

2.1.3 *La combustione di liquidi*

Caratteristiche generali

La combustione di miscele di idrocarburi allo stato liquido è un processo di grande importanza, constatato che un terzo della produzione di energia a livello mondiale è ottenuto in questo modo.

Il combustibile liquido, nella quasi totalità delle tecnologie, è atomizzato ed alimentato alla camera di combustione sotto forma di spray.

Ogni singola gocciolina è sottoposta in genera a: riscaldamento, evaporazione, pirolisi ed ossidazione in fase liquida, ignizione e combustione dei vapori generati e della matrice solida formatasi.

La rilevanza relativa dei suddetti processi dipende sia dalla natura chimico - fisica del combustibile sia dalla interazione fisica (fluidodinamica e/o termica) della gocciolina con i flussi di aria comburente o dei prodotti di combustione.

La cinetica chimica dell'ossidazione e pirolisi del combustibile è riconducibile, in prima approssimazione, a quella del vapore in fase gas e quella dei solidi per l'aliquota condensata.

Sia la generazione dello spray che l'interazione di questo con i flussi d'aria che assicurano la stabilità della fiamma e il completamento della combustione, sono fenomeni che non possono essere descritti in modo deterministico. Si ha a che fare con un campo di moto tridimensionale turbolento, con una notevole aliquota di ricircolazione, il cui accoppiamento con lo spray liquido determinerà la "struttura" della fiamma.

Combustibili liquidi: caratteristiche

I combustibili liquidi derivano quasi tutti dalla raffinazione del petrolio. Dalla sua distillazione si ottiene una gamma di liquidi di varia volatilità, usati principalmente come combustibili (tab. 2.6). I composti più leggeri (cioè volatili), ovvero benzine, kerosene, gasolio, poiché passano velocemente in fase gas, bruciano bene anche in apparecchiature semplici o non troppo grandi (piccole caldaie, motori per autotrazione). Sono quindi i più richiesti: infatti gran parte della raffinazione della materia prima serve per aumentare la loro resa a partire dal petrolio greggio.

Le grosse caldaie possono bruciare combustibili "difficili", quali le frazioni pesanti del petrolio. L'olio combustibile si può dividere in due frazioni:

- ⇒ maltenica, solubile in n-eptano (paraffine, aromatici a pochi anelli,...)
- ⇒ asfaltenica, insolubile in n-eptano poiché formata da componenti molto pesanti o polari (contenenti non soltanto carbonio e idrogeno). Inoltre abbondano gli aromatici polinucleati rispetto a paraffine e nafteni. Il motivo principale è che durante la pirolisi, condotta nella raffinazione, parte delle paraffine e dei nafteni si scindono, parte diventano aromatici e poi condensano; la frazione da caldaia contiene gli "scarti" della pirolisi. Inoltre gli aromatici sono molto stabili e bruciano con difficoltà.

	% in peso					Ceneri	Densità	Potere calorifico (10 ⁶ J/kg)
	C	H	N	O	S			
Kerosene (No. 1) Olio combustibile	86.5	13.2	0.1	0.1	0.1	Tracce	0.825	46.4
No. 2	86.4	12.7	0.1	0.1	0.4-0.7	Tracce	0.865	45.5
No. 4	85.6	11.7	0.3	0.4	<2	0.05	0.953	43.4
No. 6	85.7	10.5	0.5	0.4	<2.8	0.08	0.986	42.5

Tabella 2.6: Composizione di alcuni combustibili liquidi

Dalla precedente tabella si nota nella composizione la presenza di zolfo e azoto sotto forma organica. La previsione, quindi, è che se il combustibile non subisce nessun trattamento efficace preventivo alla combustione, la fiamma che si ottiene conterrà quantitativi di SO_x, NO_x e ceneri tipiche della combustione in fase eterogenea.

Va ricordato che per i liquidi l'infiammabilità è legata direttamente alla temperatura, poiché la tensione di vapore, e quindi la concentrazione dei vapori, sono funzione della temperatura. Si definiscono quindi il punto di infiammabilità (flash point) ed il punto di combustione (fire point) determinabili secondo procedure standard.

Il flash point è la temperatura alla quale la tensione di vapore è uguale alla pressione parziale relativa al limite inferiore di infiammabilità. Nella figura seguente sono riportate le tensioni di vapore per alcuni liquidi infiammabili; per alcuni è indicato anche il flash point.

Si definisce punto di infiammabilità o temperatura di infiammabilità la temperatura più bassa alla quale un liquido infiammabile emette vapori in quantità tale che miscelati con l'aria possono incendiarsi in presenza di una fiamma. I combustibili liquidi, sotto questo punto di vista, si suddividono in:

- liquidi molto infiammabili (Cat. A) con temp. di infiammabilità <21°C
- liquidi infiammabili (Cat. B) con temp. di infiammabilità >21°C e <65°C
- liquidi combustibili (Cat. C), divisi in olii combustibili con temp. di infiammabilità >65°C e >125°C ed olii lubrificanti con temp. di infiammabilità >125°C.

Nella tabella 2.7 sono riportate le temperature di infiammabilità per alcuni combustibili liquidi comuni. Per gli idrocarburi la temperatura di accensione è tanto più bassa quanto più alto è il peso molecolare. Altro elemento importante è la presenza di aria in determinate proporzioni; se la quantità di aria è inferiore o superiore a determinati limiti, la combustione non ha più luogo, per cui si definisce:

- limite inferiore di infiammabilità la concentrazione di vapori di un liquido infiammabile miscelati con l'aria, al di sotto della quale non si ha accensione in presenza di innesco;
- limite superiore di infiammabilità la concentrazione di vapori di un liquido infiammabile miscelati con l'aria, al di sopra della quale non si ha accensione in presenza di innesco.

Nel grafico di figura 2.7 si riportano i limiti inferiore e superiore di infiammabilità per alcuni combustibili liquidi e gassosi.

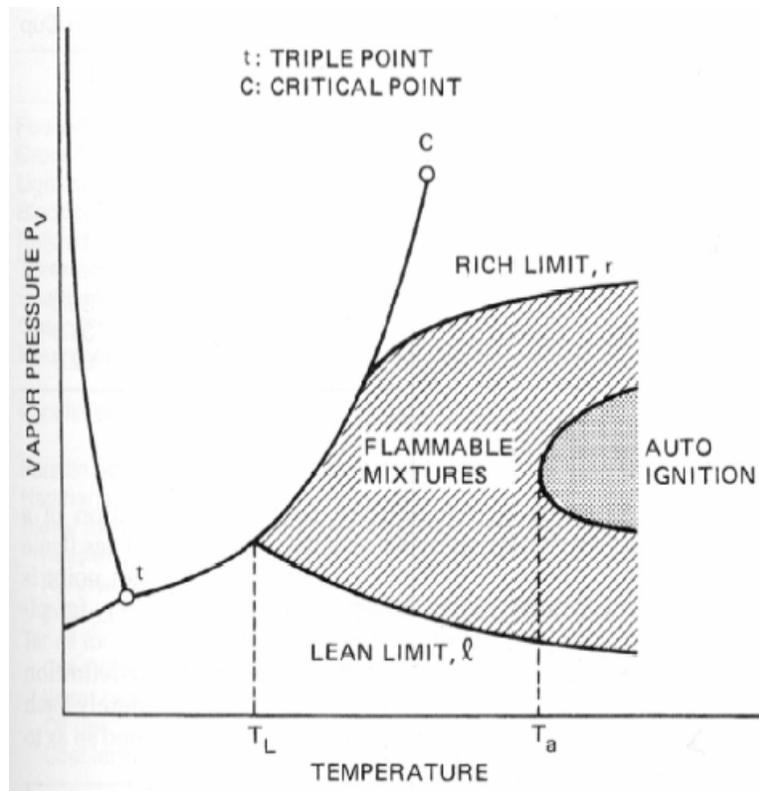


Figura 2.5: Individuazione qualitativa dell'esistenza di miscele infiammabili per un liquido organico

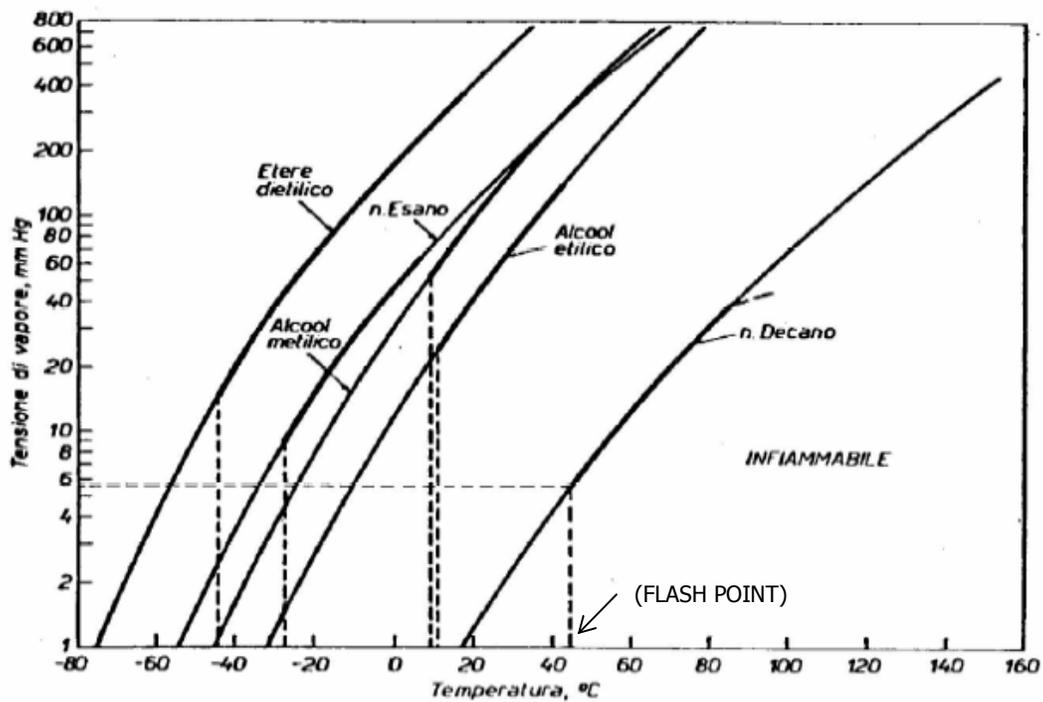


Figura 2.6: Tensione di vapore di liquidi infiammabili

SOSTANZE	Temperatura di infiammabilità (°C)
gasolio	65
acetone	-18
benzina	-20
alcool metilico	11
alcool etilico	13
toluolo	4
olio lubrificante	149

Tabella 2.7: Temperatura di infiammabilità per alcuni combustibili liquidi

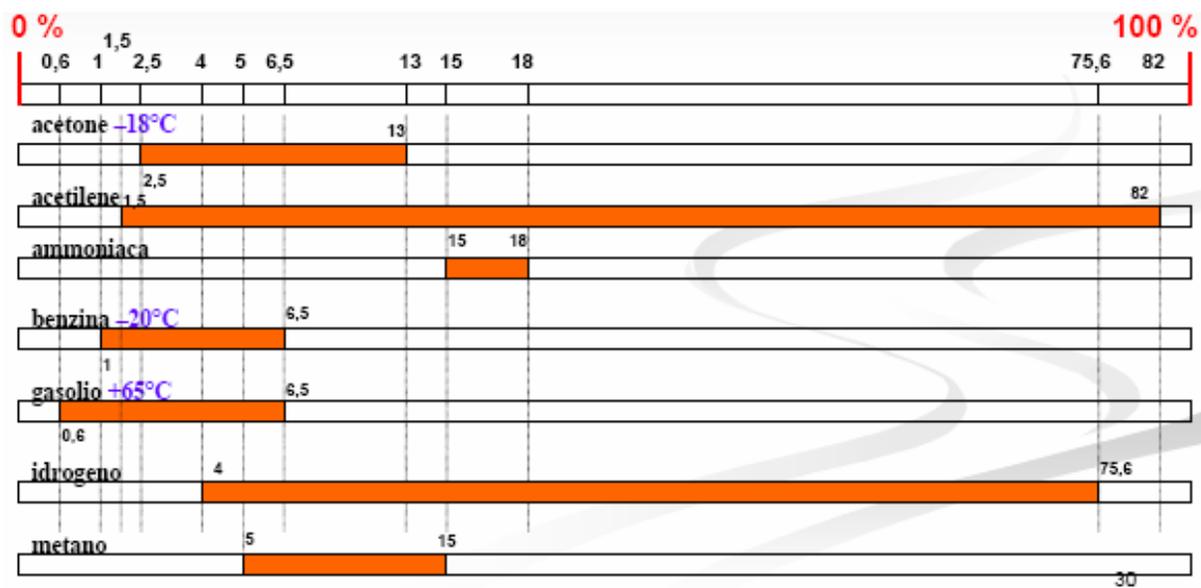
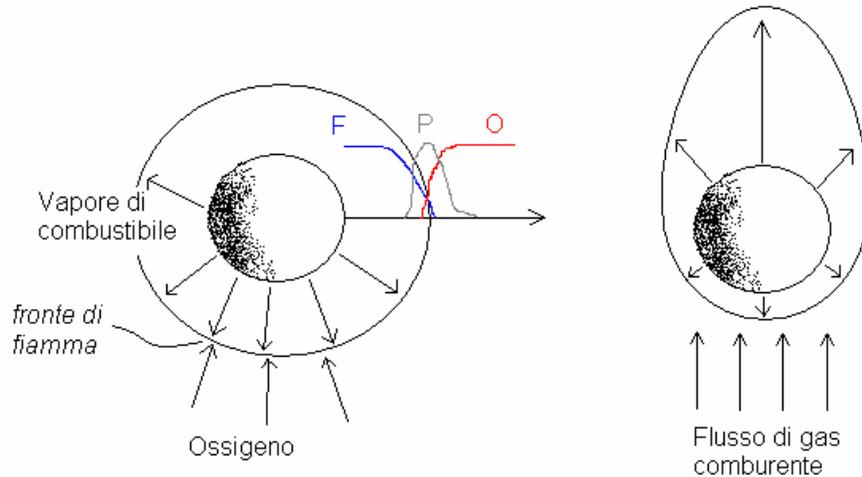


Figura 2.7: limiti di infiammabilità per alcuni combustibili liquidi e gassosi.

La combustione di una goccia singola

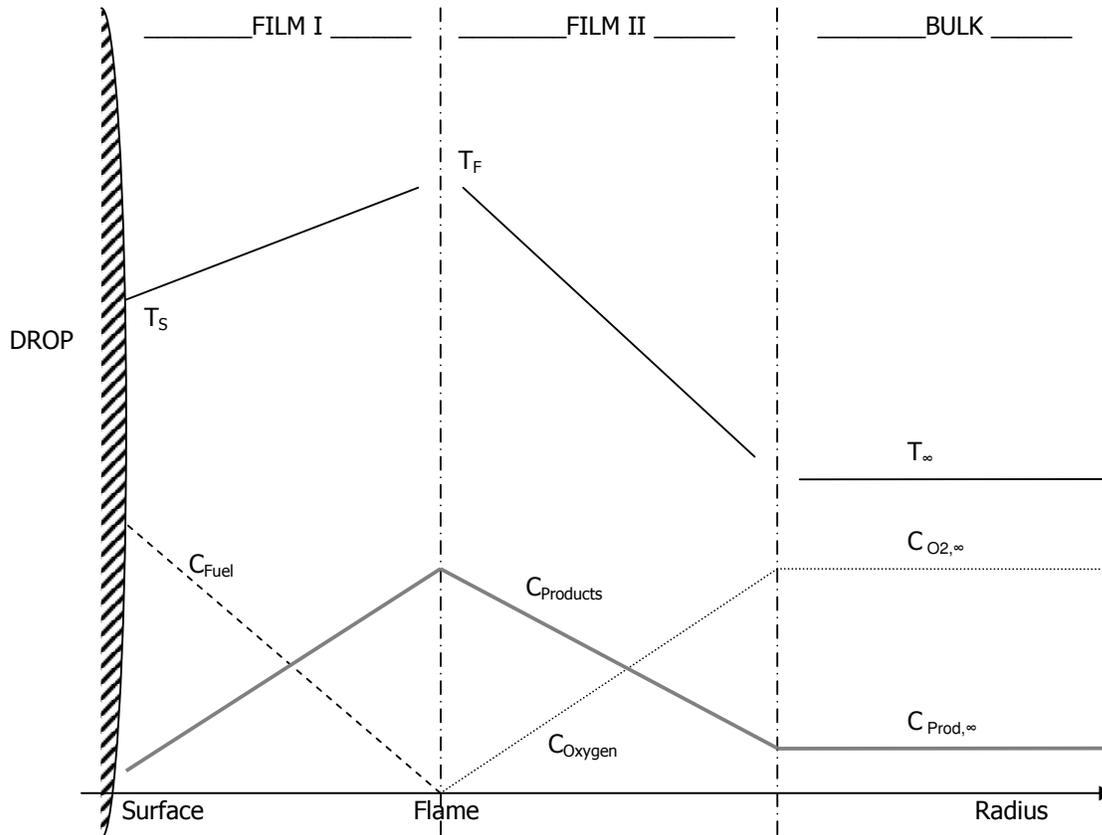
La combustione di una singola goccia di combustibile puro (o di una miscela di combustibili ben identificati di basso peso molecolare) in atmosfera in quiete rappresenta la situazione più semplice per l'individuazione dei fenomeni che controllano il processo.

La fiamma è essenzialmente di tipo diffusivo: il combustibile evapora dalla superficie della goccia e diffonde verso il fronte di fiamma, mentre l'ossigeno si muove dall'ambiente circostante verso il fronte di fiamma. La forma della goccia può essere sia sferica che non sferica, a seconda della velocità del flusso che investe la goccia e del contributo convettivo del flusso.



Si può supporre che esistano due film (double film model) per la combustione di una goccia singola:
nel film I, che separa la superficie della goccia (che si suppone essere alla temperatura di ebollizione del combustibile) dal fronte di fiamma, avviene l'evaporazione del combustibile;
nel film II, che separa il fronte di fiamma dall'ambiente ossidante, avviene la diffusione dell'ossigeno e dei prodotti di combustione e il trasferimento di calore.

La velocità alla quale la goccia evapora è in genere determinata dalla velocità di trasferimento di calore dal fronte di fiamma alla superficie della goccia. In altre parole, le trasformazioni chimiche possono essere considerate così veloci che la velocità di combustione è controllata essenzialmente dalle velocità di trasporto di materia e calore.



Da esperimenti di vaporizzazione in assenza di combustione effettuati su gocce singole, si è ottenuta la seguente legge (legge del d quadro) che descrive l'evoluzione del diametro della goccia in funzione del tempo:

$$d^2 = d_0^2 - \beta_V \cdot t$$

il coefficiente β_V è definito coefficiente di evaporazione. Questa espressione, per quanto detto in precedenza, è valida anche in condizioni di combustione.

E' possibile modellare questa situazione per ottenere le seguenti informazioni:

- tempo di vita della goccia,
- velocità di consumo della goccia
- dipendenza della velocità di combustione dal potere calorifico e dalla temperatura di fiamma;
- la posizione del fronte di fiamma;
- la temperatura della fiamma.

Dalla risoluzione dei bilanci di materia ed energia in condizioni quasi-stazionarie (cioè ipotizzando che la regressione della superficie della goccia sia molto più lenta dei fenomeni che avvengono in fase gas, come trasporto e reazione), si ottiene una espressione analoga alla precedente:

$$\beta_v = \frac{8\rho\alpha}{\rho_L} \ln(1+B)$$

dove $\alpha = K / \rho c_p$ è la diffusività termica del vapore di combustibile, ρ_L e ρ le densità del liquido e del vapore rispettivamente e B un numero adimensionale che dipende dalla frazione molare di ossigeno nel gas che circonda la fiamma, dal rapporto (F/O) allo stechiometrico, e dal rapporto tra i calori di combustione e di vaporizzazione della sostanza in esame. Nella tabella seguente si riportano alcuni valori riferiti ad aria a pressione ambiente.

Combustibile	B
<i>isottano</i>	<i>6.41</i>
<i>benzene</i>	<i>5.97</i>
<i>n-eptano</i>	<i>5.82</i>
<i>kerosene</i>	<i>5.3</i>
<i>olio leggero</i>	<i>2.5</i>
<i>olio pesante</i>	<i>2.0</i>

Per un olio pesante, un valore plausibile di β_v , ottenuto con ipotesi semplificative, può essere $0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Poiché il tempo di vita di una goccia è

$$t_v = \frac{d_0^2}{\beta_v}$$

una goccia di $100 \mu\text{m}$ evaporerà in circa 10 ms , mentre una di $10 \mu\text{m}$ sarà già scomparsa dopo 0.1 ms .

Dall'espressione del tempo di vita di una goccia si vede inoltre che liquidi più leggeri (B più grande) evaporano più velocemente.

L'espressione della velocità di evaporazione risulta, infine:

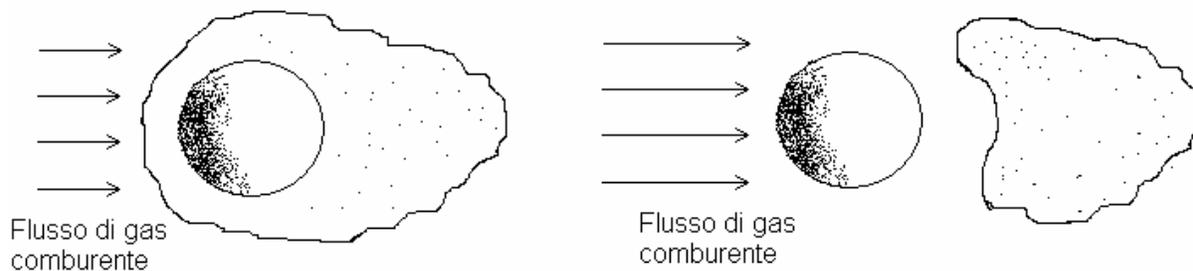
$$\dot{m} = \frac{\pi}{4} \rho_L \cdot \beta_v \cdot D$$

Per alti numeri di Reynolds, cioè all'aumentare della velocità relativa tra goccia e corrente gassosa, si ha un aumento della velocità di evaporazione.

E' stata ricavata la correlazione:

$$\dot{m} = \dot{m}_{ss} (1 + 0.3 Re^{0.5} Pr^{0.3})$$

che prevede un aumento della velocità di evaporazione rispetto al caso diffusivo (\dot{m}_{ss}). Di solito è $Re < 1000$ e $Pr \approx 1$ per cui il fattore correttivo è al massimo di qualche unità (< 10). C'è comunque da dire che la velocità di combustione non è sempre direttamente correlabile con l'espressione precedente, in quanto i vapori devono innescarsi, e l'innescamento è un processo che necessita di un certo tempo (ignition delay); tale tempo può anche essere confrontabile con il tempo di permanenza del vapore attorno alla goccia. Si possono avere situazioni in cui la fiamma si instaura nella scia dietro la goccia. La modellazione di questa situazione è ovviamente più complessa.



Rappresentazione schematica di "fiamme ad involuppo" e "fiamme di scia"

E' importante infine mettere in evidenza il fatto che la fiamma che circonda la gocciolina (a bassi Re) produce più fuliggine che la fiamma di scia (Re più alti), in quanto in questo caso i vapori hanno modo di miscelarsi parzialmente con l'aria prima dell'innescamento: la loro ossidazione è competitiva rispetto alla pirolisi, che ha comunque luogo nel caso di fiamma ad involuppo.

Combustibili liquidi reali

I combustibili reali sono costituiti da miscele di molti componenti, come già detto in precedenza. L'approccio da seguire nella descrizione del fenomeno evaporativo deve necessariamente tenere presente il fatto che una miscela di liquidi cambia la composizione man mano che essa viene scaldata.

Se la goccia è piccola, il processo avviene quasi in condizioni di equilibrio, come in una distillazione; la goccia avrà nel suo volume concentrazioni dei componenti e temperatura quasi uniformi (ma ovviamente variabili con il tempo, durante il processo).

Se la goccia è grande, ci saranno gradienti di temperatura (più elevata all'esterno), per cui l'evaporazione interesserà solo lo strato più vicino alla superficie, con composizione pari a quella iniziale (vaporizzazione a flash). Questo regime viene definito anche "onion peeling" (sfoglia di cipolla).

Un effetto che complica ulteriormente il fenomeno è legato alle trasformazioni chimiche che certi componenti subiscono durante il riscaldamento. L'evaporazione infatti produce una graduale concentrazione nella gocciolina dei componenti più pesanti e viscosi, che subiscono per degradazione termica una progressiva aromatizzazione, con conseguente formazione di particelle solide (cokificazione).

Anche in questo caso, a seconda del diametro iniziale della goccia, si possono avere diversi comportamenti:

- ⇒ se è grande (dell'ordine del centinaio di micron), la parte esterna resta a temperatura maggiore di quella del nucleo, per cui perde per prima i componenti leggeri e vi inizia prima la formazione di coke; il nucleo resta liquido, ma poi anch'esso vaporizza, rompendo il guscio di coke in più punti; alla fine il residuo solido si presenta come un guscio sferico poroso e forato in più punti, detto cenosfera.
- ⇒ se la goccia è piccola, la distillazione avviene a temperatura quasi uniforme, e il coke si forma in tutta la massa: si formano quindi piccole particelle sferiche e piene.

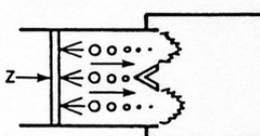
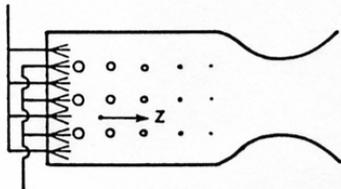
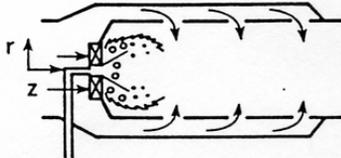
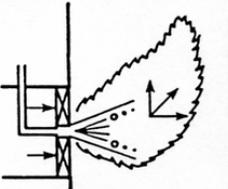
Nelle figure seguenti sono riportati, come esempio, l'apparecchiatura (drop tube) utilizzata e la descrizione data da Dryer et Al. (XXIII Symp. on Comb.) nello studio di questi fenomeni, nonché l'immagine di due cenosfere ottenute in condizioni diverse.

3.4 Combustione di spray

3.4.1 Sistemi spray

Come già detto, il combustibile liquido nella quasi totalità delle tecnologie è *atomizzato* e alimentato nella camera di combustione sotto forma di *spray*.

La figura seguente (Kuo) riporta alcune configurazioni con il tipo di fiamma che si realizza. Di seguito verranno brevemente introdotte le problematiche relative alla atomizzazione ed alla struttura delle fiamme prodotte da spray.

Application	Configuration	Independent Variables ^b	Structure
Prevaporizing system: afterburners, lean combustors, carburetors, ramjets		z	Steady nonburning
Liquid-fueled rocket engines		z	Steady, more or less premixed
Gas-turbine combustors		z	Steady, diffusion flame
Industrial furnaces		x, y, z	Steady, diffusion flame
Diesel engines		t, x, y, z	Transient, diffusion flame, ignition characteristics needed

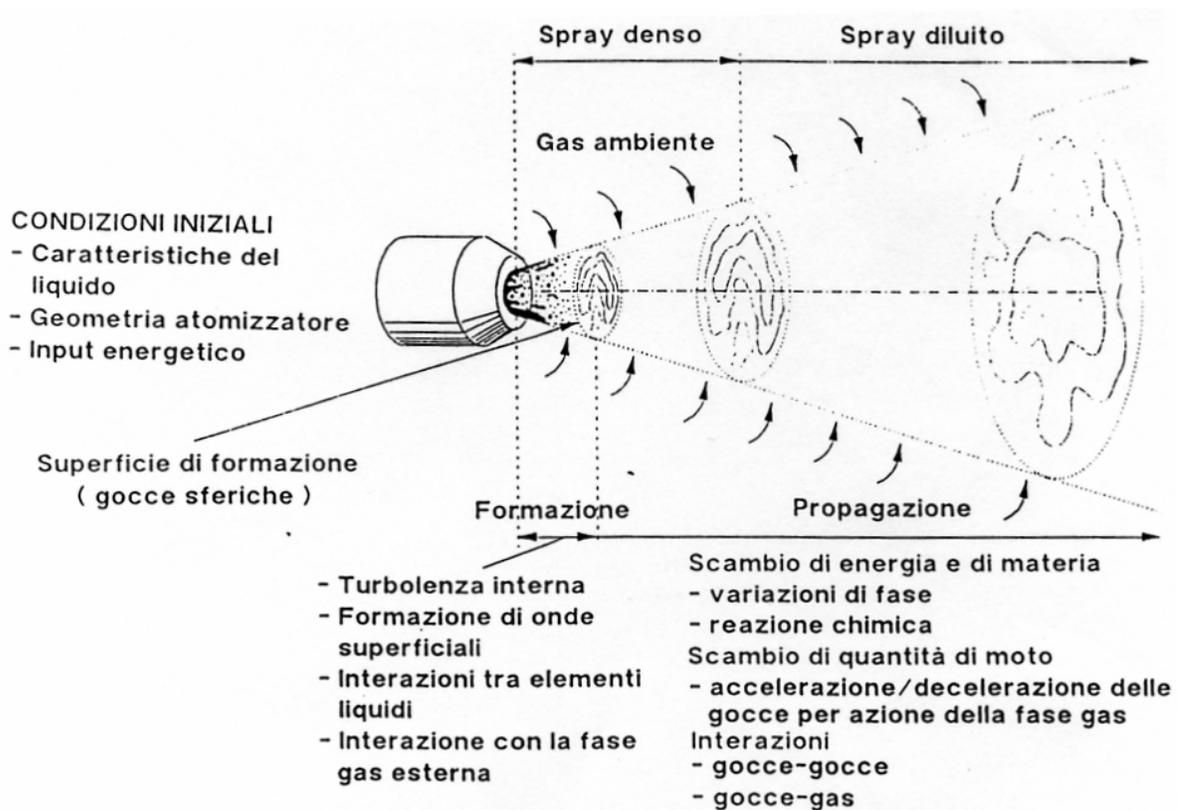
^aAfter Faeth.¹

^bSimplest realistic approximation; all systems are axisymmetric or three-dimensional near the injector.

3.4.2 Atomizzazione

L'esigenza di rendere il più veloce possibile il passaggio del combustibile dalla fase liquida a quella vapore, rende necessario aumentare il più possibile, compatibilmente con consumi energetici, la superficie di scambio liquido-gas. Ciò si ottiene frammentando la fase liquida con il processo di atomizzazione. Questo fenomeno è dovuto alla instabilità della superficie del liquido su cui agiscono sia forze di tipo aerodinamico che dovute alla tensione superficiale.

Esula dagli scopi di questo corso una trattazione dettagliata del problema. Esistono ottime monografie sull'argomento (ad esempio quella di A.Lefebvre), nonché lavori di tipo più applicativo (M.Graziadio: Caratterizzazione di atomizzatori di grande potenzialità). La figura seguente, tratta appunto da Graziadio, schematizza l'intero processo di formazione dello spray.

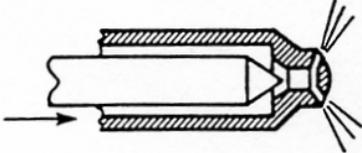
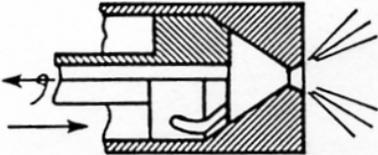
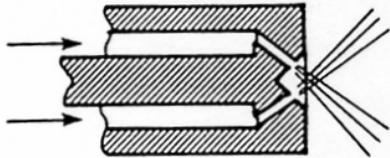
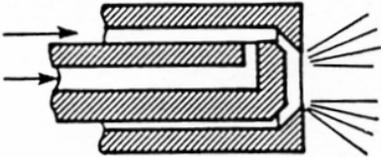
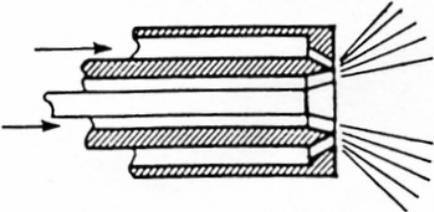


Vale la pena accennare ai parametri più importanti per l'atomizzazione.

La qualità dell'atomizzazione, cioè la distribuzione dei diametri delle goccioline, dipende dal tipo di atomizzatore.

In figura si riportano i più comuni, evidenziando la differenza tra quelli a pressione e quelli assistiti (*twin fluid*).

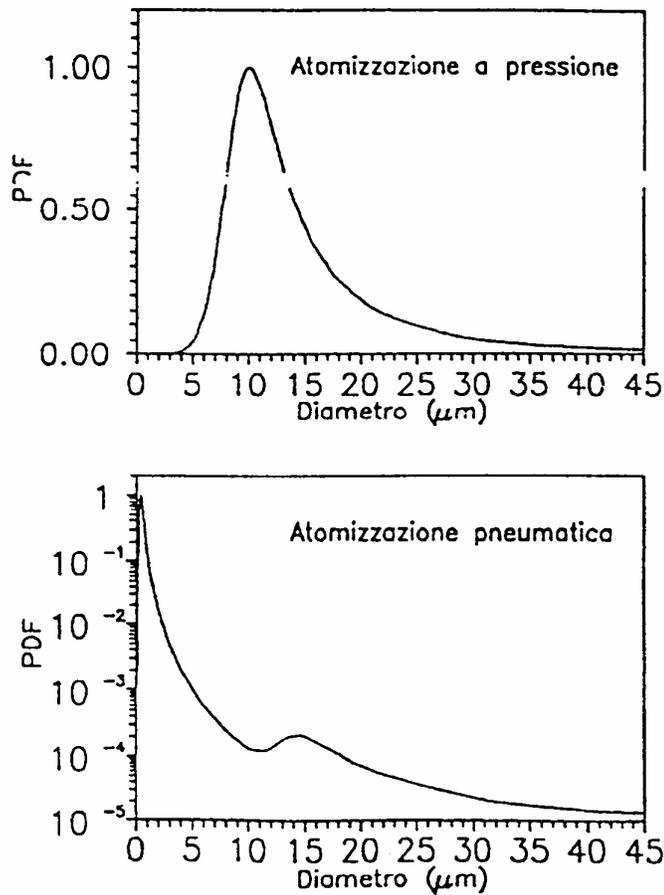
Various Types of Injector Systems^a

Type	Configuration	Structure	Application
<i>Pressure-Atomizing Injectors</i>			
Plain orifice		Hollow cone	Diesel engines
Pintle nozzle		Full cone or multiple cones	Diesel engines, gas turbines
Swirl nozzle (spill type) return		Hollow cone	Furnaces, gas turbines
Impinging jet		Fan spray	Rocket engines
<i>Twin-Fluid Injectors</i>			
Internal Mixing		Full or hollow cone	Furnaces, gas turbines
External mixing		Hollow cone	Furnaces, gas turbines

I numeri adimensionali che si utilizzano per la valutazione delle caratteristiche dello spray sono i seguenti:

$$We = \frac{\rho_g v^2 D}{\sigma}; \quad Oh = \frac{\mu_L}{\rho_L \sigma D}$$

Il numero di Weber rappresenta il rapporto tra le forze disgreganti di tipo aerodinamico e le forze stabilizzanti dovute alla tensione superficiale. Il numero di Ohnesorge, che dipende essenzialmente dalle proprietà fisiche del liquido, tiene conto dell'effetto stabilizzante dovuto alla viscosità, che tende a smorzare le perturbazioni sulla superficie del liquido. L'effetto dei due numeri varia a seconda delle situazioni. Come indicazione di larga massima si può dire che le dimensioni medie delle gocce diminuiranno all'aumentare di We e al diminuire di Oh . Ovviamente ci troveremo di fronte a distribuzioni di dimensioni, che a seconda dei casi possono essere più o meno *larghe* e con più massimi. La figura seguente riporta le distribuzioni numeriche delle dimensioni delle gocce prodotte da due diversi tipi di atomizzatore.



3.4.3 Fiamme di spray

La combustione degli spray rappresenta un problema estremamente più complesso della vaporizzazione di una singola goccia per cui la comprensione e predizione delle caratteristiche di una fiamma dipenderanno essenzialmente dall'esperienza del progettista e dall'applicazione di metodi sperimentali avanzati, più che da approcci teorici. Come già accennato, sia la generazione dello spray che l'interazione di questo con i flussi di aria (in genere *swirlati*) che assicurano la stabilità della fiamma e il completamento della combustione, sono fenomeni che non possono essere descritti in modo deterministico. Si ha a che fare con un campo di moto tridimensionale turbolento, con ricircolazioni, che interagisce con il getto formato dallo spray. I problemi più seri sono legati agli aspetti chimici, cioè l'ignizione e la stabilizzazione della fiamma, che dipendono dalla distribuzione spaziale e temporale della temperatura e dal rapporto di miscelazione aria-combustibile.

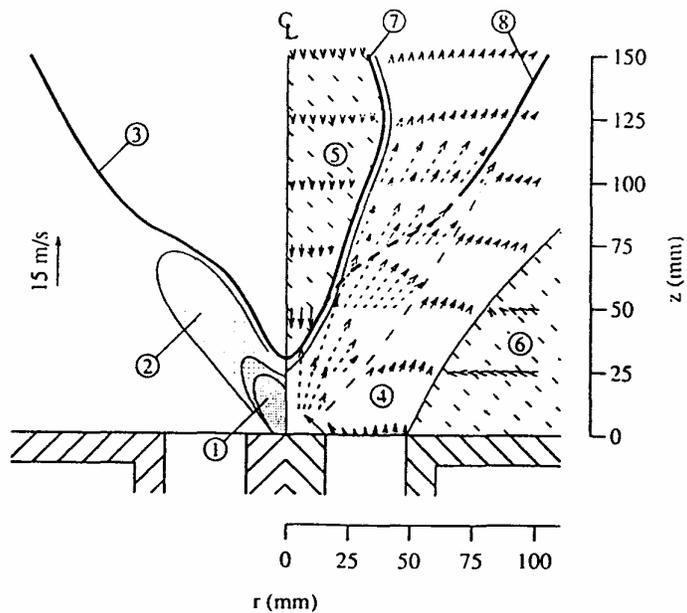
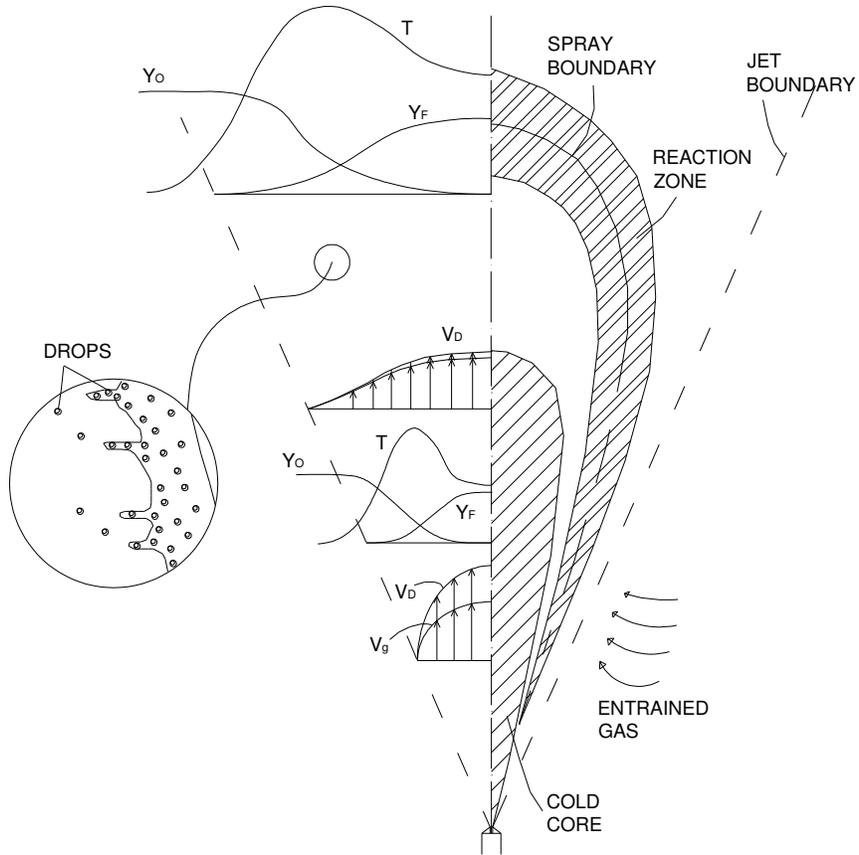
Si possono avere due casi limite: in caso di gocce grandi di combustibile a bassa volatilità si ha una situazione simile a quella della goccia singola, la cui ignizione può essere più o meno predetta sulla base della teoria.

Il caso opposto è quello di gocce di piccole dimensioni di combustibile volatile che vaporizzano in tempi molto brevi e rendono così disponibile il combustibile per la miscelazione con l'aria. L'ignizione e la combustione in questo caso seguono le stesse leggi valide per le fiamme gassose, premiscelate o a diffusione a seconda dell'efficienza del miscelamento. L'ignizione ha luogo quando la miscela viene portata ad una temperatura tale che la reazione complessiva di ossidazione abbia una velocità sufficiente per produrre un guadagno netto di energia, e solo se la composizione è in un intervallo opportuno. Poiché, come abbiamo visto, la velocità di propagazione della fiamma in condizioni turbolente difficilmente supera 5-10 m/s e poiché le velocità di efflusso dell'aria da un bruciatore sono in genere ben più alte di 10-20 m/s, sarebbe impossibile, in queste condizioni, stabilizzare una fiamma. Il simultaneo ottenimento di una più bassa velocità di efflusso e di una continua sorgente di ignizione si realizza in pratica generando una zona di ricircolazione interna che riporta verso l'atomizzatore i gas combustibili (si vedano le figure successive e l'analogia con i bruciatori a polverino nel par.5.2).

Per concludere, nelle figure seguenti sono riportati due esempi di fiamme di spray, che mettono in evidenza la complessità dei fenomeni in gioco.

La prima, più semplice, si riferisce ad una situazione di getti coassiali, in cui le gocce sono atomizzate al centro di un getto anulare di aria. Si forma una fiamma a diffusione, turbolenta, localizzata sulla periferia dello spray dove le gocce piccole evaporano velocemente e, a causa del trascinarsi dell'aria esterna, igniscono e bruciano.

La seconda situazione si riferisce al caso di una fiamma stabilizzata con un flusso *swirlato* (Edwards, XXIII Symp. Comb.). Il lato sinistro della figura mostra la struttura così come appare ad un osservatore. La parte destra mostra una sezione, con il risultato di alcune misure effettuate.



1- regione dello spray denso; 2- regione dello spray diluito; 3 - contorno esterno della fiamma luminosa; 4 - getto d'aria principale; 5 - zona di ricircolazione interna; 6 - zona di ricircolazione esterna; 7 - zona della fiamma interna; 8 - zona della fiamma omogenea a diffusione.