta formata, l'anidride carbonica tende a distribuirsi omogeneamente in tutto il volume del reattore.

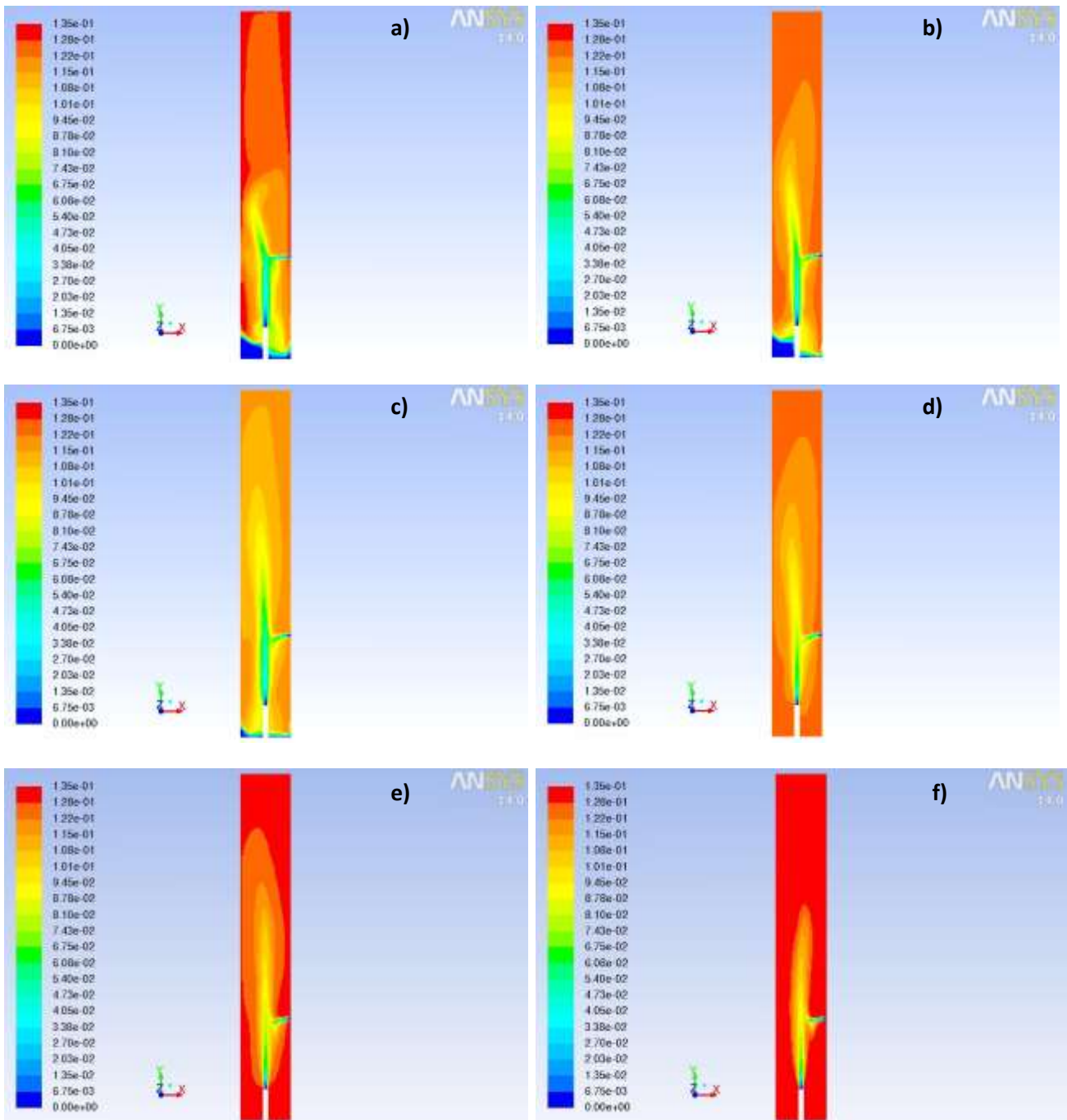


Figura 5.10: campi di concentrazione della CO_2 (frazioni massive) sul piano di simmetria per le prove 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), e 6 (f).

5.6 Influenza dello scambio termico con la parete

Dai grafici discussi nella sezione precedente, si è riscontrato che i valori di temperatura forniti dal codice fluidodinamico sono, in tutte le prove, superiori di alcune decine di °C rispetto alle temperature misurate.

Si è ipotizzato che tale discrepanza fosse dovuta, soprattutto in prossimità della sezione di uscita dove le reazioni chimiche possono ritenersi concluse, ad una non corretta valutazione dello scambio di calore con la parete del bruciatore. Perciò si è deciso di intervenire modificando due parametri fondamentali per questo fenomeno: l'emissività e la temperatura della parete.

5.6.1 Effetto dell'emissività

L'emissività della parete è stata ridotta dal suo valore standard unitario a 0.9. Questa modifica, inizialmente eseguita per la prova 1 non ha però portato nessun beneficio; infatti, i profili di temperatura ottenuti per i due valori di emissività risultano perfettamente sovrapposti.

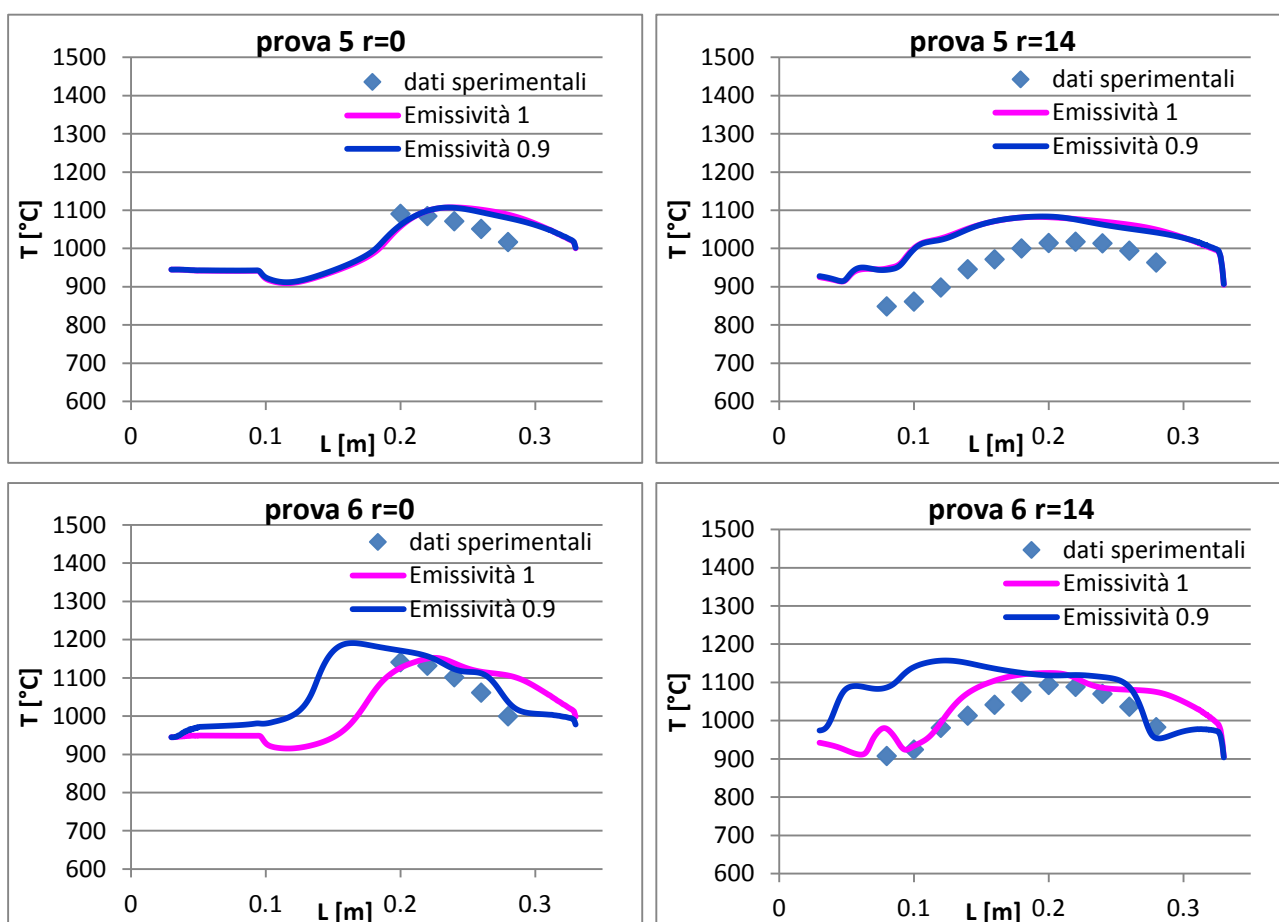


Figura 5.11: effetto dell'emissività di parete sulla temperatura per le prove 5 e 6.

La spiegazione di tale comportamento è stata trovata nel fatto che la prova 1 è quella caratterizzata dalle portate più basse, e quindi dalla minore potenza termica. Pertanto il flusso termico dissipato attraverso la parete è sufficientemente piccolo (dell'ordine dei 10 W) da poter ritenere il sistema quasi adiabatico. Si è deciso allora di investigare l'effetto dell'emissività di parete sulle prove 5 e 6, quelle che presentano le maggiori perdite di calore (190 e 250 W rispettivamente). I risultati ottenuti sono riportati in **figura 5.11**. Come si può notare, anche per la prova 5 non si riscontra nessun cambiamento, mentre per la prova 6 si ha un raffreddamento nel tratto finale del reattore accompagnato da un maggiore riscaldamento della parte iniziale. Si è concluso che la riduzione dell'emissività di parete non comporta miglioramenti significativi che quindi non è conveniente modificarla rispetto al valore di default.

5.6.2 Effetto della temperatura di parete

Per giustificare la sovrastima della temperatura da parte del modello, si è ipotizzato che la temperatura di parete reale fosse inferiore rispetto al valore quantificato e fissato come condizione al contorno.

Allo scopo di verificare questa possibilità, la temperatura di parete è stata ridotta di 20 K, quantità ritenuta un'incertezza ragionevole per la termocoppia di misura, passando da 1163 K a 1143 K. I nuovi profili, ricavati per la prova 5, sono presentati in **figura 5.12**.

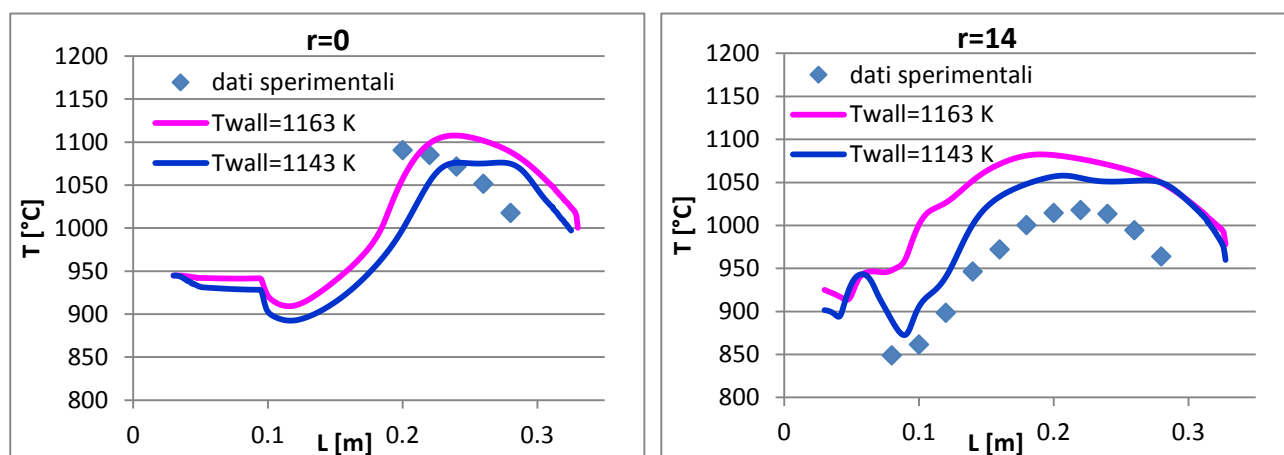


Figura 5.12: profili di temperatura per la prova 5 con $T_{\text{wall}}=1163$ K e $T_{\text{wall}}=1143$ K.

La modifica della boundary condition ha prodotto un raffreddamento di pari entità in tutto il reattore, mantenendo invariata la forma dei profili. Per raggiungere i dati sperimentali, la T_{wall} dovrebbe essere ridotta, a seconda della prove, di una quantità compresa tra i 50 e i 100 gradi, troppo elevata per poter realisticamente pensare ad un errore di misura di tale grandezza.

5.7 Modelli PDF (Probability Density Function)

Dopo aver eseguito tutte le simulazioni utilizzando il modello EDC per descrivere la complessa interazione, esistente nei processi di combustione senza fiamma, tra la cinetica chimica e la turbolenza, si è deciso di valutare l'impatto dei modelli PDF, più complessi e sofisticati.

Questi modelli si basano sulla scrittura di un'equazione di trasporto per una funzione densità di probabilità P , che può essere considerata come la frazione di tempo in cui il fluido si trova a un determinato stato di temperatura, pressione e composizione chimica. P è una funzione di $N+2$ dimensioni (N specie, T e P) e la sua equazione di trasporto, derivata dalle equazioni di Navier-Stokes, si presenta come [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho P) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i P) + \frac{\partial}{\partial \psi_k}(\rho S_k P) = -\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \langle u_i'' | \psi \rangle P) + \frac{\partial}{\partial \psi_k} \left(\rho \left\langle \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial J_{i,k}}{\partial x_i} | \psi \right\rangle P \right) \quad (5.7)$$

dove: ρ è la densità media del fluido, u_i è il vettore velocità media, S_k è la velocità di produzione della specie k , ψ è il vettore composizione, u_i'' è il vettore fluttuazione di velocità e $J_{i,k}$ è il flusso diffusivo molecolare. La notazione $\langle A|B \rangle$ indica la probabilità che avvenga l'evento A dal momento che l'evento B avviene.

I tre termini a primo membro dell'equazione (5.7) rappresentano l'evoluzione della PDF rispettivamente nel tempo, a causa delle variazioni del campo di velocità e a seguito delle reazioni chimiche. I due termini a destra dell'uguale esprimono invece le variazioni dovute al flusso convettivo turbolento e alla diffusione molecolare.

Il termine associato al flusso turbolento è modellato secondo l'assunzione di diffusione per gradiente nel seguente modo:

$$-\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \langle u_i'' | \psi \rangle P) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\rho \mu_t}{Sc_t} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} \right) \quad (5.8)$$

in cui μ_t è la viscosità turbolenta e Sc_t è il numero di Schmidt turbolento.

La modellazione del termine di miscelazione molecolare è un aspetto critico e la principale fonte di errore dei modelli PDF, poiché tale fenomeno avviene in corrispondenza della più piccola scala della turbolenza, la stessa dove hanno luogo le reazioni chimiche e la dissipazione viscosa. FLUENT[®] prevede tre modelli di miscelazione, i quali considerano delle particelle fittizie di fluido che si muovono casualmente attraverso lo spazio fisico e, allo stesso tempo, attraverso lo spazio di composizione. La somma della massa di tutte le particelle contenute in una cella è pari alla massa della cella stessa. Di seguito sono riportate brevemente le caratteristiche dei tre modelli:

- **Modello Modified Curl**

Questo metodo seleziona in modo casuale all'interno di tutte le particelle presenti nella cella alcune coppie di particelle, il cui numero è dato dalla relazione:

$$N_{pair} = \frac{1.5 \cdot C_\phi \cdot N \cdot \Delta t}{\tau_t} \quad (5.9)$$

con: N numero totale di particelle nella cella, C_ϕ costante di miscelazione pari a 2, Δt intervallo di tempo e τ_t tempo caratteristico della turbolenza.

Per ciascuna coppia è calcolata la composizione media, e la composizione della singola particella è spostata verso quella media della coppia cui appartiene, attraverso la costante di proporzionalità ξ :

$$\Phi_i^1 = (1 - \xi) \cdot \Phi_i^0 + \xi \cdot \frac{(\Phi_i^0 m_i + \Phi_j^0 m_j)}{(m_i + m_j)} \quad (5.10)$$

dove Φ_i e Φ_j sono i vettori composizione per le particelle i e j , mentre m_i e m_j sono le corrispettive masse.

- **Modello IEM**

Per il modello IEM (Interaction by Exchange with the Mean) la composizione di tutte le particelle nella cella è aggiornata in direzione della composizione media secondo l'espressione:

$$\Phi^1 = \Phi^0 - (1 - e^{-0.5 \cdot C_\phi / \tau_t}) (\Phi^0 - \tilde{\Phi}) \quad (5.11)$$

dove Φ^0 e Φ^1 sono le composizioni della particella prima e dopo la miscelazione, e $\tilde{\Phi}$ è la composizione media in corrispondenza della posizione in cui si trova la particella.

- **Modello EMST**

I due modelli sopra descritti non tengono conto del fatto che, fisicamente, la miscelazione avviene tra particelle di fluido che sono adiacenti l'una all'altra, e ciò può essere un'importante fonte di errore. Il modello EMST (Euclidean Minimum Spanning Tree), invece, miscela coppie di particelle che sono vicine nello spazio di composizione e di conseguenze ritenute anche vicine nello spazio fisico. L'accoppiamento delle particelle è effettuato valutando l'Euclidean Minimum Spanning Tree, definito come il segmento di lunghezza minore nel set di segmenti che collegano una particella con almeno un'altra.

L'EMST è più accurato rispetto ai modelli Modified Curl e IEM, ma presenta lo svantaggio di essere più dispendioso in termini computazionali.

I modelli PDF, essendo molto pesanti, richiedono tempi di calcolo molto lunghi, soprattutto quando si utilizzano mesh fitte. Per questa ragione è stato deciso di utilizzarli per simulare solamente la prova 3.

I campi di temperatura ottenuti per i tre modelli PDF presentati precedentemente sono illustrati in **figura 5.13**.

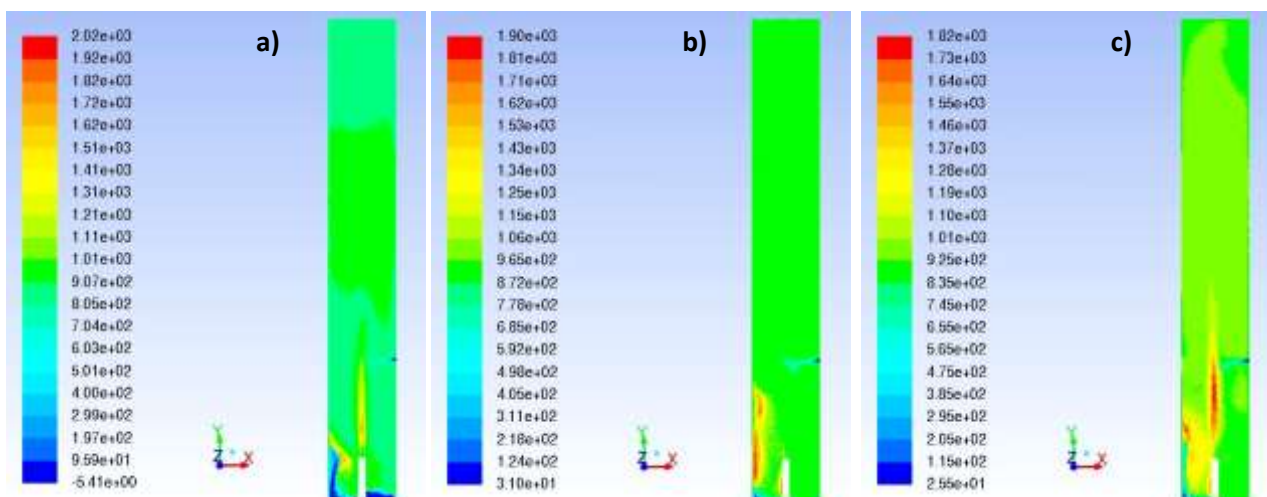


Figura 5.13: campi di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) per la prova 3 con modello PDF Modified Curl (a), IEM (b) e EMST (c).

Mentre nel caso di fiamme turbolente non premiscelate [33] i modelli PDF avevano fornito risultati significativamente migliori rispetto al modello EDC, essi si sono dimostrati completamente inefficaci per il nostro sistema. Come si può notare, i campi di temperatura ottenuti sono caratterizzati dalla presenza di zone calde prive di significato fisico nella parte iniziale della camera di combustione, mentre il resto del reattore è freddo.

Se n'è dedotto che l'approccio PDF non è in grado di riprodurre la reattività diffusa associata all'elevata diluizione dei reagenti tipica della combustione mild in presenza di forti ricircolazioni. L'ulteriore analisi di questi modelli esula dagli obiettivi di questo lavoro di tesi.

5.8 Confronto tra modelli di turbolenza

Come già più volte ribadito, il dispositivo studiato in questo lavoro si trova ad operare in condizioni di turbolenza molto più blande di quelle che si raggiungono nella maggior parte dei bruciatori industriali. Per questo motivo, oltre al modello $k-\omega$ è stato considerato anche un altro modello di turbolenza, creato appositamente per simulare sistemi con numeri di Reynolds inferiori a quelli che definiscono il moto turbolento completamente sviluppato.

Il modello in questione è il transition SST descritto nel paragrafo 2.4.5, il quale, grazie a due equazioni di trasporto addizionali rispetto ai comuni modelli $k-\varepsilon$ e $k-\omega$, è in grado di determinare le condizioni in cui si ha il passaggio alla zona di transizione turbolenta e di modificare di conseguenza i propri parametri.

E' pertanto lecito aspettarsi che il modello SST fornisca risultati migliori rispetto al $k-\omega$. Ciò è confermato dai profili di temperatura di **figura 5.14** ricavati per la prova 1; come si può notare i grafici ottenuti con il modello SST catturano meglio il trend sperimentale e contengono maggiormente il picco di temperatura.

I nuovi profili risultano inoltre più puliti e con meno oscillazioni, sintomo di una minore difficoltà nel valutare gli aspetti numerici associati ai fenomeni fisici in gioco.

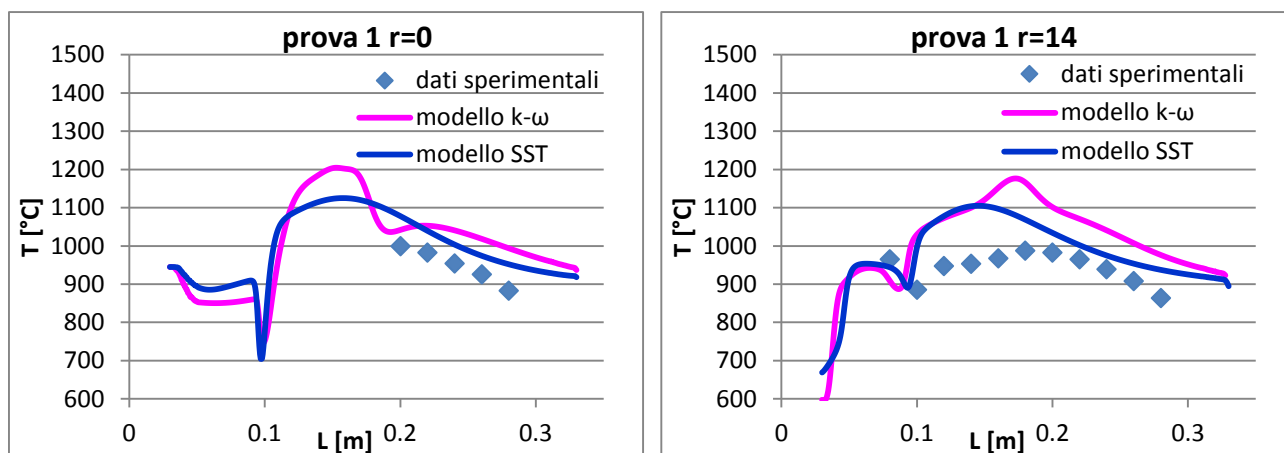


Figura 5.14: profili di temperatura per la prova 1 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con i modelli $k-\omega$ e transition SST.

In aggiunta, dalla risoluzione numerica è emerso che il modello SST, pur essendo più pesante da integrare, presenta l'ulteriore vantaggio di raggiungere molto rapidamente la convergenza se comparato con il modello $k-\omega$, il quale ha invece evidenziato difficoltà a raggiungere una soluzione stabile priva di fluttuazioni.

A seguito di questi risultati incoraggianti si è deciso di applicare il nuovo modello di turbolenza anche a tutte le altre prove sperimentali. Sfortunatamente gli effetti non sono stati così soddisfacenti per tutti in casi, come si può vedere dalla **figura 5.15**.

Dal confronto emerge che l'utilizzo del modello SST comporta un raffreddamento eccessivo nella seconda parte del bruciatore, che diventa sempre più marcato al crescere del grado di turbolenza. Mentre per la prova 2 i profili possono essere ancora ritenuti accettabili, in quanto la sottostima dei valori sperimentali è abbastanza limitata (circa 50-60 °C), e perché si ha la scomparsa del picco termico ottenuto con il modello $k-\omega$, lo stesso non può essere fatto per le altre prove.

Per le simulazioni più turbolente, infatti, le temperature fornite dal modello SST per la parte finale del reattore, sono molto inferiori a quelle desiderate e tendono a portarsi a valori prossimi a quelli di parete. Lo stesso andamento è riscontrabile anche in **figura 5.16** per la coordinata $r=14$ mm.

Analizzando i numeri di Reynolds riferiti al getto in ingresso di **tabella 5.2**, si può definire un Re critico pari a 1000, sotto al quale il modello SST può essere applicato con successo; per valori superiori, viceversa, esso si è dimostrato incapace di fornire risultati conformi ai dati sperimentali.

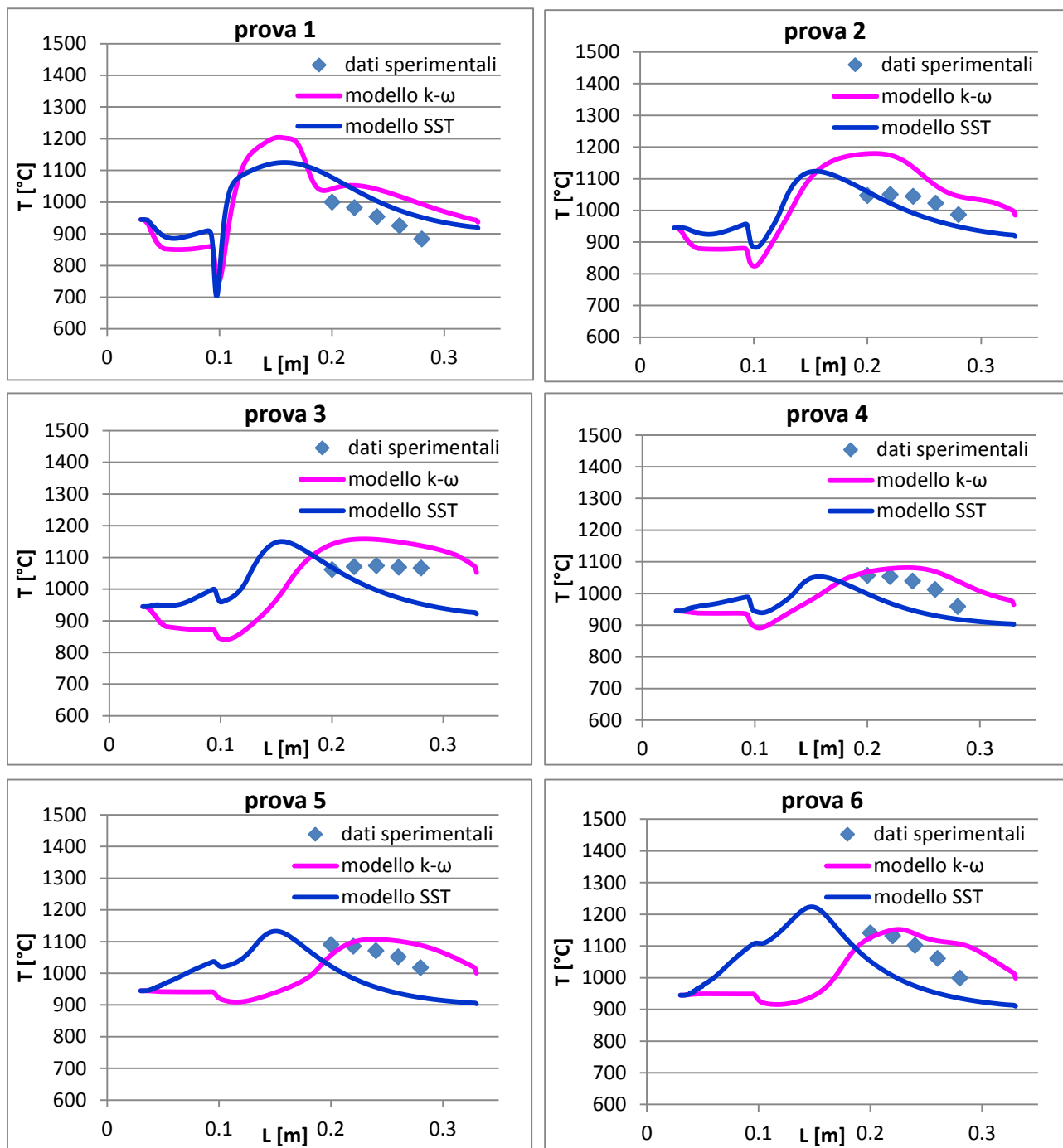


Figura 5.15: profili di temperatura per le vari prove alla coordinata radiale $r=0$, con i modelli k- ω e transition SST.

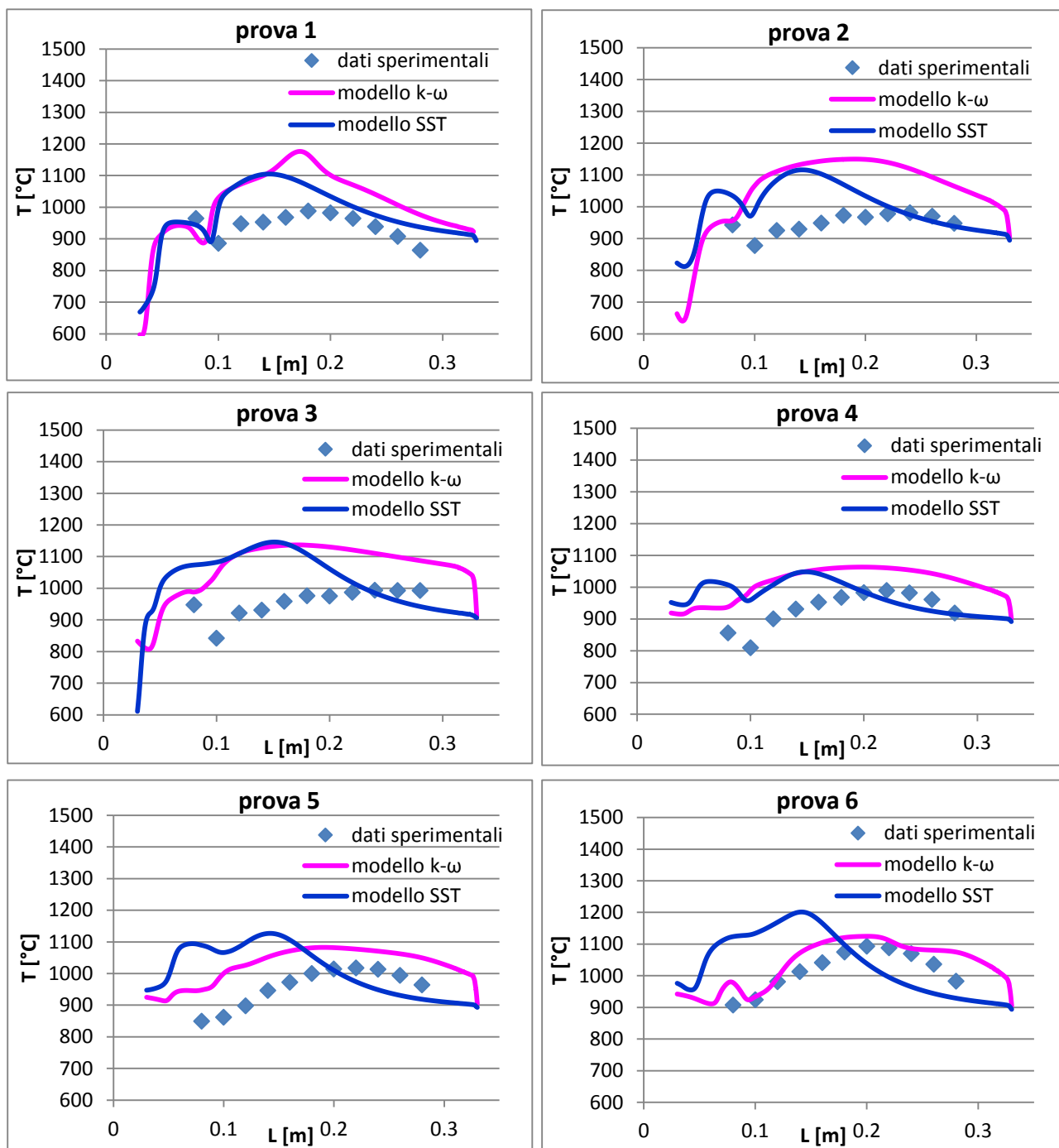


Figura 5.16: profili di temperatura per le varie prove alla coordinata radiale $r=14$ mm, con i modelli k- ω e transition SST.

5.9 Modellazione non stazionaria

Come ultima analisi, si è deciso di eseguire una simulazione con un modello di turbolenza non stazionario, il SAS (Scale-Adaptive Simulation), sviluppato per migliorare la valutazione dello spettro turbolento in condizioni di flusso particolarmente instabili.

Le equazioni di trasporto del modello SAS sono ricavate a partire da quelle dei parametri k e ω del modello SST, attraverso l'approccio di Rotta [16]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = G_k - \rho C_\mu k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) = \alpha \frac{\omega}{k} G_k - \rho \beta \omega^2 + Q_{SAS} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + (1 - F_1) \frac{2\rho}{\sigma_{\omega,2}} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (5.13)$$

Queste due equazioni differenziano da quelle del modello SST per l'introduzione, nell'equazione di trasporto per il parametro ω , del termine di sorgente Q_{SAS} , definito come:

$$Q_{SAS} = \max \left(\rho \eta_2 \kappa S^2 \cdot \left(\frac{L}{L_{v\kappa}} \right)^2 - C \cdot \frac{2\rho k}{\sigma_\phi} \cdot \max \left(\frac{1}{\omega^2} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}, \frac{1}{k^2} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right), 0 \right) \quad (5.14)$$

La grandezza L che compare nell'espressione precedente indica la dimensione caratteristica della scala di turbolenza modellata, e risulta pari a:

$$L = \frac{\sqrt{k}}{C_\mu^{1/4} \cdot \omega} \quad (5.15)$$

$L_{v\kappa}$ invece è la dimensione della scala di von Karman, ottenuta dalla generalizzazione in tre dimensione della definizione classica di boundary layer:

$$L_{v\kappa} = \kappa \cdot \left| \frac{U'}{U''} \right| \quad (5.16)$$

con $\kappa = 0.41$ costante di von Karman. La derivata prima della velocità U' è posta pari a S , l'invariante scalare del tensore degli sforzi S_{ij} :

$$U' = S = \sqrt{2 \cdot S_{ij} S_{ij}} \quad (5.17)$$

Da notare che il termine S compare esplicitamente anche nella definizione di Q_{SAS} e nelle equazioni (5.12) e (5.13), all'interno del termine di generazione $G_k = \mu_t S^2$.

La derivata seconda U'' è fatta corrispondere al modulo del laplaciano di velocità:

$$U'' = \sqrt{\frac{\partial^2 U_i}{\partial x_k^2} \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2}} \quad (5.18)$$

Gli altri parametri che compaiono nell'equazione (5.14) valgono: $\eta_2 = 3.51$, $\sigma_\phi = 2/3$, $C = 2$.

Allo scopo di controllare lo smorzamento delle più piccole fluttuazioni turbolente che vengono risolte, il modello SAS impone un limite inferiore al valore di $L_{\nu\kappa}$ nel seguente modo:

$$L_{\nu\kappa} = \max\left(\kappa \cdot \left|\frac{U'}{U''}\right|, C_S \sqrt{\frac{\kappa\eta_2}{(\beta/C_\mu)^{-\alpha}} \cdot \Delta}\right) \quad (5.1)$$

Il limite inferiore è proporzionale alla dimensione della cella di calcolo Δ , calcolata come radice cubica del volume di controllo Ω_{CV} .

Il modello SAS richiede tempi di calcolo estremamente più lunghi rispetto ai modelli stazionari poiché, oltre all'integrazione nello spazio, effettua la valutazione della dinamica temporale. In ragione del limitato tempo a disposizione, la modellazione non stazionaria è stata pertanto limitata alla sola prova 3, scelta per le sue condizioni di funzionamento intermedie.

Dal confronto di **figura 5.17** con gli altri modelli di turbolenza precedentemente utilizzati, emerge come il modello dinamico SAS non comporti miglioramenti tali da giustificare il forte incremento dell'onere computazionale derivante dal suo impiego.

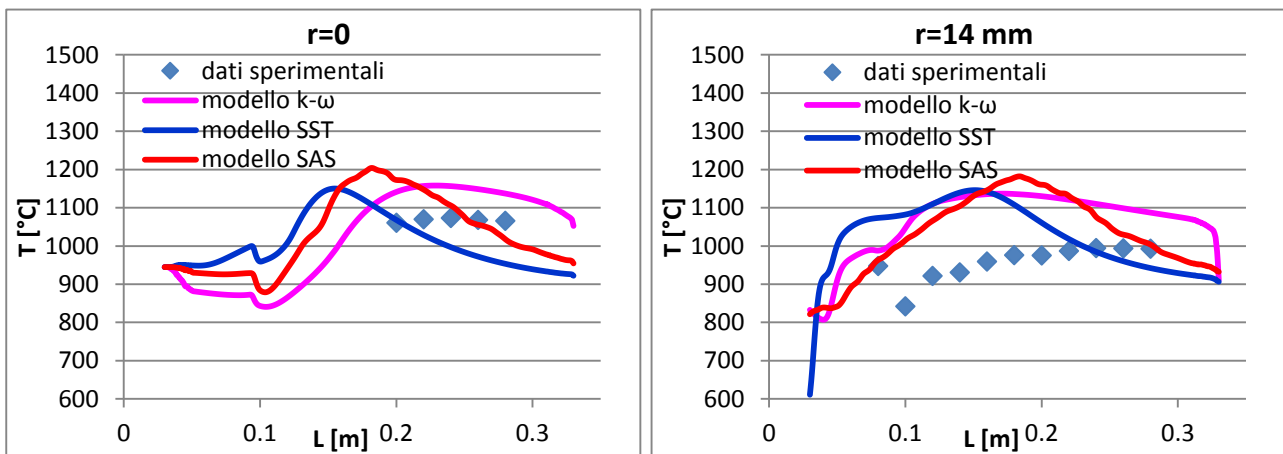


Figura 5.17: profili di temperatura per la prova 3 alle coordinate radiali $r=0$ e $r=14$ mm, con i differenti modelli di turbolenza considerati.

Difatti, pur presentano degli andamenti intermedi rispetto a quelli dei modelli $k-\omega$ e SST, che riescono a catturare in modo soddisfacente i dati sperimentali nella parte terminale del reattore, i profili di temperatura del modello SAS mostrano un picco massimo troppo elevato.

La capacità di questo modello di valutare l'evoluzione nel tempo del sistema può però essere utile per fare alcune considerazioni in merito ai risultati sin qui ottenuti.

In **figura 5.18** sono comparati i campi di temperatura medio e istantaneo forniti dal modello SAS in corrispondenza del piano di simmetria. Le differenze sono poco marcate nel cuore della zona di reazione, ad indicare che le fluttuazioni turbolente intorno al valore medio sono di piccola ampiezza; viceversa, in prossimità della sezione di ingresso dell'aria secondaria (coflow) la situazione non è così stabile.

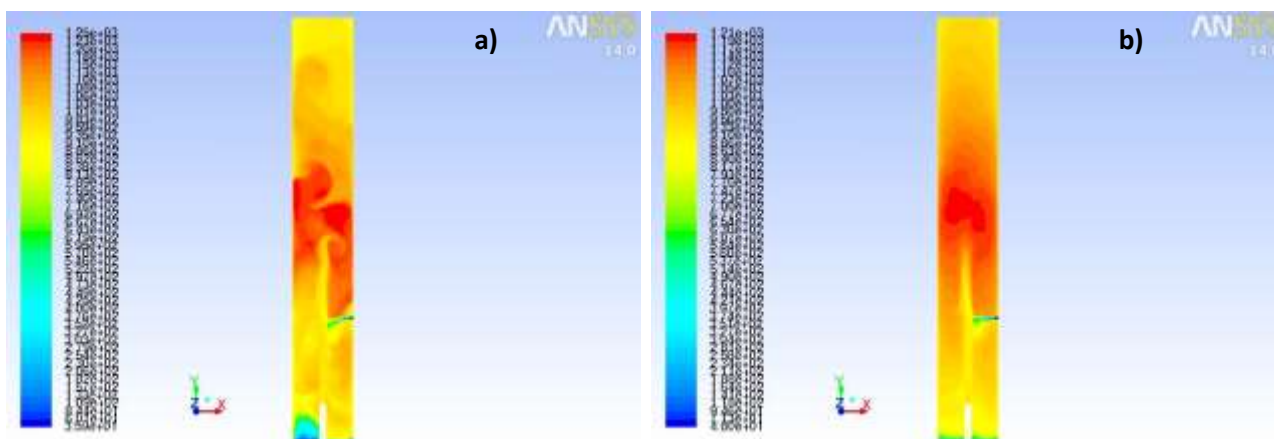


Figura 5.18: campi di temperatura (°C) istantanei (a) e mediati (b) sul piano di simmetria per la prova 3 con il modello SAS.

Il mescolamento, nella zona iniziale del reattore, dell'aria secondaria fredda ($T_{in} = 298 \text{ K}$) con i gas caldi riciccolanti provoca delle forti instabilità che rendono più difficile il raggiungimento della convergenza da parte del codice di calcolo nel caso di simulazioni stazionarie, come osservato precedentemente. La situazione può essere osservata meglio in **figura 5.19**, in cui sono riportate le oscillazioni di temperatura in camera di combustione. Mentre esse sono al di sotto di 60-70 °C in tutto il volume dell'apparecchiatura, in prossimità della sezione d'ingresso del coflow superano i 200 °C.

Ciò può giustificare il migliore accordo con le misure sperimentali da parte delle simulazioni in cui l'aria secondaria è assente, come precedentemente illustrato di grafici di **figura 5.7** e **figura 5.8**.

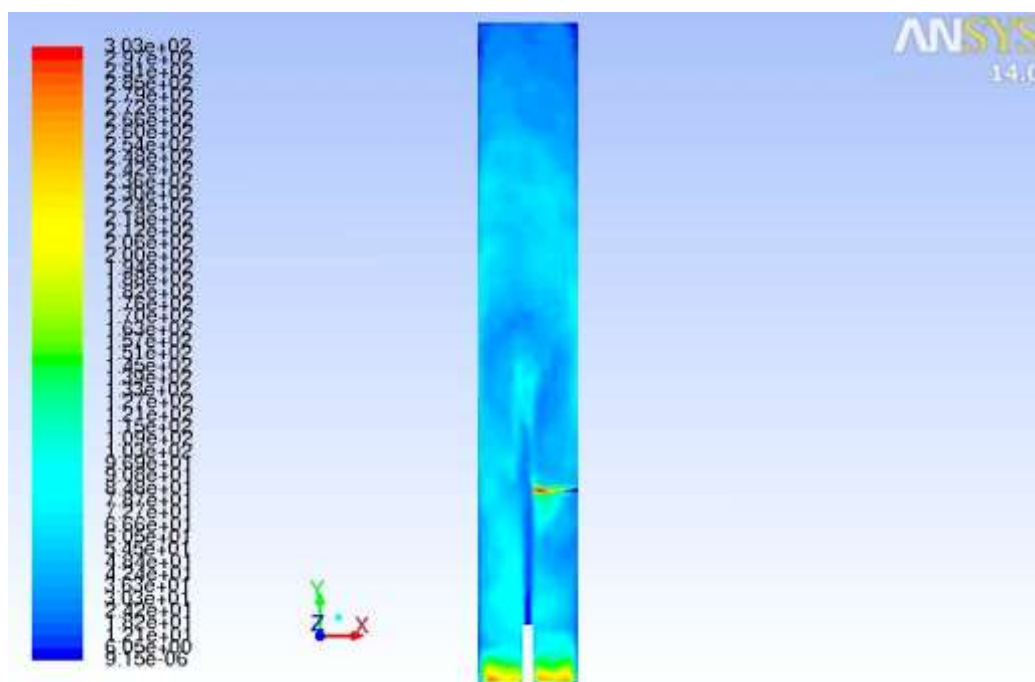


Figura 5.19: fluttuazioni di temperatura (°C) sul piano di simmetria per la prova 3 con il modello SAS.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi, è stato sviluppato un modello per simulare il comportamento di un bruciatore mild, operante con combustibili liquidi, installato presso il dipartimento di CMIC del Politecnico di Milano.

L'analisi numerica è stata condotta utilizzando il codice CFD (*Computational Fluid Dynamic*) ANSYS-FLUENT® nella versione 14.0, strumento molto potente, in grado di affrontare una vasta gamma di problemi e fornire risultati utili in tempi e a costi inferiori rispetto alla pratica sperimentale.

Per la risoluzione delle equazioni di Navier-Stokes, formulazione matematica dei principi di conservazione della massa, dell'energia e della quantità di moto, si è utilizzato il metodo dei volumi finiti. Al fine di dimostrare l'indipendenza dei risultati dalla griglia di calcolo con cui si è discretizzato il dominio, sono state realizzate tre griglie tridimensionali a differente risoluzione, le cui prestazioni sono state confrontate in una serie di prove preliminari non reattive e con cinetica one-step. Da queste prove è emerso come la mesh intermedia da 547k celle fornisca il miglior compromesso tra accuratezza dei risultati e tempi di calcolo.

Successivamente l'attenzione si è spostata all'individuazione di uno schema cinetico in grado di riprodurre la reattività del n-eptano. Applicando la tecnica di analisi dei flussi reattivi (RFA) ad uno schema dettagliato, formato da centinaia di specie (POLIMI_TOT), è stato ottenuto uno schema ridotto composto da 36 specie e 278 reazioni elementari, che ha fornito valori di velocità di fiamma laminare in ottimo accordo sia con i dati sperimentali, sia con i valori calcolati con lo schema di partenza. Questo ha consentito l'applicazione di una cinetica dettagliata all'interno di complesse simulazioni CFD, senza comportare grosse perdite d'informazioni e garantendo comunque tempi di calcolo accettabili.

Il dispositivo sperimentale in esame, date le ridotte dimensioni, è caratterizzato da un livello turbolenza inferiore a quello che si riscontra comunemente nei bruciatori industriali. Come modello di turbolenza si è quindi utilizzato il k- ω , che rispetto al più diffuso modello k- ϵ , contiene alcune modifiche riguardanti gli effetti dovuti ai bassi numeri di Reynolds.

Un altro aspetto di fondamentale importanza quando si modella un processo di combustione è valutare l'interazione tra la cinetica chimica e la turbolenza, in particolar modo per i processi mild, in cui, a causa dell'elevato livello di diluizione raggiunto, i tempi caratteristici di miscelazione e delle reazioni diventano confrontabili. A tale scopo si è adottato il modello EDC (Eddy-Dissipation Concept), che si basa sull'assunzione che le reazioni chimiche siano localizzate in corrispondenza dei più piccoli aggregati turbolenti, denominati *fine structures* e assimilabili a reattori perfettamente miscelati (PSR).

Siccome in regime mild la zona reattiva è uniformemente distribuita su un volume esteso, alcuni dei parametri standard del modello EDC devono essere modificati per poterne tenere conto.

In particolare la costante C_τ , rappresentante il tempo di residenza all'interno delle *fine structures*, è stata aumentata dal valore di default di 0.4082 a un valore di 3. La costante C_v , che definisce la frazione volumetrica occupata dalle *fine structures*, è stata invece fatta variare, in funzione del numero di Reynolds del getto in ingresso, dal valore 1, per condizioni di bassa turbolenza, al valore di default di 2.1377 per turbolenza completamente sviluppata.

Per la determinazione del coefficiente di assorbimento che compare nell'equazione di trasporto radiativo, si è utilizzato il modello WSGGM (weighted-sum of gray gas model) basato sulla dimensione caratteristica della cella di calcolo (cell-based), in quanto l'ipostazione normalmente utilizzata da FLUENT® basata sulla dimensione caratteristica del dominio (domain-based) sovrastimava i valori attesi di temperatura.

Dal confronto con i dati sperimentali emerge che il modello qui presentato riesce a riprodurre le condizioni di funzionamento mild, contraddistinte da una zona di reazione estesa a tutto il volume di reazione e dall'assenza di gradienti di temperatura marcati. La qualità dei risultati tende a migliorare all'aumentare del grado di turbolenza, aspetto interessante per l'estensione del modello a sistemi reali, caratterizzati da numeri di Reynolds molto superiori a quelli riscontrati nell'apparecchiatura di laboratorio.

Nelle prove in cui è presente il coflow, è stata riscontrata una sovrastima del picco di temperatura sistematicamente superiore rispetto alle prove in cui questa corrente è assente. Ciò suggerisce che l'ingresso di aria secondaria fredda introduca delle instabilità nel sistema che conducono ad un aumento dell'errore da parte del modello.

Con l'obiettivo di catturare in modo migliore i dati sperimentali si è deciso di intervenire sullo scambio di calore con l'esterno, andando a diminuire l'emissività della parete da 1 a 0.9. La modifica non ha però prodotto nessuna variazione rilevante e si è concluso che il sistema è poco influenzato da questa grandezza.

Successivamente si è ipotizzato che la temperatura di parete reale fosse inferiore rispetto al valore misurato ed usato come condizione al contorno. Le simulazioni effettuate hanno suggerito che per raggiungere i profili di temperatura misurati, la T_{wall} dovrebbe essere ridotta troppo per poter realisticamente pensare che tale differenza sia dovuta solo ad un errore di misura.

Nella parte finale della tesi è stato esaminato l'effetto di modelli di turbolenza e d'interazione cinetico-turbolenta più complessi dei modelli EDC e $k-\omega$.

Come modelli d'interazione sono stati presi in considerazione tre modelli PDF (Probability Density Function), i quali si erano dimostrati più efficaci del modello EDC nel caso di fiamme turbolente non premiscelate. Sfortunatamente per il sistema in esame, essi si sono rivelati inefficaci, fornendo risultati privi di significato fisico.

Come altro modello di turbolenza è stato da prima valutato il modello transition SST, sviluppato per estendere il modello $k-\omega$ all'interno della zona di transizione tra moto laminare e moto turbolento. Il nuovo modello ha condotto a un miglioramento dei risultati per le due prove meno turbolente, mentre in tutte le altre simulazioni è stato riscontrato un raffreddamento eccessivo nella seconda parte della camera di combustione.

Infine, come ultima analisi è stata eseguita una prova utilizzando un modello di turbolenza non stazionario, il SAS (Scale-Adaptive Simulation), che non ha però prodotto nessun miglioramento tale da giustificare il forte incremento dell'onere computazionale derivante dal suo impiego.

Bibliografia

- [1] J.A. Wüning, J.G. Wüning, *Flameless oxidation to reduce thermal NO-formation*, *Progr. En. Combust. Sci.* 23 (1997) 81-94.
- [2] A. Cavaliere, M. de Joannon, *Mild Combustion*, *Progr. En. Combust. Sci.* 30 (2004) 329–366.
- [3] M. Katsuki, T. Hasegawa, *The science and technology of combustion in highly preheated air*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute (1998) 3135–3146.
- [4] P.F. Li, J.C. Mi, B.B. Dally, F.F. Wang, L. Wang, Z.H. Liu, S. Chen, C.G. Zheng, *Progress and recent trend in MILD combustion*, *Sci. China Tech. Sci.* 54 (2011) 255-269.
- [5] J.C. Mi, P.F. Li, B.B. Dally, R.A. Craig, *Importance of Initial Momentum Rate and Air-Fuel Premixing on Moderate or Intense Low Oxygen Dilution (MILD) Combustion in a Recuperative Furnace*, *Energy Fuels* 23 (2009) 5349–5356.
- [6] M. de Joannon, A. Saponaro, A. Cavaliere, *Zero-dimensional analysis of diluted oxidation of methane in rich conditions*, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000) 1639–1646.
- [7] M.G. Zabetakis, *Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours*, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin (1965) 627.
- [8] M. Derudi, A. Villani, R. Rota, *Sustainability of mild combustion of hydrogen-containing hybrid fuels*, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 3393–3400.
- [9] M. Derudi, A. Villani, R. Rota, *Mild Combustion of Industrial Hydrogen-Containing Byproducts*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6806-6811.
- [10] E.-S. Cho, B. Danon, W. de Jong, D.J.E.M. Roekaerts, *Behavior of a 300 kWth regenerative multi-burner flameless oxidation furnace*, *Applied Energy* 88 (2011) 4952–4959.
- [11] R. Weber, J.P. Smart, W. vd Kamp, *On the (MILD) combustion of gaseous, liquid, and solid fuels in high temperature preheated air*, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2623–2629.
- [12] M. Derudi, R. Rota, *Experimental study of the mild combustion of liquid hydrocarbons*, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 3325–3332.
- [13] V.M. Reddy, D. Sawant, D. Trivedi, S. Kumar, *Studies on a liquid fuel based two stage flameless combustor*, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013) 3319–3326.

-
- [14] J.G. Wüning, *FLOX – Flameless Oxidation*, Thermprocesses Symposium, VDMA, Dusseldorf (2003).
- [15] F. Bellusci, R. Crippa, *Analisi numerica di processi di combustione MILD operanti con combustibili liquidi*, Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (A.A. 2012-2013).
- [16] Fluent Inc., *Fluent 14 Theory guide*, 2012.
- [17] A. Parente, *Combustione Flameless di Metano e Idrogeno: Impiego della Fluidodinamica Computazionale per lo Sviluppo di Bruciatori Industriali a Basso Impatto Ambientale*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università di Pisa (2005).
- [18] C. Galletti, A. Parente, L. Tognotti, *Numerical and experimental investigation of a mild combustion burner*, *Combustion and Flame* 151 (2007) 649–664.
- [19] B.F. Magnussen, *On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow*, 19th AIAA Aerospace Science Meeting, St. Louis, Missouri (1981).
- [20] B.F. Magnussen, *Modeling of NO_x and soot formation by the Eddy Dissipation Concept*, International Flame Research Foundation first topic oriented technical meeting, Amsterdam, Netherlands (1989).
- [21] B.F. Magnussen, *The Eddy Dissipation Concept a bridge between science and technology*, ECCOMAS Thematic Conference on Computational Combustion, Lisbon, Portugal (2005).
- [22] A. Stagni, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, *Lumping and Reduction of Detailed Kinetic Schemes: an Effective Coupling*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 9004–9016.
- [23] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci, T. Faravelli, *Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels*, *International Journal of Chemical Kinetics* (2014).
- [24] A. Stagni, C. Saggese, M. Bissoli, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, *Reduced Kinetic Model of Biodiesel Fuel Combustion*, *Chemical Engineering Transactions* 37 (2014) 877-882.
- [25] C. Galletti, A. Parente, M. Derudi, R. Rota, L. Tognotti, *Numerical and experimental analysis of NO emissions from a lab-scale burner fed with hydrogen-enriched fuels and operating in MILD combustion*, *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 8339–8351.
- [26] A. Frassoldati, P. Sharma, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi, *Kinetic and fluid dynamics modeling of methane/hydrogen jet flames in diluted coflow*, *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 376–383.

- [27] D. Amicabile, *Influenza delle modalità di alimentazione e del tipo di combustibile sulla sostenibilità della combustione mild*, Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (A.A. 2011-2012).
- [28] A. Foini, *Analisi sperimentale della combustione MILD di liquidi contenenti bioalcoli e biodisel*, Tesi di laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano (A.A. 2011-2012).
- [29] E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A.P. Kelley, C.K. Law, *Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels*, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 468-501.
- [30] G. De Soete, *Overall Reaction Rates of NO and N2 Formation from Fuel Nitrogen*, 15th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute (1974).
- [31] D.M. Golden, *Interaction of combustion with the atmosphere*, *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000) 2383–2392.
- [32] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, *OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms*, *Computer Physics Communications* (2015).
- [33] S.R. Shabanian, P.R. Medwell, M. Rahimi , A. Frassoldati , A. Cuoci, *Kinetic and fluid dynamic modeling of ethylene jet flames in diluted and heated oxidant stream combustion conditions*, *Applied Thermal Engineering* 52 (2013) 538-554.

Appendice

Schema cinetico dettagliato

Lo schema cinetico ridotto utilizzato nel presente lavoro di tesi è costituito dalle seguenti 36 specie chimiche:

C ₇ H ₁₆	CH ₃ OH	HO ₂	CH ₃ CO
O ₂	CH ₂ CO	CH	CH ₂ CHO
CO ₂	C ₂ H ₄	HCO	C ₂ H ₅
H ₂ O	C ₂ H ₆	CH ₂	CH ₂ CHCH ₂
H ₂	C ₃ H ₆	CH ₂ -s	n-C ₃ H ₇
H ₂ O ₂	n-C ₄ H ₈	CH ₃	n-C ₄ H ₉ -p
CO	O	CH ₃ O	n-C ₅ H ₁₁
CH ₂ O	H	HCCO	n-C ₇ H ₁₅
CH ₄	OH	C ₂ H ₃	N ₂

Le 278 reazioni elementari a cui partecipano le specie considerate sono:

O ₂ +H	=	O+OH	1
H ₂ +O	=	H+OH	2
O ₂ +H(+M)	=	HO ₂ (+M)	3
2O ₂ +H	=	O ₂ +HO ₂	4
OH+HO ₂	=	O ₂ +H ₂ O	5
H+HO ₂	=	2OH	6
O+HO ₂	=	O ₂ +OH	7
2OH	=	H ₂ O+O	8
H ₂ +M	=	2H+M	9
O ₂ +M	=	2O+M	10
H+OH+M	=	H ₂ O+M	11
H+HO ₂	=	O ₂ +H ₂	12
2HO ₂	=	O ₂ +H ₂ O ₂	13
2OH(+M)	=	H ₂ O ₂ (+M)	14
O+OH+M	=	HO ₂ +M	15

O2+CO	=	CO2+O	16
O2+HCO	=	CO+HO2	17
CO+O(+M)	=	CO2(+M)	18
CO+OH	=	CO2+H	19
CO+OH	=	CO2+H	20
CO+HO2	=	CO2+OH	21
H2O+CO	=	H2+CO2	22
H+CH3(+M)	=	CH4(+M)	23
2CH3(+M)	=	C2H6(+M)	24
H+C2H5(+M)	=	C2H6(+M)	25
H+CH2CHCH2(+M)	=	C3H6(+M)	26
H+C2H3(+M)	=	C2H4(+M)	27
CH3+C2H3(+M)	=	C3H6(+M)	28
C2H3+C2H5(+M)	=	NC4H8(+M)	29
NC4H8	=	CH3+CH2CHCH2	30
H2+C2H4	=	H+C2H5	31
2CH3	=>	H2+C2H4	32
CH4+C2H4	=>	CH3+C2H5	33
C2H3+C2H5	=>	NC4H8	34
2C2H4	=	C2H3+C2H5	35
C2H4+C3H6	=	C2H5+CH2CHCH2	36
C2H4+H(+M)	=	C2H5(+M)	37
NC3H7	=	C2H4+CH3	38
NC3H7	=	C3H6+H	39
2CH3	=	H+C2H5	40
CH3+C2H3	=	H+CH2CHCH2	41
CH4+CH3	=>	C2H6+H	42
C3H6+C2H5	=>	0.5C2H4+0.5NC4H8+0.5CH3+0.5NC3H7	43
C2H4+NC3H7	=>	C3H6+C2H5	44
C2H6	=	H2+C2H4	45
2C2H4	=	NC4H8	46
2C3H6	=	C2H4+NC4H8	47
CH2O+M	=	H2+CO+M	48
CH2O+M	=	H+HCO+M	49
CH3OH(+M)	=	OH+CH3(+M)	50
O2+CH4	=	HO2+CH3	51
O2+CH2O	=	HO2+HCO	52
O2+CH3OH	=	HO2+CH3O	53
O2+C2H4	=	HO2+C2H3	54
O2+C2H6	=	HO2+C2H5	55
O2+C3H6	=	HO2+CH2CHCH2	56
HCO+M	=	CO+H+M	57
CH3O(+M)	=	CH2O+H(+M)	58
CH3CO	=	CH2CO+H	59
CH3CO+M	=	CO+CH3+M	60

CH ₂ CO+H	=>	CO+CH ₃	61
CH ₂ CO+H	=	H ₂ +HCCO	62
CH ₂ CO+CH ₃	=	CH ₄ +HCCO	63
CH ₃ OH+H	=>	H ₂ O+CH ₃	64
C ₂ H ₄ +O	=	HCO+CH ₃	65
C ₃ H ₆ +O	=>	HCO+C ₂ H ₅	66
CH ₂ O+O	=>	CO ₂ +2H	67
CH ₂ CO+O	=>	2HCO	68
CH ₂ CO+O	=>	CO+CH ₂ O	69
CH ₂ O+OH	=>	H ₂ +CO ₂ +H	70
CH ₂ CO+OH	=>	CH ₂ O+HCO	71
CH ₂ CO+OH	=>	CO ₂ +CH ₃	72
CH ₂ O+HCO	=	CO ₂ +CH ₃	73
CO+CH ₃ O	=	CO ₂ +CH ₃	74
O ₂ +C ₂ H ₄	=>	2CH ₂ O	75
O ₂ +CH ₂ CO	=>	CO ₂ +CH ₂ O	76
O ₂ +CH ₂ CO	=>	CO+OH+HCO	77
O ₂ +C ₂ H ₄	=>	HCO+CH ₃ O	78
O ₂ +CH ₃ O	=>	CH ₂ O+HO ₂	79
O ₂ +C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₄ +HO ₂	80
O ₂ +NC ₃ H ₇	=>	C ₃ H ₆ +HO ₂	81
O ₂ +CH ₃	=	O+CH ₃ O	82
O ₂ +C ₂ H ₃	=	O+CH ₂ CHO	83
O ₂ +C ₂ H ₃	=>	CH ₂ O+HCO	84
O ₂ +C ₂ H ₃	=>	CH ₂ CO+OH	85
O ₂ +C ₂ H ₅	=>	CH ₂ O+O+CH ₃	86
O ₂ +C ₂ H ₅	=>	CH ₂ O+CH ₃ O	87
O ₂ +CH ₂ CHO	=>	CO+CH ₂ O+OH	88
O+CH ₃ +M	=>	CH ₃ O+M	89
O+C ₂ H ₃	=>	CH ₂ CHO	90
O+NC ₃ H ₇	=>	CH ₂ O+C ₂ H ₅	91
O+CH ₂ CHCH ₂	=>	CH ₂ O+C ₂ H ₃	92
O+CH ₂ CHO	=>	CH ₂ O+HCO	93
OH+CH ₃	=	H+CH ₃ O	94
OH+CH ₃	=	H ₂ +CH ₂ O	95
OH+CH ₃	=	CH ₄ +O	96
OH+CH ₃ CO	=>	H ₂ O+CH ₂ CO	97
OH+CH ₂ CHO	=>	H ₂ O+CH ₂ CO	98
HO ₂ +CH ₃	=	OH+CH ₃ O	99
HO ₂ +C ₂ H ₃	=>	OH+CH ₂ CHO	100
HO ₂ +C ₂ H ₅	=>	CH ₂ O+OH+CH ₃	101
HO ₂ +CH ₂ CHCH ₂	=>	CH ₂ O+OH+C ₂ H ₃	102
O+HCO	=	CO ₂ +H	103
H+HCO	=	H ₂ +CO	104
OH+HCO	=	H ₂ O+CO	105

HO ₂ +HCO	=	H ₂ O ₂ +CO	106
HO ₂ +HCO	=>	CO ₂ +H+OH	107
2HCO	=	CO+CH ₂ O	108
HCO+CH ₃	=>	CO+CH ₄	109
H+CH ₃ O	=>	H ₂ +CH ₂ O	110
OH+CH ₃ O	=>	H ₂ O+CH ₂ O	111
HO ₂ +CH ₃ O	=>	H ₂ O ₂ +CH ₂ O	112
HCO+CH ₃ O	=	2CH ₂ O	113
HCO+CH ₃ O	=>	CO+CH ₃ OH	114
CH ₃ +CH ₃ O	=>	CH ₂ O+CH ₄	115
2CH ₃ O	=>	CH ₂ O+CH ₃ OH	116
CH ₂ CO+HO ₂	=>	CO+CH ₂ O+OH	117
CH ₂ CHO	=	CH ₃ CO	118
CH ₂ CHO	=	CH ₂ CO+H	119
C ₂ H ₄ +O	=>	H+CH ₂ CHO	120
O ₂ +CH ₂ CHO	=>	CH ₂ CO+HO ₂	121
CH ₄ +CH ₂	=	2CH ₃	122
CH ₄ +CH ₂ S	=	2CH ₃	123
CH ₄ +CH	=	C ₂ H ₄ +H	124
CH ₃ +M	=	H+CH ₂ +M	125
H ₂ +CH ₂ S	=	H+CH ₃	126
OH+CH ₃	=	H ₂ O+CH ₂ S	127
CH ₂ +CH ₃	=	C ₂ H ₄ +H	128
CH ₂ S+CH ₃	=	C ₂ H ₄ +H	129
CH+CH ₃	=	H+C ₂ H ₃	130
CH ₂ O+CH	=	CH ₂ CO+H	131
HCO+CH ₂	=	CO+CH ₃	132
H+CH ₂	=	H ₂ +CH	133
O+CH ₂	=	CO+2H	134
O+CH ₂	=	H ₂ +CO	135
OH+CH ₂	=	CH ₂ O+H	136
OH+CH ₂	=	H ₂ O+CH	137
O ₂ +CH ₂	=	CH ₂ O+O	138
O ₂ +CH ₂	=	H ₂ O+CO	139
O ₂ +CH ₂	=	CO+H+OH	140
CO ₂ +CH ₂	=	CO+CH ₂ O	141
O ₂ +CH ₂	=	CO ₂ +2H	142
CH ₂ S+M	=	CH ₂ +M	143
H+CH ₂ S	=	H ₂ +CH	144
O+CH ₂ S	=	CO+2H	145
OH+CH ₂ S	=	CH ₂ O+H	146
O ₂ +CH ₂ S	=	CO+H+OH	147
CO ₂ +CH ₂ S	=	CO+CH ₂ O	148
O+CH	=	CO+H	149
OH+CH	=	H+HCO	150

O2+CH	=	O+HCO	151
H2O+CH	=	CH2O+H	152
CO2+CH	=	CO+HCO	153
CH2CO(+M)	=	CO+CH2(+M)	154
2CH2CO	=	HCCO+CH3CO	155
2CH2CO	=>	2CO+C2H4	156
CH2CO	=>	H+HCCO	157
CH2CO+O	=	CO2+CH2	158
CH2CO+CH2	=	CO+C2H4	159
CH2CO+CH2	=	CH3+HCCO	160
CH2CO+CH3	=	CO+C2H5	161
HCCO	=	CO+CH	162
H+HCCO	=	CO+CH2S	163
O+HCCO	=	2CO+H	164
OH+HCCO	=	CO+H+HCO	165
O2+HCCO	=	2CO+OH	166
O2+HCCO	=	CO2+HCO	167
CH2+HCCO	=	CO+C2H3	168
C3H6+H	=	H2+CH2CHCH2	169
CH3OH+H	=	H2+CH3O	170
H2O+H	=	H2+OH	171
H2O2+H	=	H2O+OH	172
H2O2+H	=	H2+HO2	173
CH2O+H	=	H2+HCO	174
CH4+H	=	H2+CH3	175
C2H6+H	=	H2+C2H5	176
CH2O+HO2	=>	H2O2+HCO	177
C3H6+OH	=>	H2O+CH2CHCH2	178
NC5H11	=>	0.25C2H4+0.55C3H6+0.2NC4H8+0.2CH3+0.55C2	179
NC4H9P	=	C2H4+C2H5	180
NC4H9P	=	NC4H8+H	181
C2H4+NC4H9P	=>	C3H6+NC3H7	182
O2+NC4H9P	=>	NC4H8+HO2	183
O+NC4H9P	=>	CH2O+NC3H7	184
C7H16	=>	0.2CH3+0.4C2H5+0.4NC3H7+0.4NC4H9P+0.5NC5H	185
NC7H15	=>	C2H4+NC5H11	186
NC7H15	=>	C3H6+NC4H9P	187
NC7H15	=>	NC4H8+NC3H7	188
O2+CH2CO	=>	HO2+HCCO	189
CH2CO+OH	=>	H2O+HCCO	190
H2O+HCCO	=>	CH2CO+OH	191
CH2CO+O	=>	OH+HCCO	192
CH2CO+HO2	=>	H2O2+HCCO	193
H2O2+HCCO	=>	CH2CO+HO2	194
CH2CO+HCO	=>	CH2O+HCCO	195

CH ₂ O+HCCO	=>	CH ₂ CO+HCO	196
CH ₂ CO+C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +HCCO	197
C ₂ H ₆ +HCCO	=>	CH ₂ CO+C ₂ H ₅	198
CH ₂ CO+CH ₂ CHCH ₂	=>	C ₃ H ₆ +HCCO	199
C ₃ H ₆ +HCCO	=>	CH ₂ CO+CH ₂ CHCH ₂	200
CH ₂ CO+C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +HCCO	201
C ₂ H ₄ +HCCO	=>	CH ₂ CO+C ₂ H ₃	202
CH ₂ CO+CH ₃ O	=>	CH ₃ OH+HCCO	203
CH ₃ OH+HCCO	=>	CH ₂ CO+CH ₃ O	204
H ₂ +C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +H	205
C ₂ H ₄ +H	=>	H ₂ +C ₂ H ₃	206
CH ₄ +OH	=>	H ₂ O+CH ₃	207
H ₂ O+CH ₃	=>	CH ₄ +OH	208
CH ₄ +HO ₂	=>	H ₂ O ₂ +CH ₃	209
H ₂ O ₂ +CH ₃	=>	CH ₄ +HO ₂	210
CH ₄ +HCO	=>	CH ₂ O+CH ₃	211
CH ₂ O+CH ₃	=>	CH ₄ +HCO	212
CH ₄ +C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +CH ₃	213
C ₂ H ₆ +CH ₃	=>	CH ₄ +C ₂ H ₅	214
CH ₄ +CH ₂ CHCH ₂	=>	C ₃ H ₆ +CH ₃	215
C ₃ H ₆ +CH ₃	=>	CH ₄ +CH ₂ CHCH ₂	216
CH ₄ +C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +CH ₃	217
C ₂ H ₄ +CH ₃	=>	CH ₄ +C ₂ H ₃	218
CH ₄ +CH ₃ O	=>	CH ₃ OH+CH ₃	219
CH ₃ OH+CH ₃	=>	CH ₄ +CH ₃ O	220
C ₂ H ₄ +OH	=>	H ₂ O+C ₂ H ₃	221
H ₂ O+C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +OH	222
C ₂ H ₄ +O	=>	OH+C ₂ H ₃	223
C ₂ H ₄ +HO ₂	=>	H ₂ O ₂ +C ₂ H ₃	224
H ₂ O ₂ +C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +HO ₂	225
C ₂ H ₄ +HCO	=>	CH ₂ O+C ₂ H ₃	226
CH ₂ O+C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +HCO	227
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +C ₂ H ₃	228
C ₂ H ₆ +C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₅	229
C ₂ H ₄ +CH ₂ CHCH ₂	=>	C ₃ H ₆ +C ₂ H ₃	230
C ₃ H ₆ +C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +CH ₂ CHCH ₂	231
C ₂ H ₄ +CH ₃ O	=>	CH ₃ OH+C ₂ H ₃	232
CH ₃ OH+C ₂ H ₃	=>	C ₂ H ₄ +CH ₃ O	233
C ₂ H ₆ +OH	=>	H ₂ O+C ₂ H ₅	234
H ₂ O+C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +OH	235
C ₂ H ₆ +O	=>	OH+C ₂ H ₅	236
C ₂ H ₆ +HO ₂	=>	H ₂ O ₂ +C ₂ H ₅	237
H ₂ O ₂ +C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +HO ₂	238
C ₂ H ₆ +HCO	=>	CH ₂ O+C ₂ H ₅	239
CH ₂ O+C ₂ H ₅	=>	C ₂ H ₆ +HCO	240

C2H6+CH2CHCH2	=>	C3H6+C2H5	241
C3H6+C2H5	=>	C2H6+CH2CHCH2	242
C2H6+CH3O	=>	CH3OH+C2H5	243
CH3OH+C2H5	=>	C2H6+CH3O	244
C3H6+O	=>	OH+CH2CHCH2	245
C3H6+HO2	=>	H2O2+CH2CHCH2	246
H2O2+CH2CHCH2	=>	C3H6+HO2	247
C3H6+HCO	=>	CH2O+CH2CHCH2	248
CH2O+CH2CHCH2	=>	C3H6+HCO	249
C3H6+CH3O	=>	CH3OH+CH2CHCH2	250
CH3OH+CH2CHCH2	=>	C3H6+CH3O	251
H2O+HO2	=>	H2O2+OH	252
H2O2+OH	=>	H2O+HO2	253
H2O+HCO	=>	CH2O+OH	254
CH2O+OH	=>	H2O+HCO	255
H2O+CH2CHCH2	=>	C3H6+OH	256
H2O+CH3O	=>	CH3OH+OH	257
CH3OH+OH	=>	H2O+CH3O	258
H2O2+O	=>	OH+HO2	259
H2O2+HCO	=>	CH2O+HO2	260
H2O2+CH3O	=>	CH3OH+HO2	261
CH3OH+HO2	=>	H2O2+CH3O	262
CH3OH+O	=>	OH+CH3O	263
CH3OH+HCO	=>	CH2O+CH3O	264
CH2O+CH3O	=>	CH3OH+HCO	265
CH2O+O	=>	OH+HCO	266
O2+C7H16	=>	HO2+NC7H15	267
C7H16+H	=>	H2+NC7H15	268
C7H16+OH	=>	H2O+NC7H15	269
C7H16+O	=>	OH+NC7H15	270
C7H16+HO2	=>	H2O2+NC7H15	271
C7H16+HCO	=>	CH2O+NC7H15	272
C7H16+CH3	=>	CH4+NC7H15	273
C7H16+C2H5	=>	C2H6+NC7H15	274
C7H16+CH2CHCH2	=>	C3H6+NC7H15	275
C7H16+C2H3	=>	C2H4+NC7H15	276
C7H16+HCCO	=>	CH2CO+NC7H15	277
C7H16+CH3O	=>	CH3OH+NC7H15	278

Il meccanismo completo è disponibile all'indirizzo internet <http://creckmodeling.chem.polimi.it/>.