



Ricerca di Sistema elettrico

Implementazione e Test di Modelli Numerici e Fisici per l'Ossi-Combustione in Atmosfera di CO₂ Supercritica

E. Giacomazzi, F.R. Picchia, D. Cecere, G. Messina, N. Arcidiacono,
G. Rossi, B. Favini

IMPLEMENTAZIONE E TEST DI MODELLI NUMERICI E FISICI PER L'OSSI-COMBUSTIONE IN ATMOSFERA DI CO2
SUPERCRITICA

E. Giacomazzi, F.R. Picchia, D. Cecere, G. Messina, N. Arcidiacono, (ENEA, DTE-PCU-IPSE)

G. Rossi, B. Favini (Univ. di Roma "Sapienza", Dip. Ing. Meccanica ed Aerospaziale)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: B.2 - Cattura e sequestro della CO2 prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Parte A - c - Cicli turbogas a CO2

Task c.3 - Ossi-combustione in atmosfera di CO2 supercritica

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive anche le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo del codice HeaRT per la simulazione di processi di ossi-combustione in condizioni supercritiche. Obiettivo A: Cicli turbogas a CO2"

Responsabile scientifico ENEA: Franca Rita Picchia

Responsabile scientifico Univ. di Roma Sapienza: Prof. B. Favini

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
1.1 Equazioni di Stato Implementate	7
1.1.1 Il Modello "Esatto": GERG-2008	10
1.1.2 Il Modello Semplificato: Peng-Robinson	10
2 Discontinuità e Relativa Soluzione Numerica	15
2.1 Il Solutore di Riemann Approssimato HLLC	15
2.1.1 Il solutore approssimato di Riemann Harten-Lax-Van Leer (HLL)	17
2.1.2 Il solutore approssimato di Riemann HLLC	18
2.2 Test Non Reattivo e Reattivo	20
3 Simulazioni Numeriche	23
3.1 Test di Ossi-Combustione CH ₄ /O ₂ a 150 bar	23
3.1.1 Errore delle Proprietà di Miscela	28
3.2 Test di Ossi-Combustione CH ₄ /O ₂ a 1.5 bar	28
4 Conclusioni	35
Referenze	37

Sommario

I cicli turbogas a CO₂ supercritica (che operano ad elevata pressione, circa 300 bar) possono rappresentare un'ottima soluzione al problema della sostenibilità delle fonti di energia rinnovabile. Infatti, tali sistemi, nella loro configurazione semi-chiusa, in cui l'ossi-combustione di gas naturale (o idrogeno, od altre miscele idrogenate) è la fonte di calore interna al ciclo, sembrano avere le caratteristiche di "load-flexibility" necessarie per stabilizzare la rete elettrica dalle inevitabili ed improvvise fluttuazioni di potenza dovute alle rinnovabili. Inoltre, nella loro configurazione chiusa, in cui il calore proviene dall'esterno tramite scambiatori, bene si prestano per aumentare l'efficienza di altri cicli (combinati).

Nella precedente annualità è stato affrontato il problema della modellazione dei fluidi ad alta pressione in termini delle loro proprietà termodinamiche e di trasporto. In tale ambito è stata sviluppata ed implementata una tecnica basata sulla tabulazione delle proprietà delle singole specie e sull'uso di leggi di mescolamento. Tale tecnica è stata però validata con successo solo per miscele binarie. Sulla base di questo risultato e per ridurre il tempo di sviluppo necessario per arrivare alla simulazione di casi applicativi, è stato deciso di mettere da parte, almeno per il momento, la strada della tabulazione (tale strategia è molto efficace per ridurre l'onere computazionale) e di ricorrere all'uso di leggi di gas reale semplificate. In particolare, è stato adottato il modello di Peng-Robinson che rappresenta un buon compromesso tra accuratezza ed efficienza di calcolo. Al tempo stesso abbiamo anche implementato nel codice HeaRT il modello di gas reale più accurato, il GERG-2008. Tale modello è però così pesante dal punto di vista computazionale da rendere impossibili le simulazioni fluidodinamiche: il tempo per la soluzione è estremamente lungo. Averlo implementato è comunque molto importante perché consente di valutare l'errore commesso nelle proprietà termodinamiche e di trasporto per un singolo campo fluidodinamico. Questo tipo di analisi su miscele risulta assolutamente originale nella letteratura della fluidodinamica computazionale dei gas reali.

Inoltre, sempre nella precedente annualità, è stata anche effettuata una simulazione di tipo Large Eddy relativa al mescolamento di metano ed ossigeno a 150 bar, che ha evidenziato alcune lacune negli schemi numerici per la simulazione di discontinuità di contatto ad alta pressione. Per risolvere tali problemi è stato implementato (in collaborazione con l'Università di Roma "Sapienza") nel codice HeaRT lo schema HLLC/HLLE per il termine convettivo degli scalari. La simulazione di un getto di azoto supercritico, inizialmente prevista, è stata sostituita con simulazioni relative al mescolamento di getti metano/ossigeno ("mixing layer"), più adatte alla validazione del nuovo schema implementato perché presentano una forte discontinuità di contatto e sono computazionalmente meno onerose, e di una fiamma diffusiva n-eptano/aria a 40 bar di cui stiamo pianificando una simulazione numerica diretta.

Per dimostrare le potenzialità del simulatore di alta pressione del codice HeaRT, è stata infine condotta una simulazione relativa alla combustione di metano e ossigeno a 150 bar. Le simulazioni effettuate hanno mostrato che l'innalzamento della pressione, e le conseguenti più alte quantità di moto in gioco, portano ad una intensificazione dei gradienti spaziali delle grandezze in gioco. In questo lavoro, i forti gradienti riscontrati sono stati controllati ricorrendo allo schema AUSM per il termine convettivo della quantità di moto, al posto dello schema al secondo ordine centrato generalmente adottato nel codice HeaRT.

Per quanto riguarda i prossimi sviluppi, le simulazioni effettuate hanno evidenziato la necessità di ottimizzare le routine di gas reale implementate nel codice HeaRT, per ridurre l'onere computazionale, ed anche la necessità di implementare uno schema ibrido che introduca uno schema più diffusivo solo nelle zone con elevati gradienti, dove uno schema centrato inevitabilmente tende ad oscillare.

1 Introduzione

La Fig. 1.1 mostra la configurazione di un tipico diagramma di fase sul piano pressione-temperatura. Mentre la separazione tra le fasi solido e liquido é infinita, la curva di coesistenza tra le fasi liquido e vapore termina in un punto detto critico: questo indica che le due fasi liquido e vapore sono in realtà due estremi di una stessa fase continua.

I fluidi supercritici sono quei fluidi che si trovano ad una pressione e temperatura superiori ai rispettivi valori critici (vedi Fig. 1.1). In tale stato, un fluido é indistinguibile tra l'essere un gas o un liquido nel senso che risulta un gas con le proprietà di un liquido.

A titolo di esempio, vediamo cosa succede all'ossigeno (tipicamente conservato criogenico) a secondo delle condizioni di iniezione. L'ossigeno ha una pressione critica di 50.43 bar ed una temperatura critica di 154.58 K (vedi Fig. 1.2). Quando é iniettato ad una pressione inferiore a quella critica e a temperature inferiori a quella di ebollizione a quella data pressione, l'ossigeno é liquido e poi vaporizza se riscaldato fino alla temperatura di ebollizione. Quando é iniettato ad una pressione superiore a quella critica e a temperature inferiori a quella critica, l'ossigeno si trova in uno stato di liquido comprimibile, con proprietà meccaniche leggermente diverse da quelle in condizioni di pressione subcritiche. Per passare dallo stato liquido a quello gassoso, il fluido richiede una quantità di energia analoga al calore di vaporizzazione delle pressioni subcritiche: questa energia non é però discreta, nel senso che fissata la pressione, la transizione avviene in modo continuo e graduale man mano che il liquido comprimibile viene riscaldato da temperature subcritiche ($T < T_c$) a temperature supercritiche. L'interfaccia netta tra liquido e gas a pressioni sub-critiche rappresentata dalla linea di ebollizione é sostituita da una trasformazione continua e graduale attraverso una linea detta di pseudo-ebollizione (tratteggiata in Fig. 1.2) [1]. Questa linea é caratterizzata da un aumento repentino ma continuo del calore specifico a pressione costante, che mima il comportamento discreto del calore latente di vaporizzazione. Recentemente, questa linea ha riscosso un nuovo interesse in termodinamica [2, 3] ed é stata proposta come limite per una transizione di fase, all'interno del regime super-critico, con il nome di "Widom line". Questa transizione é stata chiamata trans-critica negli anni '90: in questa fase, la tensione superficiale tra le due fasi é nulla, e questo spiega perché sperimentalmente si osserva un comportamento piú simile ad un gas che ad un liquido.

Concludiamo questa parte introduttiva sui gas reali, considerando alcuni aspetti legati alla loro simulazione numerica di tipo fluidodinamico.

Dal punto di vista della simulazione con modelli mono- o multi-fase, si osserva che se la pressione di iniezione é sub-critica, $p_{inj} < p_c$, il fluido deve essere trattato come multi-fase se la temperatura di iniezione é inferiore a quella di ebollizione alla pressione di iniezione, $T_{inj} < T_b(p_{inj})$, mentre può essere trattato come singola fase continua se la pressione di iniezione é super-critica (iniezione trans-critica).

Dal punto di vista dell'approccio, si osserva infine che la simulazione fluidodinamica di gas reali é logicamente diversa da quella dei gas ideali. Questo perché le forze intermolecolari nei fluidi reali sono cosí importanti da modificare le caratteristiche di una miscela, ed i loro effetti dipendono fortemente dalla composizione e dalla concentrazione. Di conseguenza, mentre le proprietà termodinamiche e di trasporto dei gas ideali sono ottenute per mezzo di leggi di mescolamento che usano i dati delle singole specie trasportate, per i gas reali le stesse grandezze sono ottenute per mezzo di modelli analitici derivati dalla specifica equazione di stato semplificata assunta per il fluido imperfetto in esame [4, 5, 6, 7].

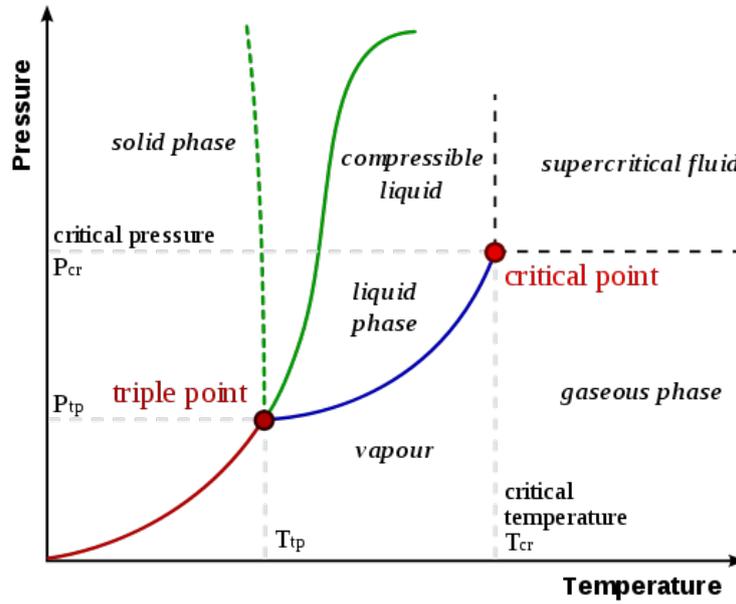


Figura 1.1: Tipico diagramma di fase, nel piano pressione-temperatura.

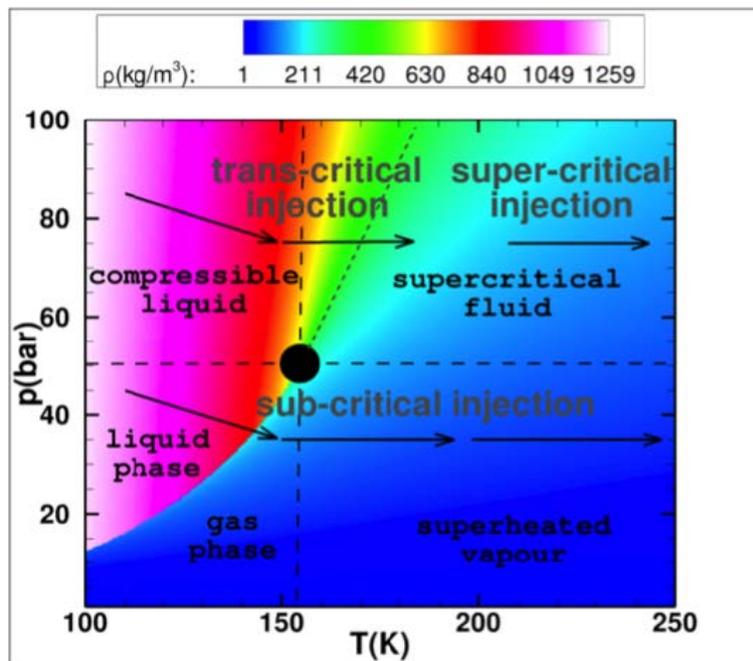


Figura 1.2: Diagramma di fase relativo all'Ossigeno sul piano pressione - temperatura. La mappa a colori rappresenta la densità calcolata con l'equazione di stato di Peng-Robinson.

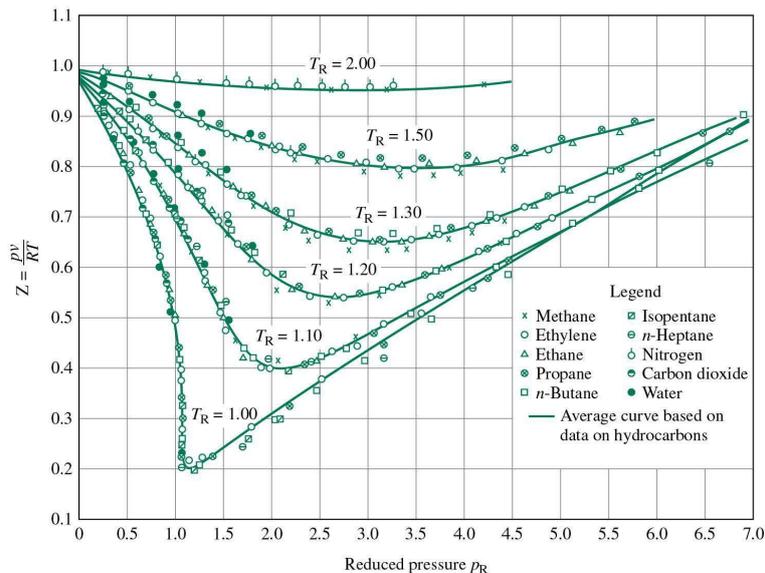


Figura 1.3: Mappe generalizzate di comprimibilità.

1.1 Equazioni di Stato Implementate

Le grandezze che definiscono il punto critico, pressione, temperatura e volume critici, sono stati usati da van der Waals nel 1873 per introdurre il concetto di fattore di comprimibilità, Z , che ci dice quanto un gas si allontana dal comportamento ideale:

$$Z = \frac{pV}{R_u T} = f_p(T, p) = f_V(T, V). \quad (1.1)$$

Adimensionalizzando la temperatura e la pressione per le rispettive grandezze critiche, tutti i fluidi mostrano un comportamento universale del fattore Z . Questo è noto come Principio degli Stati Corrispondenti (CSP) ed implica che sulla base di dati sperimentali di soli pochi fluidi è possibile derivare delle mappe generalizzate di comprimibilità per stimare il comportamento di qualsiasi fluido (vedi Fig. 1.3). Questo principio risulta accurato (5%) per la maggior parte dei fluidi comuni se le condizioni sono lontane dal punto critico o dalla curva di saturazione. Le limitazioni del CSP sono dovute al fatto che tale principio considera solo due parametri, la pressione e la temperatura critica. Per poter descrivere il comportamento di fluidi più irregolari e sostanze polari come l'acqua, e per descrivere meglio il comportamento nell'intorno del punto critico, sono necessari altri parametri di adimensionalizzazione. Il più utilizzato è il fattore acentrico, ω , introdotto da Pitzer nel 1955 [8], che misura la non sfericità delle molecole.

Le equazioni di stato sono una rappresentazione matematica delle mappe generalizzate di comprimibilità. Tra le varie equazioni di stato, quelle che rappresentano un compromesso tra accuratezza e costo computazionale, e che sono quindi più adatte alla fluidodinamica computazionale, sono le equazioni di stato "cubiche". Infatti, con tali equazioni il volume può essere calcolato analiticamente, date temperatura e pressione. Data la complessità nel risolvere equazioni di quarto grado e data la necessità di avere termini cubici nel volume per descrivere sia la fase gas che liquida [9], le equazioni di stato cubiche rappresentano un buon compromesso per calcoli ingegneristici.

Nella precedente annualità [10] è stato affrontato il problema della modellazione dei fluidi ad alta pressione in termini delle loro proprietà termodinamiche e di trasporto. In tale ambito è stata sviluppata ed implementata una tecnica basata sulla tabulazione delle proprietà delle singole specie e sull'uso di leggi di mescolamento. Tale tecnica è stata però validata con successo solo per miscele binarie. Già per miscele a tre componenti gli errori non sono trascurabili. A titolo di esempio, in Fig. 1.4 si riportano gli errori relativi ad una miscela binaria ed in Fig. 1.5 quelli relativi ad una ternaria (gli errori sono calcolati rispetto al modello più accurato esistente, il GERG-2008).

T (K)	% ERROR											STATES	
	rho	Z	es	hs	Cp	Cv	Cp/Cv	a	mi	k	CH4	O2	
	P/(ZrT)	X/VV Pv	Y	Y	Y	Y	Ygamma	Y	Y	X	Critical Point	Liquid	
											Meta-Stable	Gaseous	
100	0.2611337	0.2598124	210.80974	29.325733	0.0674338	0.4354483	0.5007658	1.0034543	9.5635164	1.6721196			
105	0.302382	0.3006242	184.05114	22.35739	0.020083	0.4353407	0.4542737	1.034668	9.2626522	1.3751891			
110	0.3412354	0.339655	64.009563	18.058353	0.0329958	0.4419046	0.4075542	1.0659296	9.0185435	1.0968822			
115	0.3787941	0.3767422	38.688188	15.134869	0.0890529	0.4523604	0.3619196	1.0982636	8.7920894	0.8194408			
120	0.4136839	0.4112793	27.676505	13.013466	0.1468947	0.464584	0.316669	1.1305843	8.553012	0.5651683			
125	0.4463878	0.4437876	21.500645	11.400204	0.2033366	0.4776484	0.2731918	1.1635822	8.2856052	0.3259472			
130	0.4764833	0.4735456	17.554209	10.129793	0.2583045	0.490415	0.2309051	1.1959267	7.9754545	0.1481402			
135	0.5032138	0.5000298	14.802231	9.1015747	0.3099031	0.5018491	0.1913085	1.2279381	7.6192922	0.0365726			
140	0.5282207	0.522834	12.773496	8.2505187	0.3562741	0.5124073	0.1553167	1.2581893	7.2163047	0.2133722			
145	0.5459486	0.542237	11.214876	7.5345871	0.3962202	0.521185	0.1241285	1.286036	6.7699111	0.3832539			
150	0.5612962	0.5575723	9.9795868	6.9230798	0.4281325	0.5280804	0.0993676	1.3087732	6.287307	0.5488221			
155	0.0623501	0.063066	8.9658111	6.397649	0.449252	0.5313943	0.0819769	1.3412976	5.7789599	0.7022453		154.58 K	
160	0.0198661	0.0192781	8.009481	5.9581454	0.4567555	0.5201079	0.063172	1.5465914	5.2573032	0.736612			
165	0.0970131	0.0963084	7.1958315	5.556357	0.4468353	0.5079832	0.0591281	1.7538369	4.7354995	0.771445			
170	0.1684429	0.1674625	6.4958929	5.1850954	0.4206375	0.4944295	0.0735061	1.9573327	4.2279856	0.8116164			
175	0.2333528	0.2322421	5.8882906	4.841868	0.3705798	0.47983	0.1085346	2.1499533	3.7525302	0.8673791			
180	0.2916223	0.290215	5.3586245	4.524114	0.2963747	0.4638232	0.1667934	2.325741	3.318553	0.9416132			
185	0.3436191	0.34173	4.8977501	4.2310935	0.1957653	0.4461102	0.2486781	2.4749135	2.9315691	1.0371989			
190	0.3892452	0.3870957	4.4962163	3.9622341	0.0702278	0.4263284	0.3540879	2.5921264	2.5987885	1.1664732		190.40 K	
195	0.4300901	0.4276435	4.0839716	3.7383435	0.0776265	0.3906209	0.4666798	2.8024982	2.3238615	1.1400842			
200	0.4676682	0.4648849	3.7186174	3.5316849	0.2433761	0.353915	0.5953894	2.98836	2.1069348	1.1098004			
205	0.5040653	0.5009656	3.3999524	3.3416018	0.4176633	0.3174352	0.7329182	3.1376001	1.9457402	1.0823791			
210	0.5413529	0.5378088	3.1247722	3.1681804	0.5903638	0.2826556	0.8700192	3.249039	1.8351121	1.0524018			
215	0.5818395	0.5776823	2.8872289	3.0127059	0.7481803	0.2491966	0.9946234	3.3244804	1.7681321	1.0168864			
220	0.6270967	0.6225863	2.6813711	2.8726669	0.8787851	0.2190931	1.0952995	3.370185	1.7366838	0.9723878			
225	0.6789564	0.6737768	2.5043976	2.7477561	0.9693247	0.1928401	1.1603562	3.3904528	1.7329134	0.9188385			
230	0.3706202	0.368669	2.351304	2.6364541	2.5132365	0.1718144	2.6800033	3.3917063	1.7488891	0.8583812			
235	0.2858359	0.2844388	2.2171327	2.5361609	2.8123104	0.155115	2.9630399	3.3802068	1.777231	0.7931709			
240	0.2265119	0.2253971	2.0970236	2.4438516	3.0397961	0.1432938	3.1786328	3.3622005	1.8120835	0.7258395			
245	0.189982	0.1891501	1.9886686	2.3579024	3.186375	0.137107	3.3185886	3.3400699	1.8487193	0.6616487			
250	0.1733944	0.1725134	1.8892535	2.2770207	3.2618031	0.1347837	3.3922178	3.3158997	1.8835918	0.6044722			
255	0.1729049	0.1720231	1.7971878	2.1996617	3.2717805	0.1354716	3.4032265	3.2900961	1.9140052	0.5581637			
260	0.1853349	0.184305	1.7116221	2.1248652	3.2219335	0.1402386	3.3573438	3.2626488	1.9389075	0.5252264			
265	0.2069898	0.2058719	1.6311368	2.0522577	3.1261858	0.1457193	3.2676351	3.2327742	1.9572341	0.5078391			
270	0.2349195	0.2337894	1.5560199	1.9816874	2.9942803	0.153824	3.1429155	3.1990698	1.9691917	0.5074973			
275	0.2669257	0.2656569	1.4855056	1.9130585	2.8305426	0.162079	2.9874995	3.1605068	1.9760388	0.5250262			
280	0.3007112	0.2990545	1.4200403	1.8463085	2.6526561	0.1699122	2.8183738	3.1158349	1.9765157	0.5625617			
285	0.3343776	0.3325967	1.3592241	1.7817207	2.4660031	0.1785618	2.63992	3.0642429	1.9736842	0.6238119			
290	0.3669652	0.3650508	1.3031533	1.7198927	2.2768958	0.1866201	2.4588305	3.0052389	1.9673974	0.7204961			
295	0.3977856	0.3957412	1.2520436	1.6605499	2.0920763	0.1930947	2.2812307	2.9395657	1.9581775	0.8981078			
300	0.426396	0.4240126	1.2057168	1.6042935	1.9128033	0.199684	2.1082665	2.8673931	1.9476131	1.1724374			
305	0.4524493	0.4496336	1.1637697	1.5509903	1.7445199	0.2047908	1.9454246	2.7893778	1.9359367	1.0679063			
310	0.4753336	0.4725792	1.1263919	1.5006328	1.5835354	0.2095405	1.7888556	2.7064755	1.714111	0.5584508			
315	0.495963	0.4929213	1.0925941	1.4530508	1.4429452	0.2122612	1.6519759	2.6190918	1.7021589	0.5277409			
320	0.5140136	0.5106244	1.0627601	1.4083749	1.3080641	0.2151872	1.5195904	2.5282653	1.6902902	0.4969391			
325	0.5290858	0.5256475	1.0359526	1.3665612	1.1974414	0.2167909	1.4108374	2.4350969	1.6793979	0.4657791			
330	0.5426218	0.5385458	1.0124615	1.3270014	1.0857745	0.2178527	1.3004684	2.3400812	1.6692736	0.4344553			
335	0.553352	0.5501442	0.9917311	1.2899725	0.978675	0.2189004	1.1949422	2.2441252	1.660072	0.4028697			
340	0.562621	0.5590999	0.9731382	1.2552096	0.8974021	0.2187455	1.1139802	2.1474869	1.6512026	0.3713884			
345	0.5700875	0.5665266	0.9567933	1.2223347	0.8196111	0.2195797	1.0365046	2.0508613	1.6434902	0.339711			
350	0.5768828	0.5726459	0.9418689	1.1909005	0.7578167	0.2195315	0.9743755	1.9541413	1.6359539	0.3075391			
355	0.5819179	0.5774677	0.9288347	1.1613003	0.6808045	0.2186146	0.8973345	1.8583904	1.6294129	0.275317			
360	0.585872	0.5822655	0.9172724	1.1331066	0.6296205	0.2178673	0.8460673	1.7638959	1.6228541	0.2431525			
365	0.5889696	0.5852132	0.9067561	1.1066464	0.5864899	0.2173501	0.8022364	1.6706222	1.6174314	0.2108981			
370	0.5915119	0.587573	0.8971555	1.0809681	0.5342474	0.2163064	0.7494974	1.5787673	1.6114082	0.178577			
375	0.5933506	0.5893467	0.8885995	1.0567843	0.4914351	0.215712	0.7060001	1.4887142	1.6062798	0.1459998			
380	0.5943605	0.5902542	0.8807236	1.0334947	0.4684427	0.2153732	0.6819646	1.4004214	1.6013716	0.1134241			
385	0.595169	0.5905846	0.8734119	1.0109381	0.4272957	0.2142988	0.6399522	1.3139065	1.5963718	0.0803934			
390	0.5951387	0.5909972	0.8664535	0.9892175	0.3920723	0.2135836	0.6040742	1.2292417	1.591685	0.0469672			
395	0.595187	0.5906441	0.8599631	0.9683321	0.3866386	0.2122511	0.597893	1.1464898	1.5869815	0.0131747			
400	0.5949798	0.5905601	0.8537008	0.94784	0.3542956	0.2119817	0.5651048	1.0656899	1.5819456	0.0209033			
405	0.5936711	0.5897056	0.8477412	0.9281549	0.3229998	0.210396	0.5328705	0.9870352	1.5769628	0.052705			
410	0.5930333	0.5889273	0.842132	0.9090758	0.3164339	0.2095673	0.5254001	0.9103865	1.5724143	0.0899107			

Figura 1.4: Errore percentuale delle leggi di mescolamento sviluppate precedentemente [10], rispetto al modello “esatto” GERG-2008, per diverse grandezze relative alla miscela CH₄/O₂ (0.5/0.5 in frazione molare) a 300 bar.

T (K)	% ERROR										STATES		
	rho	Z	es	hs	Cp	Cv	Cp/Cv	a	mi	k	CH4	O2	CO2
	P/(ZRgT)	X/Y/Pv	Y	Y	Y	Y	Ygamma	Y	Y	X	Critical Point	Liquid	Meta-Stabile
											Gaseous		
100													
105													
110													
115													
120													
125													
130													
135													
140													
145													
150													
155													
160													
165													
170													
175													
180													
185	0,3094672	0,3108496	4,4436264	3,8453956	6,2349736	9,9436993	3,3732727	6,6434476	39,992114	3,4129547			
190	1,0194147	1,0306255	3,1159318	2,8302506	6,0683496	9,4138448	3,0575528	7,1917568	44,668404	3,9882424	190,40 K		
195	1,6262242	1,6537977	2,1225887	2,0181008	5,8744516	8,9837943	2,8530813	7,7075839	48,818071	4,5452655			
200	2,1913311	2,2409698	1,3698955	1,3547785	5,6372653	8,6206781	2,7469159	8,2134226	52,388768	5,0944922			
205	2,7167891	2,7933523	0,7909816	0,8098669	5,3443313	8,2990493	2,7282582	8,720734	55,324362	5,6335636			
210	3,198282	3,3045366	0,3438089	0,3630504	4,987976	7,9992912	2,788354	9,238166	57,567326	6,1597229			
215	3,6305289	3,7676792	0	0	4,5624692	7,7069077	2,9195341	9,7722498	59,05586	6,669337			
220	4,0072027	4,1747423	0,2596426	0,2906646	4,0662284	7,4106506	3,1137222	10,326844	59,726956	7,1582829			
225	4,3222889	4,5177743	0,4500976	0,5157891	3,499645	7,1024437	3,3639472	10,90394	59,513912	7,6232803			
230	4,5692563	4,789482	0,5818719	0,682919	2,8648757	6,7760369	3,6629664	11,503796	58,346478	8,0604764			
235	4,7947727	5,0387244	0,6551301	0,7959273	2,2152285	6,4675376	3,9942797	12,156394	57,247186	8,5308129			
240	4,9914395	5,2542403	0,681607	0,8614651	1,5537942	6,1733159	4,3507574	12,858434	56,209718	9,035307			
245	5,1527021	5,4331145	0,6686192	0,8873064	0,8852021	5,8906232	4,7270321	13,604438	55,228211	9,5718262			
250	5,2720778	5,5658473	0,6245612	0,8768314	0,215101	5,6176584	5,1153537	14,388309	54,297561	10,140732			
255	5,34428	5,646447	0,5557128	0,8360358	0,452326	5,353271	5,5102486	15,201776	53,411297	10,737109			
260	5,363653	5,6681907	0,4664574	0,7676135	1,1082205	5,0970415	5,9042147	16,034992	52,564578	11,358841			
265	5,3260278	5,6261781	0,3614623	0,6760039	1,7446305	4,8492794	6,2892486	16,875862	51,752227	12,00227			
270	5,2267074	5,5154557	0,2452949	0,5650047	2,3535791	4,6107342	6,6572509	17,709854	50,968095	12,661433			
275	5,0624836	5,332884	0,1222447	0,437127	2,9230099	4,3826439	6,9989719	18,520255	50,206483	13,329556			
280	4,8304388	5,0760415	0,0047697	0,2966812	3,441324	4,1665052	7,3035233	19,288677	49,460945	14,001018			
285	4,5288421	4,7442302	0,1309508	0,1464685	3,8940184	3,9650852	7,5595583	19,994089	48,72609	14,663526			
290	4,1571168	4,3379965	0,2529145	0,0093902	4,2663487	3,7824883	7,7554872	20,614325	47,993219	15,307378			
295	3,7158044	3,8597454	0,3670174	0,1669477	4,5356495	3,6251836	7,8755902	21,1263	47,2559	15,921517			
300	3,2076195	3,3144164	0,4692915	0,3225162	4,6786504	3,4985471	7,9010751	21,508932	46,503675	16,491467			
305	9,4630478	10,452512	0,5493229	0,4701602	4,6709928	3,3994182	7,804972	21,721683	45,724819	16,989064			
310	8,8907959	9,7588291	0,5860394	0,6007316	4,4958365	3,3158756	7,5609451	21,677027	44,907737	17,342312			304 K
315	8,2471646	8,9889149	0,5976999	0,7124107	4,1469733	3,2373604	7,15297	21,442077	44,037376	17,641719			
320	7,5411697	8,1568955	0,5815088	0,8012464	3,6197699	3,1651546	6,5766698	21,002066	43,100447	17,84547			
325	6,7838339	7,2780014	0,5345735	0,8637609	2,9047211	3,1138029	5,836618	20,349023	42,084405	17,944845			
330	5,9881601	6,3700879	0,4551335	0,8960811	1,9911444	3,097247	4,9352847	19,487189	40,978828	17,93476			
335	5,1693694	5,4516307	0,3417899	0,8957017	0,8778868	3,1172895	3,8742018	18,43332	39,174538	17,813887			
340	4,3438444	4,5415615	0,1938317	0,8601388	0,4189276	3,1625853	2,8616524	17,21394	38,465057	17,583112			
345	3,5274299	3,6568218	0,01217	0,7885776	1,8531087	3,2185613	1,3229479	15,863962	37,049821	17,246275			
350	2,7356514	2,8129237	0,2008134	0,6813948	3,3736167	3,2751745	0,0954746	14,422809	35,53343	16,810587			
355	10,168419	9,2294441	0,4404221	0,5419202	1,8716899	3,3275711	5,032283	12,935835	33,928107	16,288888			
360	10,519136	9,5175566	0,7014174	0,3739672	0,6385298	3,3749057	2,6468833	11,447775	32,252313	15,696722			
365	10,158125	9,127384	0,9769804	0,1829849	2,9761673	3,4169033	0,4258689	9,9662176	30,528336	15,05255			
370	10,88946	9,820069	1,2606223	0,0248839	5,120146	3,452719	1,611709	8,6108814	28,782462	14,375373			
375	10,922181	9,8462283	1,5463635	0,2444516	6,9817526	3,4810685	3,3831598	7,3118685	27,038477	13,683755			
380	10,865324	9,8000184	1,8289936	0,4699795	8,5637795	3,4994036	4,892975	6,1130467	25,31956	12,99437			
385	10,731727	9,6912494	2,103667	0,6971074	9,868078	3,5056036	6,1473797	5,0223198	23,644363	12,322604			
390	10,533348	9,5291233	2,3675327	0,9215234	10,90325	3,4974175	7,1560708	4,0432906	22,027787	11,682682			
395	10,282863	9,3238213	2,6176895	1,1402601	11,678056	3,4739703	7,9282811	3,1755417	20,471921	10,926276			
400	9,9923923	9,0841542	2,8517626	1,3506767	12,217053	3,4350171	8,4905945	2,4150966	19,007856	10,411844			
405	9,6727867	8,8192721	3,0691605	1,5505128	12,551639	3,3814608	8,8703057	1,7553987	17,629403	10,025986			
410	9,3342288	8,537033	3,2684874	1,7385336	12,684279	3,3148974	9,0686881	1,1888152	16,339546	10,198307			
415	8,985186	8,2439507	3,4504199	1,9135696	12,664258	3,2374108	9,1312669	0,7056942	15,138338	9,408611			
420	8,6326892	7,9463191	3,6144564	2,0753472	12,510886	3,1513868	9,0739621	0,2967888	14,024938	8,6556325			
425	8,2823608	7,6483858	3,7618749	2,2233679	12,262801	3,0590595	8,9308703	0,0473571	12,99674	7,938698			
430	7,9362367	7,3540008	3,8931221	2,3583766	11,93626	2,9623598	8,7151557	0,3354543	12,04981	7,2547892			
435	7,6033348	7,0657837	4,0093405	2,4807059	11,583683	2,8632198	8,4586103	0,5754342	11,178959	6,5966238			
440	7,2801357	6,7856402	4,114836	2,5908988	11,155621	2,7831702	8,1673982	0,7748487	10,380169	5,9510522			
445	6,9695578	6,5149703	4,2009564	2,6901334	10,72791	2,6633346	7,8551581	0,9393983	9,6467785	5,2832982			
450	6,6722262	6,2544352	4,2788546	2,7786728	10,296754	2,5847208	7,5384182	1,074291	8,9745764	4,2268179			
455	6,388787	6,0046934	4,3468087	2,8576367	9,8588407	2,4680125	7,2133103	1,1844855	8,3575361	3,9646713			
460	6,1193091	5,7659766	4,4035639	2,9276295	9,4339726	2,373843	6,8966184	1,2735335	7,7913137	3,730046			
465	5,8627845	5,5378291	4,4526176	2,9896516	9,0190681	2,2825971	6,5859833	1,3446308	7,2711785	3,5201519			
470	5,6197116	5,3203363	4,4938721	3,044351	8,6122894	2,1945149	6,2799769	1,4007604	6,7933162	3,3322885			
475	5,3894395	5,1132996	4,5280177	3,0924243	8,2247521	2,1097943	5,9883911	1,4441036	6,3539465	3,1638388			
480	5,170758	4,9162416	4,5558998	3,1342861	7,8555616	2,0285284	5,7109917	1,4767003	5,94845	3,0128771			
485	4,963809	4,7286184	4,578258	3,1708149	7,5009755	1,9507125	5,4443555	1,4996617	5,5744888	2,8771265			
490	4,7674533	4,5500202	4,5955613	3,2022221	7,1677239	1,8763889	5,1943785	1,5154532	5,229741	2,7549682			
495	4,5810468	4,3800583	4,6084017	3,2293291	6,8518377	1,8055729	4,9566711	1,5246221	4,910854	2,6450048			
500	4,4044593	4,2181686	4,6171659	3,2523393	6,5518851	1,7378809	4,7315847	1,5279079	4,6152194	2,5456848			

Figura 1.5: Errore percentuale delle leggi di mescolamento sviluppate precedentemente [10], rispetto al modello "esatto" GERG-2008, per diverse grandezze relative alla miscela CH₄/O₂ (0.2/0.8 in frazione molare) diluita in CO₂ con rapporto di equivalenza stechiometrico a 300 bar.

Sulla base di questo risultato e per ridurre il tempo di sviluppo necessario per arrivare alla simulazione di casi applicativi, é stato deciso di mettere da parte, almeno per il momento, la strada della tabulazione (tale strategia é molto efficace per ridurre l'onere computazionale) e di ricorrere all'uso di leggi di gas reale semplificate. In particolare, é stato adottato il modello di Peng-Robinson [11] che rappresenta un buon compromesso tra accuratezza ed efficienza di calcolo. Al tempo stesso abbiamo anche implementato nel codice HeaRT il modello di gas reale piú accurato, il GERG-2008. Tale modello é però cosí pesante dal punto di vista computazionale da rendere impossibili le simulazioni fluidodinamiche: il tempo per la soluzione é estremamente lungo. Averlo implementato é comunque molto importante perché consente di valutare l'errore commesso nelle proprietà termodinamiche e di trasporto per un singolo campo fluidodinamico.

1.1.1 Il Modello "Esatto": GERG-2008

L'equazione di stato GERG-2008 [12] é considerata il riferimento per le proprietà termodinamiche di gas naturale, anche idrogenato, e relative miscele contenenti anche idrocarburi piú pesanti ed anche ricche di azoto o anidride carbonica (questo assume importanza nei processi di ossi-combustione dei cicli a CO₂ super-critica). Si tratta della versione estesa dell'equazione GERG-2004 [13]. L'equazione GERG-2008 é esplicita nell'energia libera di Helmholtz ed é funzione della densità, temperatura e composizione. L'equazione é in grado di modellare 21 componenti del gas naturale (tra cui metano, idrogeno, ossigeno, azoto, monossido di carbonio, anidride carbonica, acqua, etano, propano, n-butano, etc.) per qualsiasi loro composizione, coprendo la fase gas, la fase liquida, la regione super-critica, gli stati di equilibrio liquido-vapore. In particolare, é in grado di rappresentare i piú accurati dati sperimentali di miscele binarie e multi-componenti nella loro fase gassosa e super-critica relativi a densità, velocità del suono, differenze di entalpia, con un errore che rientra nell'incertezza sperimentale.

La superiorità dell'equazione GERG-2008 rispetto alle altre equazioni di stato é stata ampiamente dimostrata [12]: infatti, é oggi divenuta uno standard ISO (ISO 20765-2/3) per il gas naturale. Il modello GERG-2008 é implementato nel software REFPROP sviluppato dal NIST [14]: alcune sue routine FORTRAN sono state opportunamente modificate, ottimizzate ed implementate nel codice di simulazione fluidodinamica HeaRT. Tale modello é però cosí pesante dal punto di vista computazionale da rendere impossibili le simulazioni non stazionarie LES o DNS: il tempo per la soluzione é estremamente lungo. Averlo implementato é comunque molto importante perché consente di valutare l'errore commesso nelle proprietà termodinamiche e di trasporto per un singolo campo fluidodinamico, analisi fino ad ora assente in letteratura.

1.1.2 Il Modello Semplificato: Peng-Robinson

Affinché un'equazione di stato possa descrivere sia il comportamento di un gas che di un liquido, deve essere almeno cubica rispetto alla grandezza volume. Un'equazione di stato per essere di tipo analitico può al massimo essere di quarto grado: in questo modo, date pressione e temperatura, questa equazione può essere risolta analiticamente rispetto al volume, piuttosto che numericamente.

Le equazioni di stato analitiche cubiche sono molto usate perché sono un buon compromesso tra accuratezza e costo computazionale. La forma generale di un'equazione di stato cubica é la seguente:

$$p = \frac{R_u T}{V - b} - \frac{\Theta (V - \eta)}{(V - b)(V^2 - \delta V + \varepsilon)}, \quad (1.2)$$

essendo R_u la costante universale dei gas, T la temperatura, p la pressione, V il volume molare [$m^3 \cdot mol^{-1}$]. Assumendo diverse espressioni per Θ , η , b , δ ed ε , sono state sviluppate varie equazioni di stato [9]: possono essere costanti, anche nulle, o funzioni della temperatura e/o composizione. Molte equazioni hanno $\eta = b$; inoltre, $V > b > 0$ sempre. Si osserva che l'equazione di van der Waals si ottiene assumendo $\Theta = a$, costante, ed imponendo $\delta = \varepsilon = 0$. Si sottolinea che la forma cubica dell'equazione di stato differisce dall'equazione di stato per gas ideale perché considera alcune forze intermolecolari. Il primo termine modella la forza repulsiva tra le molecole; il termine b , in particolare, é proporzionale al volume delle molecole (nel modello di van der Waals b é pari a 4 volte il volume delle molecole, assunte sferiche e rigide). Il secondo termine modella le

forze attrattive a lungo raggio tra le molecole (forze elettrostatiche, forze di polarizzazione o di dispersione di London, ad esempio). La limitazione delle classiche equazioni di stato cubiche é la scarsa accuratezza nell'intorno del punto critico, dove le varie funzioni termodinamiche hanno gradienti molto elevati o sono mal poste. Le simulazioni oggetto del presente lavoro sono comunque lontane dal punto critico.

L'equazione di stato di Peng-Robinson é tra le piú usate in fluidodinamica computazionale. Poiché richiede solo il fattore acentrico ed i valori critici di pressione, temperatura e volume, é di facile implementazione per una varietà di specie chimiche; ha una soddisfacente accuratezza sia per liquidi compressi, che fluidi supercritici e gas ideali. Rispetto alla pure diffusa equazione di stato cubica di Redlich-Kuonng, risulta piú accurata grazie ad una piú complessa dipendenza dalla temperatura.

L'equazione può essere scritta sotto forma di pressione,

$$p = \frac{R_u T}{V - B_m} - \frac{A_m}{V^2 + 2VB_m - B_m^2}, \quad (1.3)$$

o di fattore di comprimibilità,

$$Z = \frac{V}{V - B_m} - \frac{V}{R_u T} \left(\frac{A_m}{V^2 + 2VB_m - B_m^2} \right), \quad (1.4)$$

dove $A_m [J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}]$ e $B_m [m^3 \cdot mol^{-1}]$ sono calcolate dalle proprietà critiche delle singole specie e sfruttando varie leggi di mescolamento per le miscele.

Un'ulteriore ed utile formulazione dell'equazione di stato é quella cubica in Z :

$$Z^3 + \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma = 0, \quad (1.5)$$

con

$$\alpha = B_m \psi - 1 \quad (1.6)$$

$$\beta = \psi \left[\psi \left(\frac{A_m}{p} - 3B_m^2 \right) - 2B_m \right] \quad (1.7)$$

$$\gamma = \psi^2 B_m \left[B_m + \psi \left(B_m^2 - \frac{A_m}{p} \right) \right]. \quad (1.8)$$

avendo definito $\psi = p / (R_u T)$. Con tale formulazione, date temperatura e pressione, é possibile calcolare il fattore di comprimibilità Z e poi la densità del gas,

$$\rho = \frac{p}{ZR_g T} \quad (1.9)$$

con $R_g = R_u / W_{mix}$ costante del gas, essendo $W_{mix} = \left(\sum_{i=1}^{N_s} Y_i / W_i \right)^{-1}$ il peso molecolare della miscela.

Algoritmo per l'Equazione Cubica in Z

L'algoritmo di risoluzione dell'Eqn. 1.5 utilizzato é il seguente [15].

1. Si definiscono due variabili:

$$Q = \frac{\alpha^2 - 3\beta}{9} \quad (1.10)$$

$$R = \frac{2\alpha^3 - 9\alpha\beta + 27\gamma}{54}. \quad (1.11)$$

2. Il segno di $Q^3 - R^2$ determina il numero di radici reali.

- Se $Q^3 - R^2 \geq 0$ la cubica ha tre radici reali:

$$Z_1 = -2\sqrt{Q}\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{\alpha}{3} \quad (1.12)$$

$$Z_2 = -2\sqrt{Q}\cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{\alpha}{3} \quad (1.13)$$

$$Z_3 = -2\sqrt{Q}\cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{\alpha}{3}, \quad (1.14)$$

con $\theta = \arccos(R/Q^{3/2})$. Il fattore di comprimibilità é $Z = \text{MAX}[Z_1, Z_2, Z_3]$.

- Se $Q^3 - R^2 < 0$ la cubica ha una sola radice reale:

$$Z = -\text{SIGN}[R] \left\{ \left[(R^2 - Q^3)^{1/2} + |R| \right]^{1/3} + \frac{Q}{\left[(R^2 - Q^3)^{1/2} + |R| \right]^{1/3}} \right\} - \frac{\alpha}{3}. \quad (1.15)$$

Fluido a Singola Specie

Per un fluido mono-specie, i parametri presenti nell'equazione di stato di Peng-Robinson sono modellati con le seguenti espressioni:

$$A_m = 0.457236 \frac{(R_u T_c)^2}{p_c} \alpha(T_r) \quad (1.16)$$

$$B_m = 0.077796 \frac{R_u T_c}{p_c}. \quad (1.17)$$

In queste espressioni, T_c e p_c sono la temperatura e la pressione critica del fluido in esame, $\alpha(T_r)$ é un fattore che dipende dalla temperatura ridotta, $T_r = T/T_c$, modellato come [16, 17]

$$\alpha(T_r) = \left[1 + f(\omega) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad (1.18)$$

dove la funzione $f(\omega)$ dipende dal fattore acentrico del fluido [18, 19]:

$$\text{if } \omega \leq 0.49 : f(\omega) = 0.374640 + 1.54226\omega - 0.269920\omega^2 \quad (1.19)$$

$$\text{if } \omega > 0.49 : f(\omega) = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3. \quad (1.20)$$

Miscela

Per poter considerare miscele di piú specie chimiche nelle equazioni di stato cubiche, tipicamente si ricorre al Principio degli Stati Corrispondenti (CSP), esteso ad una pseudo-specie che rappresenta l'intera miscela caratterizzata da proprietà pseudo-critiche opportunamente definite attraverso leggi di mescolamento.

Le leggi di mescolamento adottate sono basate sulla seguente forma [20, 21],

$$Q_m = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} X_i X_j Q_{ij}, \quad (1.21)$$

dove il valore della pseudo-proprietá per la coppia di specie (i, j) é generalmente calcolato con medie di vario tipo: aritmetiche, $Q_{ij} = 0.5(Q_{ij} + Q_{ij})(1 - k_{ij})$, dove k_{ij} é un parametro di interazione binaria per tener conto di effetti intermolecolari non lineari (per esempio, interazioni elettrostatiche o dipoli molecolari); geometriche, $Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii}Q_{jj}}$; od anche medie piú complesse, per esempio di tipo armonico. Si sottolinea che non tutte le proprietà richiedono il parametro di interazione binaria.

Species	T_c [K]	P_c [bar]	$V_c \cdot 10^{-5}$ [m ³ /mol]	ω [-]	Source
CH ₄	190.60	46.1000	9.860	0.1100	[14]
CO	134.45	34.9875	9.009	0.0510	[14]
CO ₂	304.18	73.8000	9.434	0.2250	[14]
H ₂	33.180	13.0000	6.640	-0.2140	[14]
H	182.60	251.900	1.630	0.3290	[?]
H ₂ O	647.00	220.640	5.586	0.3443	[14]
N ₂	126.19	33.9780	8.944	0.0390	[14]
O	100.70	57.6000	3.930	0.3290	[24] as OH
O ₂	154.58	50.4300	7.353	0.0222	[14]
OH	100.70	57.6000	3.930	0.3290	[?]

Tabella 1.1: Dati critici e fattore acentrico di alcune specie coinvolte in combustione.

In questo lavoro, i parametri dell'equazione di stato di Peng-Robinson nel caso di miscele sono calcolati nel seguente modo,

$$A_m = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} X_i X_j A_{ij} \quad (1.22)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{N_s} X_i B_i \quad (1.23)$$

dove le pseudo proprietà binarie A_{ij} sono così stimate:

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}, \quad (1.24)$$

essendo k_{ij} un parametro di interazione binaria. Questi parametri, empiricamente determinati sulla base di scarsi dati sperimentali, sono tabulati [22], o, nel caso in cui non lo fossero, sono assunti nulli o stimati attraverso formule empiriche, ad esempio [23],

$$1 - k_{ij} = \left[\frac{2V_{c_i}^{1/6} V_{c_j}^{1/6}}{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}} \right]^3. \quad (1.25)$$

I dati critici necessari per alcune specie sono riportati in Tab. 1.1.

Calcolo delle Proprietà della Miscela

Alcune grandezze termodinamiche, come quelle che figurano nelle equazioni di stato (p, T, V) od il calore specifico a pressione costante nel caso ideale C_p^o , sono misurabili. Molte altre grandezze (entalpia, energia interna, entropia, ...), talvolta definite "concettuali", non possono essere misurate direttamente ed in modo assoluto; se ne possono apprezzare solo le variazioni ricorrendo ad esperimenti e relazioni termodinamiche tra grandezze misurabili: sono funzioni di stato, che non dipendono dallo stato iniziale e finale della trasformazione.

Il modo più conveniente per valutare le variazioni delle proprietà "concettuali" in una trasformazione di un gas reale, consiste nel ricorrere ad percorso artificiale, scelto perché richiede solamente un'equazione di stato che leghi pressione, volume, temperatura, ed il calore specifico a pressione costante. Nel particolare processo adottato il fluido in esame è trasformato da fluido reale (molecole interagenti) alla condizione (p_1, T_1) a fluido ideale (molecole non interagenti) alla stessa condizione (p_1, T_1); poi, il fluido ideale viene portato alla condizione (p_2, T_2); infine, è trasformato nuovamente allo stato reale, ma alla condizione (p_2, T_2). Tale percorso è conveniente perché possiamo valutare in modo semplice la variazione di una funzione di stato da

(p_1, T_1) a (p_2, T_2) nel caso di gas ideale: infatti, non dipende dalla pressione ed occorre solo valutare il C_p^o alle due temperature T_1 e T_2 . La variazione relativa alla trasformazione da fluido reale a ideale, e viceversa, ad una data condizione (p, T) , é invece calcolata ricorrendo alle "departure functions". La "departure function" per una generica proprietá concettuale F , é definita come $F^d = F^{ig}(p, T) - F(p, T)$, essendo F^{ig} la proprietá in condizioni di fluido ideale. Le "departure functions" possono essere calcolate una volta definita l'equazione di stato. Ad esempio, per l'entalpia:

$$\begin{aligned}
 H(p_2, T_2) - H(p_1, T_1) &= \left[H(p_2, T_2) - H^{ig}(p_2, T_2) \right] + \\
 &+ \left[H^{ig}(p_2, T_2) - H^{ig}(p_1, T_1) \right] + \\
 &+ \left[H^{ig}(p_1, T_1) - H(p_1, T_1) \right] = \\
 &= \int_{p_2}^0 \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_{T=T_2} dp + \int_{T_1}^{T_2} C_p^o dT + \int_0^{p_1} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_{T=T_1} dp.
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

Per quanto riguarda le proprietá di trasporto, sono state implementate le routine di REFPROP del NIST per il calcolo della viscositá e della conducibilitá termica [14]. Per il coefficiente di diffusione di massa, é stato usato il modello di Hirschfelder e Curtiss [25, 26] con il calcolo dei coefficienti di diffusione binaria mediante teoria cinetica [27, p. 525-528].

2 Discontinuitá e Relativa Soluzione Numerica

L'applicazione del Metodo dei Volumi Finiti, comporta la suddivisione dello spazio in un certo numero N di celle in ciascuna delle quali si assume un unico valore delle variabili conservate (quelle relative al centroide del volume) Tuttavia, tale suddivisione implica un problema che si manifesta tra le faccie adiacenti di due celle contigue: le variabili conservate, infatti, assumono, in generale, un valore diverso a sinistra e a destra della faccia di separazione dei due volumi. Tali discontinuitá potrebbero essere significative, come accade in corrispondenza di discontinuitá di contatto o di fronti di fiamma in fiamme premiscelate. Un problema di questo tipo, connesso alla presenza di questa discontinuitá, é un problema alla Riemann la cui risoluzione risulta necessaria per calcolare il vettore flusso di una variabile trasportata quale quantitá di moto, frazione massica di specie chimiche o energia totale. L'individuazione della soluzione esatta del problema di Riemann é cosa molto complessa e costosa dal punto di vista computazionale, pertanto, si é scelto di ricorrere ad un solutore approssimato del problema di Riemann: il metodo tipo HLLC [28, 29, 30, 31].

2.1 Il Solutore di Riemann Approssimato HLLC

L'applicazione di tale metodo restituisce direttamente le espressioni dei vettori flusso a sinistra ed a destra ad ogni interfaccia di separazione tra due volumi di controllo in cui é stato suddiviso il dominio di calcolo. Si consideri un sistema di equazioni differenziali del tipo:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{U})}{\partial x} = 0. \quad (2.1)$$

Questo può essere riscritto in forma quasi-lineare:

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial x} = 0. \quad (2.2)$$

Il sistema é iperbolico se gli autovalori dello Jacobiano $\partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{U}$ sono reali e i corrispondenti autovettori sono linearmente indipendenti.

Si consideri ora il seguente insieme di condizioni iniziali, consistenti in due stati sinistro e destro, rispettivamente costanti, e che presentano una discontinuitá in corrispondenza dell'origine del riferimento O (2.2):

$$\mathbf{U}(x, 0) = \begin{cases} \mathbf{U}_L, & \text{if } x < 0 \\ \mathbf{U}_R, & \text{if } x > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

Con queste condizioni iniziali il sistema può essere risolto con uno schema conservativo ed esplicito nel tempo:

$$\mathbf{U}_i^{n+1} = \mathbf{U}_i^n + \frac{\Delta t}{\Delta x} [\mathbf{F}_{i+1/2} - \mathbf{F}_{i-1/2}] \quad (2.4)$$

dove $\mathbf{F}_{i+1/2}^{n+1}$ é il flusso sulla faccia contigua alle celle di controllo i ed $i+1$, e \mathbf{U} é il vettore delle variabili conservate (ρ , ρU , ρY_i , ρE nel caso di equazioni di Navier-Stokes). É detto problema di Riemann il problema al valore iniziale costituito dalle equazioni 2.1 e 2.2, che consiste nella rottura di una discontinuitá in corrispondenza dell'origine dell'asse: in particolare la soluzione dipende solo dagli stati sinistro \mathbf{U}_L e destro \mathbf{U}_R e dal rapporto x/t . Nel caso specifico dei volumi finiti un problema di questo tipo, come già detto, si presenta in corrispondenza di ogni superficie di separazione tra due celle contigue: in questo caso, per convenzione,

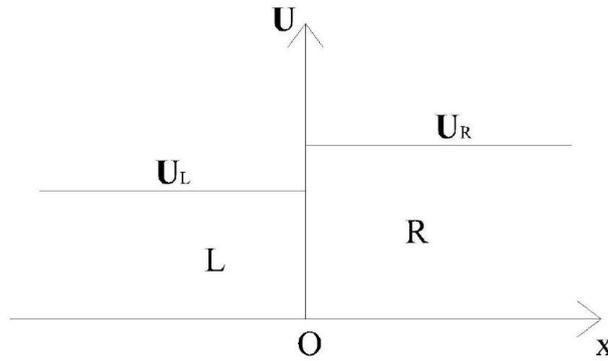


Figura 2.1: Problema di Riemann.

l'elemento in considerazione si trova alla sinistra dell'interfaccia e l'elemento adiacente alla destra, pertanto U_L e U_R (che sono i vettori delle incognite i cui valori sono presi rispettivamente a sinistra ed a destra della superficie di separazione tra le due celle contigue) sono, rispettivamente, il vettore delle variabili conservate valutato nell'elemento in considerazione ed in quello adiacente alla destra (ovviamente, per ogni coppia di celle contigue, si usa un piano orario locale in cui l'asse dei tempi coincide con l'interfaccia tra le due celle e, quindi, l'ascissa $x = 0$ corrisponde all'interfaccia stessa). Secondo il procedimento di Godunov, la valutazione dei flussi numerici nel metodo dei volumi finiti può essere fatta facendo riferimento ai flussi risultanti dalla soluzione del problema di Riemann all'interfaccia tra le celle. Generalmente, dato un sistema di equazioni, la soluzione esatta del problema di Riemann non è esprimibile in forma semplice, e può essere approssimata solo attraverso un procedimento iterativo fino al livello di accuratezza desiderato [31]: questo procedimento iterativo è gravoso dal punto di vista delle risorse computazionali, e per questo motivo in letteratura si fa per lo più riferimento a risolutori approssimati del problema di Riemann, cioè a solutori che, con un numero esiguo di operazioni, forniscono un'approssimazione accettabile della soluzione esatta del problema di Riemann. Qui di seguito verrà fatta una disamina sui solutori approssimati del problema di Riemann del tipo HLL e HLLC.

Consideriamo un volume di controllo $V = [x_L, x_R] \times [0, T]$ come mostrato in Fig. 2.2 ed un tempo T . La forma integrale delle equazioni di conservazione 2.1 nel volume V è:

$$\int_{x_L}^{x_R} \mathbf{U} dx = \int_{x_L}^{x_R} \mathbf{U}(x, 0) dx + \int_0^T \mathbf{F}(U(x_L, t)) dt - \int_0^T \mathbf{F}(U(x_R, t)) dt. \quad (2.5)$$

che diventa

$$\int_{x_L}^{x_R} \mathbf{U} dx = x_R \mathbf{U}_R - x_L \mathbf{U}_L + T(\mathbf{F}_L - \mathbf{F}_R), \quad (2.6)$$

dove $\mathbf{F}_L = \mathbf{F}(U_L)$ e $\mathbf{F}_R = \mathbf{F}(U_R)$. L'equazione 2.6 è chiamata condizione di consistenza. Ora riscriviamo il primo membro della 2.5 in tre integrali,

$$\int_{x_L}^{x_R} \mathbf{U}(x, T) dx = \int_{x_L}^{T S_L} \mathbf{U}(\mathbf{x}, \mathbf{T}) dx + \int_{T S_L}^{T S_R} \mathbf{U}(x, t) dx + \int_{T S_R}^{x_R} \mathbf{U}(x, T) dx \quad (2.7)$$

Valutando il primo ed il terzo termine al secondo membro della 2.7 otteniamo:

$$\int_{x_L}^{x_R} \mathbf{U}(x, T) dx = \int_{T S_L}^{T S_R} \mathbf{U}(x, T) dx + (T S_L - x_L) \mathbf{U}_L + (x_R - T S_R) \mathbf{U}_R. \quad (2.8)$$

Confrontando la 2.6 e la 2.8 otteniamo

$$\int_{T S_L}^{T S_R} \mathbf{U}(x, T) dx = T(S_R \mathbf{U}_R - S_L \mathbf{U}_L + \mathbf{F}_L - \mathbf{F}_R). \quad (2.9)$$

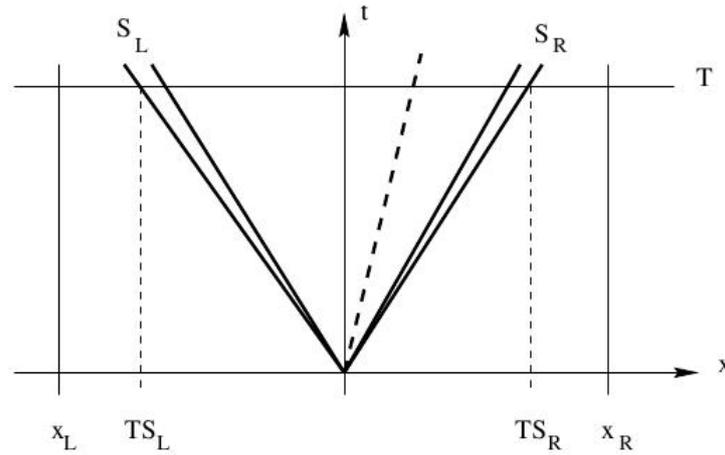


Figura 2.2: Volume di controllo $[x_L, x_R] \times [0, T]$ sul piano $x - t$. $S_L = x_L/T$ e $S_R = x_R/T$ sono i moduli delle velocità più grandi con cui si propagano le informazioni del problema di Riemann.

Dividendo per la lunghezza $T(S_R - S_L)$, che è lo spessore del sistema di onde soluzione del problema di Riemann, otteniamo

$$\frac{1}{T(S_R - S_L)} \int_{TS_L}^{TS_R} \mathbf{U}(x, T) dx = \frac{S_R \mathbf{U}_R - S_L \mathbf{U}_L + \mathbf{F}_L - \mathbf{F}_R}{S_R - S_L} = \mathbf{U}^{hll}. \quad (2.10)$$

Dunque, la media integrale della soluzione esatta del problema di Riemann tra il più lento ed il più veloce segnale al tempo T è una costante, una volta conosciuti i valori di S_L ed S_R . Applicando la forma integrale delle leggi di conservazione alla parte sinistra del dominio, $[x_L, 0] \times [0, T]$ otteniamo:

$$\int_{TS_L}^0 \mathbf{U}(x, T) dx = -TS_L \mathbf{u}_L + T(\mathbf{F}_L - \mathbf{F}_{0L}), \quad (2.11)$$

dove \mathbf{F}_{0L} è il flusso $\mathbf{F}(\mathbf{U})$ lungo l'asse temporale. Risolvendo per \mathbf{F}_{0L} otteniamo:

$$\mathbf{F}_{0L} = \mathbf{F}_{0L} - S_L \mathbf{u}_L - 1/T \int_{TS_L}^0 \mathbf{U}(x, T) dx. \quad (2.12)$$

Per la parte del volume di controllo $[0, x_R] \times [0, T]$ otteniamo invece:

$$\mathbf{F}_{0R} = \mathbf{F}_{0R} - S_R \mathbf{u}_R - 1/T \int_0^{TS_R} \mathbf{U}(x, T) dx, \quad (2.13)$$

e grazie alla condizione di consistenza otteniamo che $\mathbf{F}_{0R} = \mathbf{F}_{0L}$.

2.1.1 Il solutore approssimato di Riemann Harten-Lax-Van Leer (HLL)

$$\tilde{\mathbf{U}}(x, T) = \begin{cases} \mathbf{U}_L, & \text{if } x/t \leq S_L \\ \mathbf{U}^{hll}, & \text{if } S_L \leq x/t \leq S_R \\ \mathbf{U}_R, & \text{if } x/t \geq S_R \end{cases} \quad (2.14)$$

IL flusso HLL \mathbf{F}^{hll} nel caso subsonico $S_L \leq 0 \leq S_R$ si trova inserendo \mathbf{U}^{hll} della 2.10 nelle 2.12 e 2.13 per ottenere:

$$\mathbf{F}^{hll} = \mathbf{F}_{L/R} + S_{L/R}(\mathbf{U}^{hll} - \mathbf{U}_L). \quad (2.15)$$

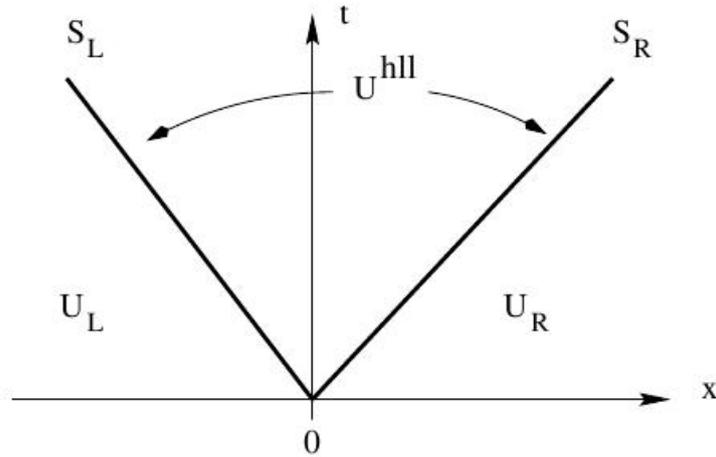


Figura 2.3: Solutore approssimato HLL. Soluzione nella regione star consiste in un singolo stato \mathbf{U}^{hll} separato dagli stati \mathbf{U}_L a \mathbf{U}_R da due onde con velocità S_L ed S_R .

Usando l'eq.2.10 nelle equazioni 2.15 otteniamo:

$$\mathbf{F}_{i+1/2}^{hll} = \begin{cases} \mathbf{F}_L, & \text{if } 0 \leq S_L \\ (S_R \mathbf{F}_L - S_L \mathbf{F}_R + S_L S_R (\mathbf{U}_R - \mathbf{U}_L)) / (S_R - S_L), & \text{if } S_L \leq x/t \leq S_R \\ \mathbf{F}_R, & \text{if } 0 \geq S_R \end{cases} \quad (2.16)$$

Assegnate le velocità S_L ed S_R abbiamo il flusso sulle celle di interfaccia come soluzione approssimata del metodo di Godunov.

2.1.2 Il solutore approssimato di Riemann HLLC

Il metodo HLLC é una modifica del metodo HLL (con tre onde nel modello) dove le onde di contatto sono prese in considerazione.

La valutazione della forma integrale delle leggi di conservazione nel volume di controllo riproduce il risultato dell'eqn. 2.10, anche se variazioni dell'integrando a cavallo dell'onda S_* sono consentite. In questo caso la condizione di consistenza diventa effettivamente l'eq. 2.10. Splittando il membro sinistro dell'eq.2.10 in due termini otteniamo:

$$\frac{1}{T(S_R - S_L)} \int_{TS_L}^{TS_R} \mathbf{U}(x, T) dx = \frac{1}{T(S_* - S_L)} \int_{TS_L}^{TS_*} \mathbf{U}(x, T) dx + \frac{1}{T(S_R - S_*)} \int_{TS_*}^{TS_R} \mathbf{U}(x, T) dx = \mathbf{U}_{*L} + \mathbf{U}_{*R}. \quad (2.17)$$

Utilizzando l'eq. 2.10 otteniamo la condizione:

$$\left(\frac{S_* - S_L}{S_R - S_L}\right) \mathbf{U}_{*L} + \left(\frac{S_R - S_*}{S_R - S_L}\right) \mathbf{U}_{*R} = \mathbf{U}^{hll}. \quad (2.18)$$

IL solutore approssimato di Riemann é dato da:

$$\tilde{\mathbf{U}}(x, T) = \begin{cases} \mathbf{U}_L, & \text{if } x/t \leq S_L \\ \mathbf{U}_{*L}, & \text{if } S_L \leq x/t \leq S_* \\ \mathbf{U}_{*R}, & \text{if } S_* \leq x/t \leq S_R \\ \mathbf{U}_R, & \text{if } x/t \geq S_R \end{cases} \quad (2.19)$$

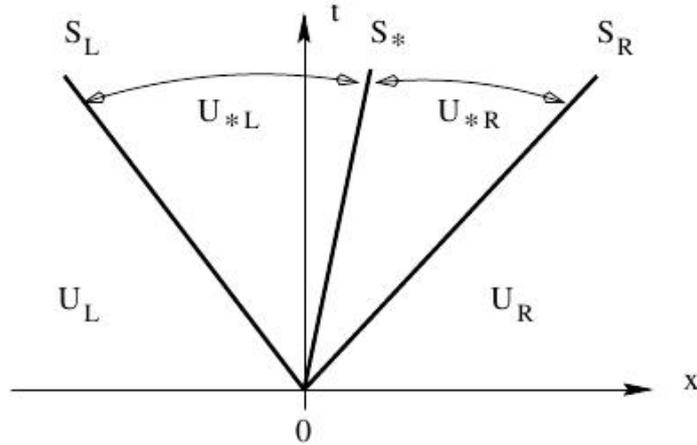


Figura 2.4: Solutore approssimato HLLC. Soluzione nella regione star consiste in un due stati costanti separati da un onda intermedia di velocità S_* .

ed il corrispondente flusso all'interfaccia:

$$\mathbf{F}_{i+1/2}^{hll} = \begin{cases} \mathbf{F}_L, & \text{if } 0 \leq S_L \\ \mathbf{F}_{*L}, & \text{if } S_L \leq x/t \leq S_* \\ \mathbf{F}_{*R}, & \text{if } S_* \leq x/t \leq S_R \\ \mathbf{F}_R, & \text{if } 0 \geq S_R \end{cases} \quad (2.20)$$

con i flussi intermedi da ricavare (Fig. 2.7). Infatti, dopo aver integrato su un volume adeguato otteniamo:

$$\mathbf{F}_{*L} = \mathbf{F}_L + S_L(\mathbf{U}_{*L} - \mathbf{U}_L). \quad (2.21)$$

$$\mathbf{F}_{*R} = \mathbf{F}_L + S_*(\mathbf{U}_{*R} - \mathbf{U}_{*L}). \quad (2.22)$$

$$\mathbf{F}_{*R} = \mathbf{F}_R + S_R(\mathbf{U}_{*R} - \mathbf{U}_R). \quad (2.23)$$

Le 2.21,2.22,2.23 sono tre equazioni in quattro incognite $\mathbf{U}_{*L}, \mathbf{F}_{*L}, \mathbf{U}_{*R}, \mathbf{F}_{*R}$. Si cerca la soluzione per i due flussi intermedi incogniti $\mathbf{F}_{*L}, \mathbf{F}_{*R}$. É necessario imporre un'altra condizione perché il sistema presenti una soluzione. Si impone che $p_{*L} = p_{*R} = p_*$ per la pressione, $u_{*L} = u_{*R} = u_*$ per la velocità normale e $v_{*L} = v_L, v_{*R} = v_R, W_{*L} = W_L, W_{*R} = W_R$ sulle velocità tangenziali ed infine $S_* = u_*$. Quindi se si ha una stima della velocità S_* si conosce anche la componente u_* nella regione star. Le 2.21,2.22,2.23 possono essere riscritte come:

$$S_{L/R} \mathbf{U}_{*L/R} - \mathbf{F}_{*L/R} = S_{L/R} \mathbf{U}_{L/R} - \mathbf{F}_{L/R}, \quad (2.24)$$

dove i secondi membri delle eq.2.24 (scritte per lo stato sinistro e destro) sono dei vettori costanti e noti. Assumendo note $S_{L/R}$ e manipolando le eq.2.24 si ottiene:

$$p_{*L/R} \rho_{L/R} (S_{L/R} - u_{L/R}) (S_* - u_{L/R}). \quad (2.25)$$

Poiché $p_{*L} = p_{*R}$ ricaviamo la S_{star} come:

$$S_* = \frac{p_R - p_L + \rho_L u_L (S_L - u_L) - \rho_R u_R (S_R - u_R)}{\rho_L (S_L - u_L) - \rho_R (S_R - u_R)}. \quad (2.26)$$

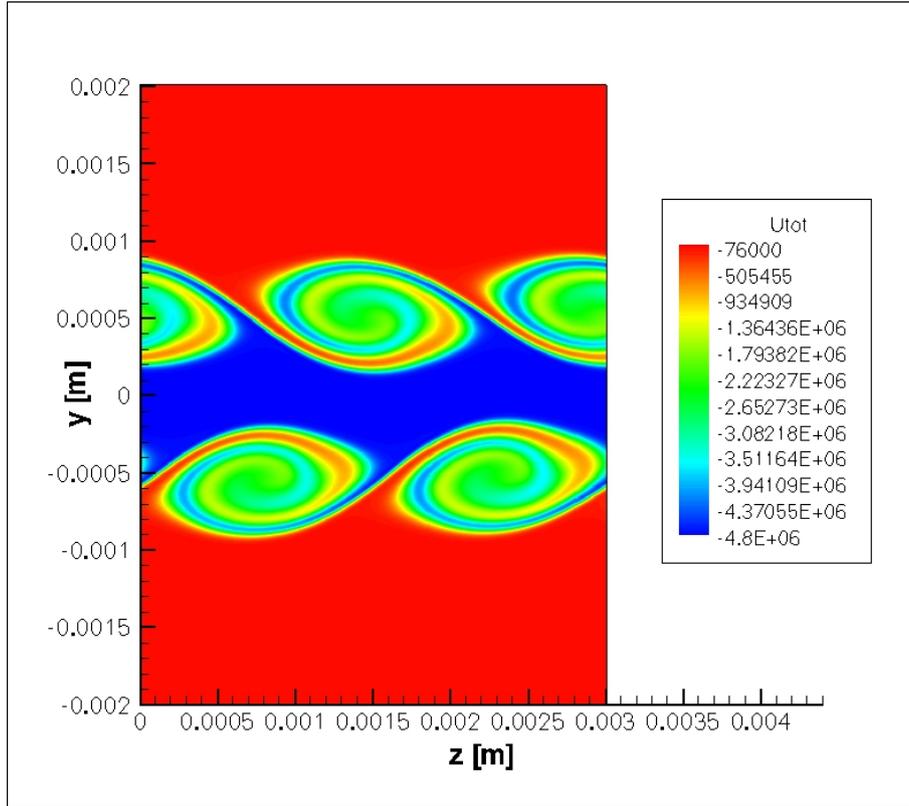


Figura 2.5: Campo istantaneo di energia totale relativo al mixing layer bidimensionale di metano ed ossigeno, a 300 K e 1.5 bar.

e lo stato intermedio dato da:

$$\mathbf{U}_{*K} = \rho_K \left(\frac{S_K - u_K}{S_K - S_*} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ S_* \\ v_K \\ w_K \\ E_K/\rho_K + (S_* - u_K) \left[S_* + \frac{p_K}{\rho_K(S_* - u_K)} \right] \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

Il flusso é quindi ottenuto utilizzando le Eqn. 2.21,2.22,2.23.

Il metodo HLLC é stato applicato all'equazione della consistuitá, delle specie chimiche e dell'energia totale per risolvere flussi reattivi di fiamme a diffusione. Il mancato utilizzo di questa tecnica al trasporto delle frazioni massiche delle specie chimiche porta al non ottenimento di una soluzione, poiché i metodi precedentemente applicati al codice HeaRT (AUSM) portavano ad una errata valutazione della temperatura nell'intorno delle discontinuitá di contatto ed alla successiva non convergenza del solutore Newton-Raphson per il calcolo della temperatura.

2.2 Test Non Reattivo e Reattivo

La simulazione di un getto di azoto supercritico, inizialmente prevista, é stata sostituita con simulazioni relative al mescolamento (mixing layer) di getti metano/ossigeno, piú adatte alla validazione del nuovo schema implementato perché presentano una forte discontinuitá di contatto e sono computazionalmente meno onerose. Il mixing layer bidimensionale simulato consiste in un getto centrale di metano a 100 m/s, immerso in una corrente di ossigeno a 25 m/s: entrambe le specie si trovano ad una temperatura di 300 K.

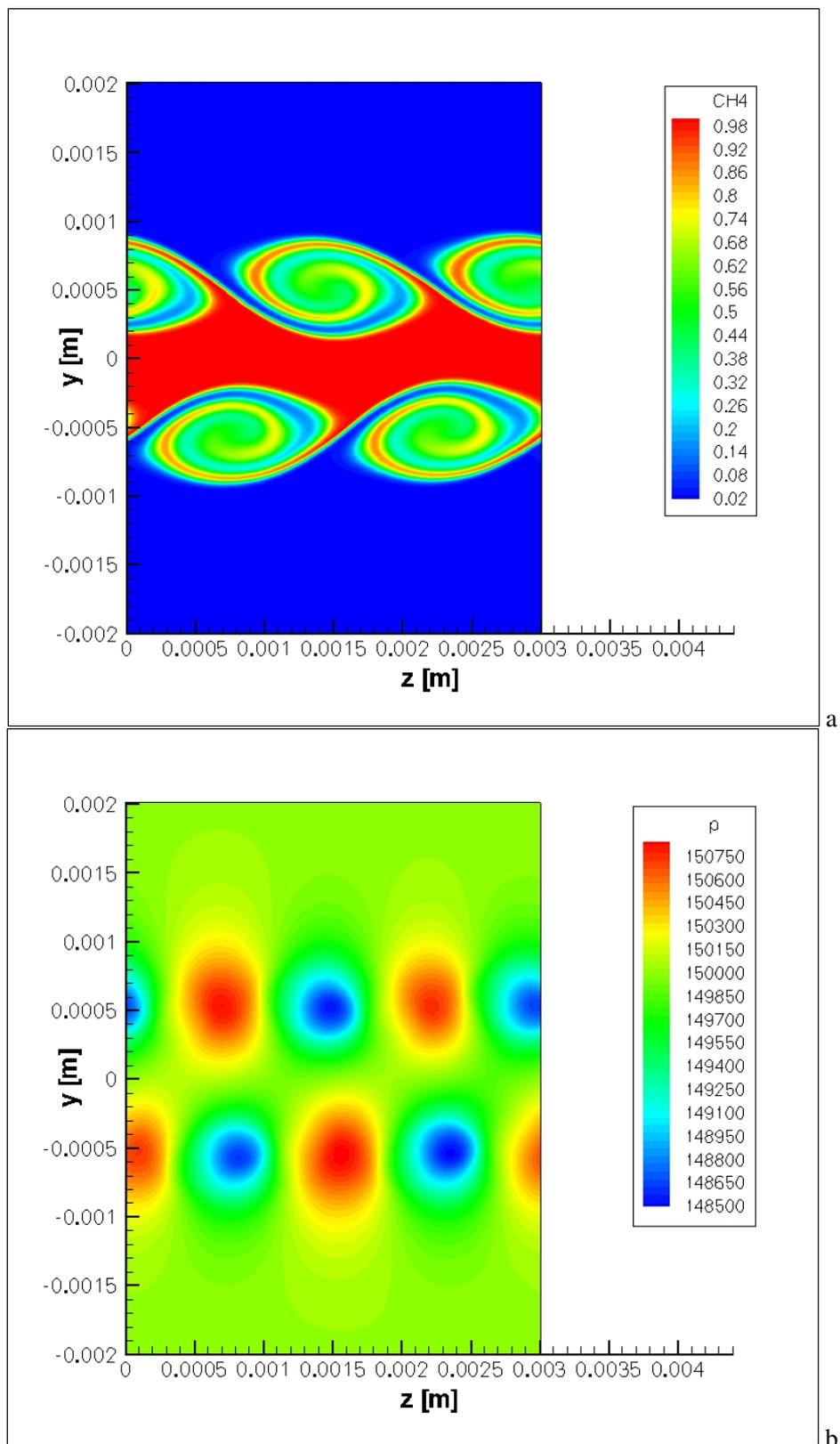


Figura 2.6: Campo istantaneo della frazione massica (a) e della pressione (b) relativi al mixing layer bidimensionale di metano ed ossigeno, a 300 K e 1.5 bar.

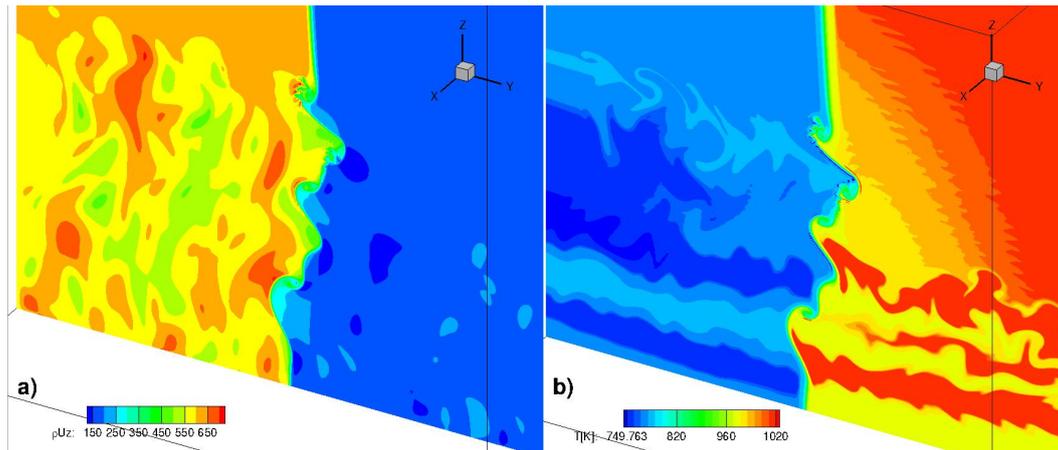


Figura 2.7: Test del solutore approssimato HLLC nella simulazione DNS di una fiamma diffusiva di n-eptano/aria a 40 bar. a) Campo istantaneo di quantità di moto; b) Campo istantaneo di temperatura.

Il campo è inizializzato con i tre getti aventi un forte gradiente (nell'ordine, dal più grande al più piccolo, di energia totale, specie, e velocità) in corrispondenza delle due interfacce di separazione: il forte gradiente del campo iniziale è discretizzato e risolto con circa 10 punti di calcolo. Nella direzione del flusso sono state assunte condizioni di periodicità, che portano ad una evoluzione temporale del mixing layer simulato; nella direzione trasversale sono state assunte condizioni di uscita non riflessive.

La Fig. 2.5 mostra un campo istantaneo dell'energia totale dopo che le interfacce di separazione si sono instabilizzate, portando alla formazione di vortici ed al conseguente mescolamento dei due getti. È da notare la grande differenza di energia totale tra i due getti, dovuta alle differenze molecolari delle due specie. La simulazione con il nuovo schema implementato risultata stabile, mentre con lo schema AUSM, precedentemente impiegato per gli scalari, presentava forti oscillazioni.

Sono stati effettuati test di mixing layer a pressioni aventi diversi ordini di grandezza (1.5, 15, 150 bar): con l'aumentare della pressione, per stabilizzare il calcolo, è stato anche necessario sostituire lo schema centrato al secondo ordine adottato per i termini convettivi dell'equazione della quantità di moto con lo schema AUSM (con interpolazione QUICK al terzo ordine).

Lo schema è anche stato testato su una fiamma di diffusione di n-eptano/aria, alla pressione di 40 bar ed alla temperatura di 750 K e 1000 K rispettivamente. Mentre con il vecchio solutore di Riemann (AUSM), dopo poche iterate la temperatura all'interfaccia si portava alla non fisica temperatura di circa 200 K, con il nuovo solutore è stato possibile inizializzare e sviluppare il campo fluidodinamico in preparazione di una Direct Numerical Simulation con chimica dettagliata. In Fig. 2.7 è riportato il campo fluidodinamico e quello di temperatura. Come è possibile notare sia il campo di quantità di moto, sia quello di temperatura sono limitati a valori coerenti con il fenomeno studiato.

3 Simulazioni Numeriche

3.1 Test di Ossi-Combustione CH_4/O_2 a 150 bar

Per dimostrare le potenzialità del simulatore di alta pressione del codice HeaRT, è stata infine condotta una simulazione relativa alla combustione di metano e ossigeno a 150 bar. La configurazione dei getti è analoga ai precedenti test di mixing layer: getto centrale di metano a 100 m/s, iniettato in una corrente di ossigeno a 25 m/s, entrambe a 300 K. Il getto centrale ha un numero di Reynolds dell'ordine di 10^5 , mentre i due getti adiacenti hanno un numero di Reynolds dell'ordine di 10^6 . Nella direzione del flusso, sul lato sinistro è stata imposta una condizione di ingresso che già presenta una zona di reazione in corrispondenza delle due interfacce; sul lato destro è stata imposta una condizione di uscita non riflessiva, opportunamente modificata per tener conto di effetti di gas reale. Sulla frontiera inferiore e superiore del dominio di calcolo sono state imposte condizioni di parete (impermeabile e viscosa) adiabatica. Il dominio adottato è bidimensionale; si estende da 0 a circa 5 mm nella direzione del flusso, e da -2.4 mm a 2 mm nella direzione trasversale; consta di 175032 nodi, 408×429 (zy). Le equazioni di Navier-Stokes reattive e comprimibili sono state risolte alle differenze finite senza ricorrere a modelli di chiusura per la turbolenza ("eddy viscosity" nulla). È stato adottato un meccanismo di reazione a singolo passo (globale) [32] per il calcolo delle velocità di scomparsa dei reagenti e comparsa dei prodotti della combustione. Tale meccanismo, data la sua semplicità, impedisce di predire correttamente fenomeni di ignizione e di spegnimenti della fiamma, ma è perfettamente adeguato per testare i modelli di gas reale implementato e per valutare gli effetti dell'alta pressione sul mescolamento dei gas in presenza di una zona di reazione.

Nel seguito si riportano le distribuzioni spaziali di alcune grandezze di interesse, tutte associate allo stesso campo istantaneo, con l'obiettivo di evidenziare alcune caratteristiche osservate nella evoluzione fluidodinamica del mescolamento di getti reagenti ad alta pressione.

La Fig. 3.1 mostra un campo istantaneo di temperatura e di densità: si possono notare le strutture vorticosi del mixing layer reattivo, le elevate temperature tipiche della combustione stechiometrica metano/ossigeno, ed i forti gradienti spaziali. La Fig. 3.2 mostra il relativo campo di frazione massica di metano e di velocità. Mentre nelle simulazioni effettuate nella precedente annualità sono state osservate onde spurie nelle quantità di moto ed abbassamenti non fisici di temperatura nelle zone caratterizzate da forti gradienti spaziali (in particolare, nelle zone di scorrimento dei vortici associati all'instabilità di Kelvin-Helmoltz del getto centrale), queste sono state limitate grazie allo schema HLLC implementato per i termini convettivi delle equazioni di trasporto degli scalari (densità, energia, specie chimiche) ed al contemporaneo uso dello schema AUSM per il termine convettivo dell'equazione di trasporto della quantità di moto.

La Fig. 3.3a mostra la distribuzione istantanea della velocità del suono. Si osserva che nel campo tale grandezza raggiunge valori quattro volte superiori al minimo (da 1000 a 4000 m/s, circa). La Fig. 3.3b mostra l'associata distribuzione del modulo del gradiente spaziale della velocità del suono, evidenziando un'escursione di quattro ordini di grandezza e la presenza di veri e propri fronti (dovuti a stratificazione dei reagenti ed alla presenza del fronte di fiamma). Analizzando in Fig. 3.4 la distribuzione del modulo del gradiente spaziale della velocità del suono (normalizzato con il rispettivo massimo) in funzione dei moduli dei gradienti spaziali di temperatura e di frazione massica di ossigeno (normalizzati con i rispettivi massimi), si osserva che i gradienti più elevati della velocità del suono sono più correlati con il gradiente di concentrazione di ossigeno che di temperatura. Questo significa che le variazioni spaziali maggiori della velocità del suono sono più dovute alle interfacce di ossigeno che alle zone di rilascio di calore.

La Fig. 3.5a riporta il campo del numero di Mach, mostrando un'escursione di un ordine di grandezza (da 0.02 a 0.2, circa). La Fig. 3.5b mostra la correlazione tra modulo della velocità, numero di Mach e temperatura.

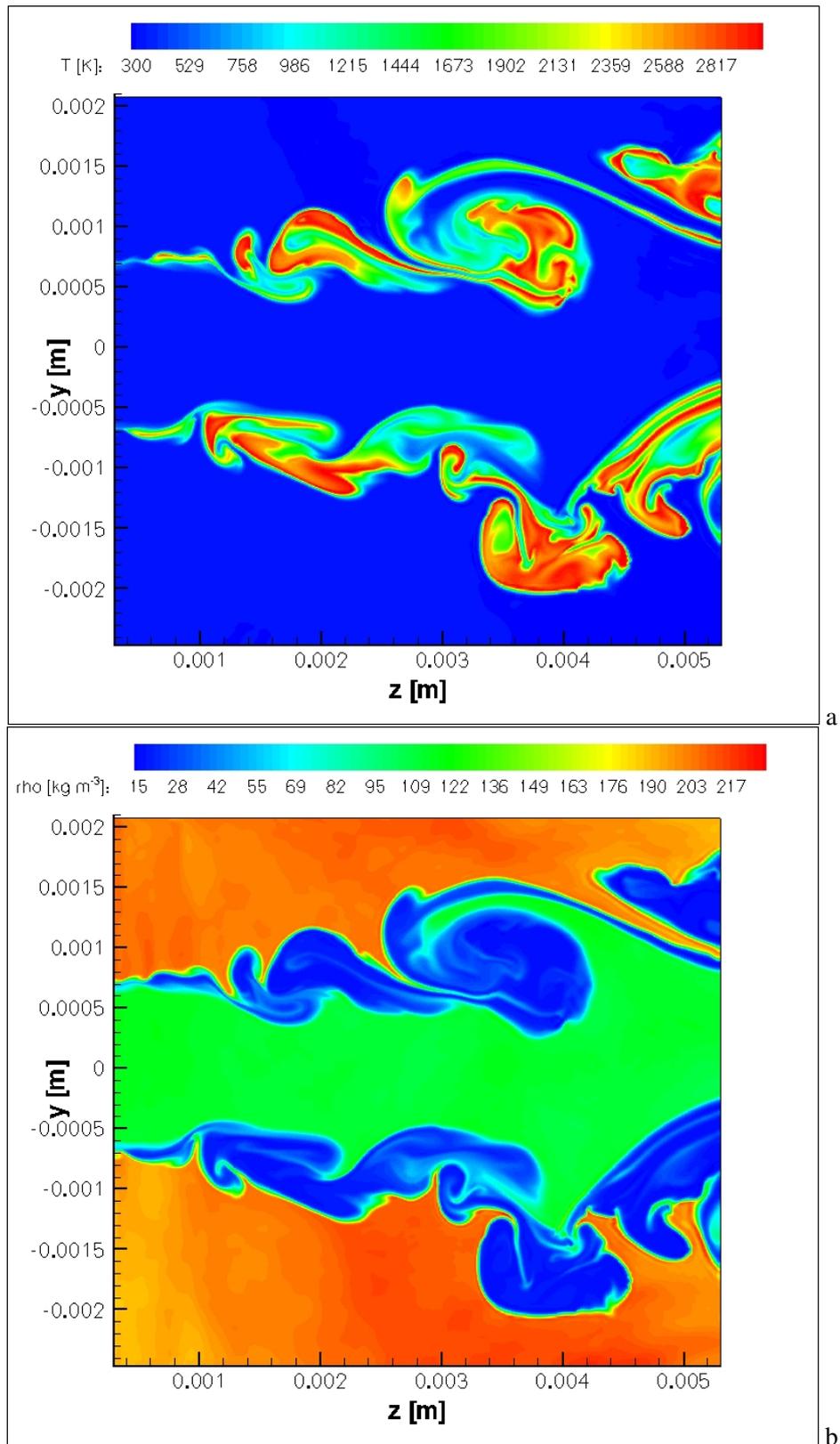


Figura 3.1: Campi istantanei della temperatura (a) e della densità (b) predetti nella simulazione del processo di mescolamento reattivo tra un getto centrale di CH₄ jet e due getti adiacenti di O₂, entrambi iniettati a 300 K e 150 bar.

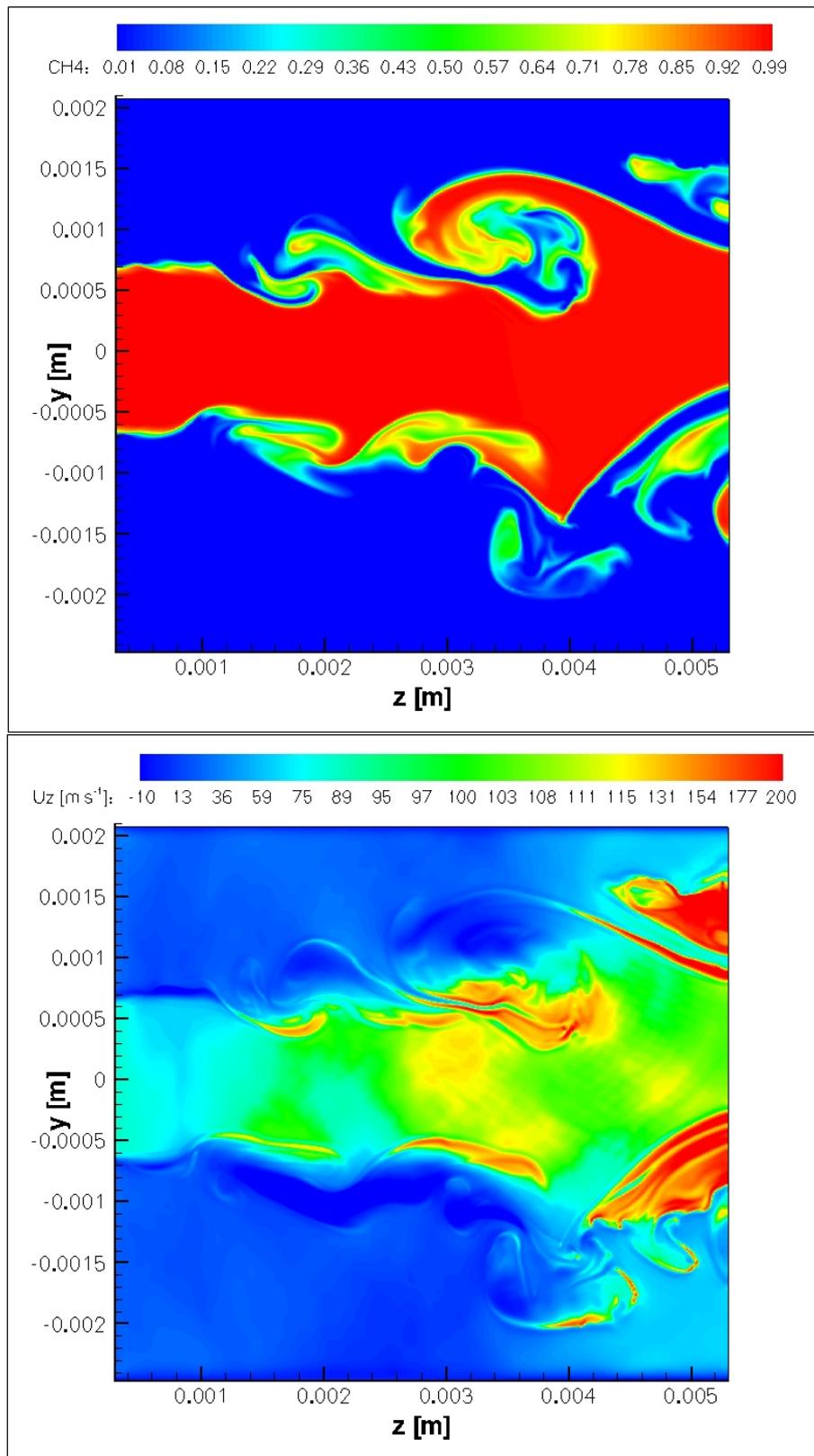


Figura 3.2: Campi istantanei della frazione massica di CH_4 (a) e della componente di velocità nella direzione del flusso (b).

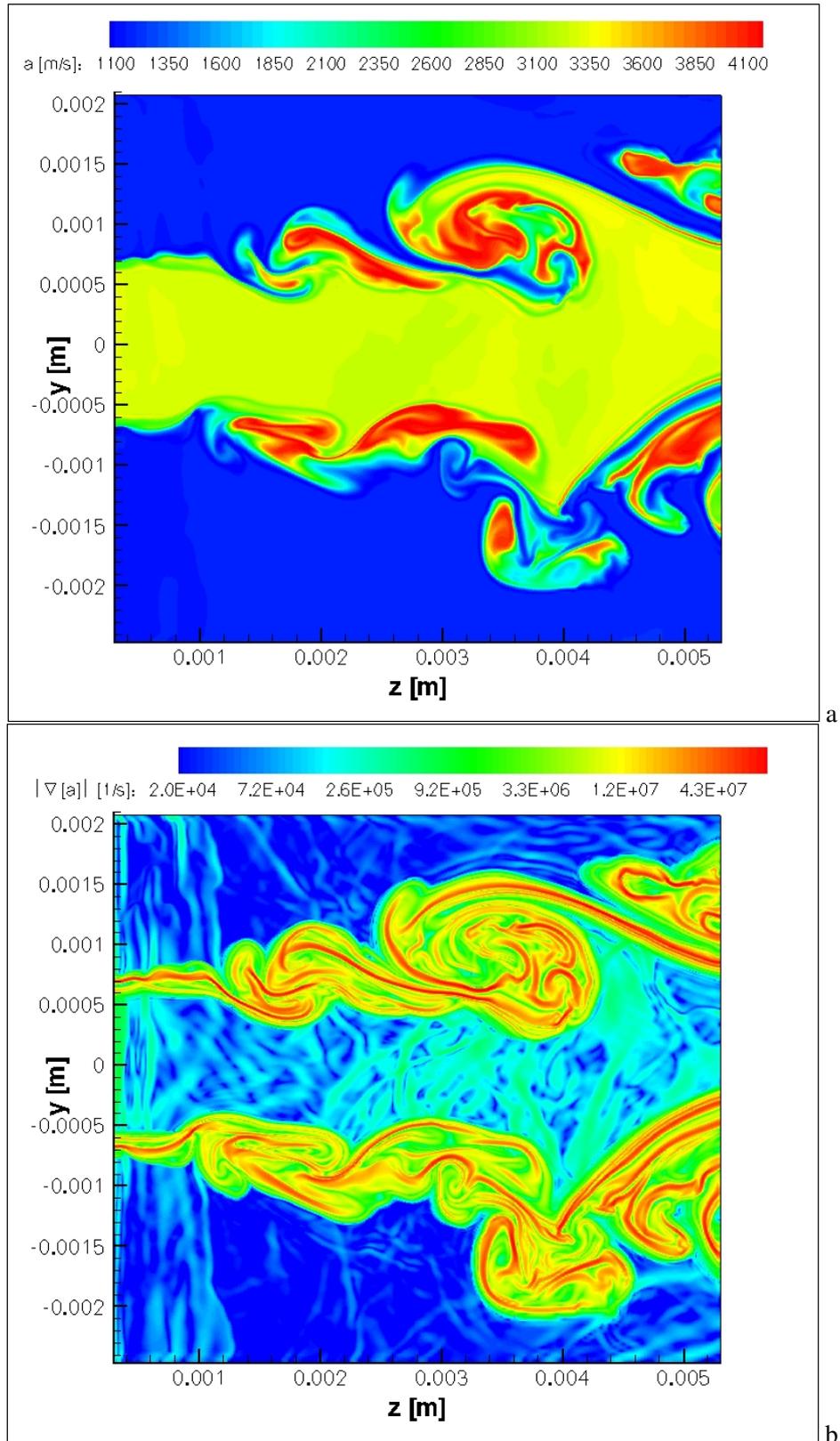


Figura 3.3: Campi istantanei della velocità del suono (a) e del relativo modulo del gradiente spaziale (b).

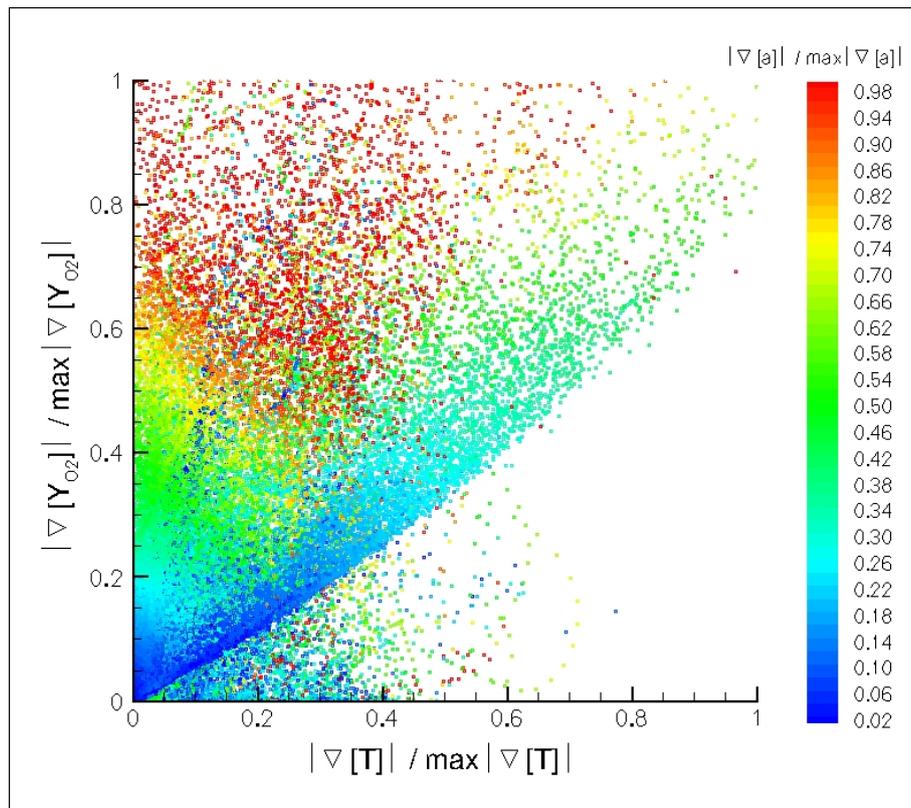


Figura 3.4: Distribuzione del modulo del gradiente spaziale della velocità del suono (normalizzato con il rispettivo massimo) in funzione dei moduli dei gradienti spaziali di temperatura e di frazione massica di ossigeno (normalizzati con i rispettivi massimi).

Dall'analisi di entrambe le figure si evince che il mescolamento reattivo dei getti di metano ed ossigeno ad alta pressione é caratterizzato da improvvise e localizzate accelerazioni del flusso. In particolare, dalle Fig. 3.2a-b si nota che "lingue" di ossigeno (piú denso) riescono a penetrare con alta velocità il getto centrale di metano (meno denso), nonostante la piú bassa velocità iniziale dei getti di ossigeno. Tali zone sono anche caratterizzate da un repentino aumento del numero di Mach.

3.1.1 Errore delle Proprietá di Miscela

In questa sezione si riporta un'analisi del tutto originale (non riscontrabile in letteratura), relativa alla valutazione dell'errore commesso nella stima di alcune proprietá della miscela di gas ad alta pressione, dovuto alla particolare equazione di stato semplificata adottata (Peng-Robinson). Il riferimento é l'equazione di stato oggi assunta come standard ISO per il gas naturale, nota come GERG-2008.

La Fig. 3.6 mostra l'errore percentuale della velocità del suono calcolata assumendo l'equazione di stato di Peng-Robinson, rispetto al valore esatto ottenuto assumendo l'equazione di stato GERG-2008. Come si vede il massimo errore percentuale é del -5.74% (negativo, cioè Peng-Robinson sottostima la velocità del suono), che é dello stesso ordine di grandezza di quello commesso nella modellazione delle proprietá di trasporto nel caso ideale, quindi accettabile. Si riporta che, per lo stesso campo istantaneo, gli errori percentuali massimi per la densitá, il calore specifico a pressione ed a volume costante sono, rispettivamente, -3.08 , -2.43 -3.08 .

3.2 Test di Ossi-Combustione CH_4/O_2 a 1.5 bar

Lo stesso caso simulato a 150 bar é stato simulato anche a 1.5 bar con lo scopo di mettere in evidenza le differenze nella topologia della fiamma diffusiva, nella modalitá di mescolamento, ed nella distribuzione di alcune grandezze. Le condizioni al contorno adottate sono le stesse nei due casi.

La Fig. 3.7a riporta un campo istantaneo di temperatura: si nota che la zona di reazione molto piú spessa che nella condizione di alta pressione. Le strutture turbolente associate all'instabilitá di Kelvin-Helmoltz del getto centrale vengono quindi dissipate e ridotte a semplici oscillazioni dell'interfaccia tra il getto di metano e quelli di ossigeno. La Fig. 3.7b riporta l'associato campo di densitá: oltre ai valori piú bassi rispetto al caso a 150 bar, si osserva come il getto centrale di metano si mantenga piú coerente.

Una distribuzione caratterizzata da gradienti molto meno intensi si ritrova pure nella velocità del suono, come mostrato dai campi istantanei di Fig. 3.8. In particolare, si nota che le zone caratterizzate dai gradienti piú intensi si trovano alle due interfacce della zona di reazione diffusiva con i getti freddi di metano ed ossigeno. Giá questo lascia intuire che, contrariamente a quanto osservato per il caso a 150 bar, dove i gradienti piú intensi erano maggiormente dovuti ai gradienti di specie, ed in particolare dell'ossigeno, nel caso ad 1.5 bar i gradienti piú intensi di velocità del suono sono piú legati ai gradienti di temperatura. Questo risultato é chiaramente evidenziato dalla distribuzione del modulo del gradiente spaziale della velocità del suono (normalizzato con il rispettivo massimo) in funzione dei moduli dei gradienti spaziali di temperatura e di frazione massica di ossigeno (normalizzati con i rispettivi massimi), riportata in Fig. 3.9.

Infine, la Fig. 3.10 riporta il campo istantaneo del numero di Mach. Anche per questa grandezza si nota la bassa variazione spaziale rispetto al caso ad alta pressione. A conclusione delle osservazioni effettuate, si puó dire che l'effetto principale dell'innalzamento della pressione sia quello di aumentare la densitá e quindi le quantitá di moto in gioco. La conseguenza diretta é l'intensificazione dei gradienti spaziali delle varie grandezze ed un piú intenso mescolamento tra i getti di metano ed ossigeno.

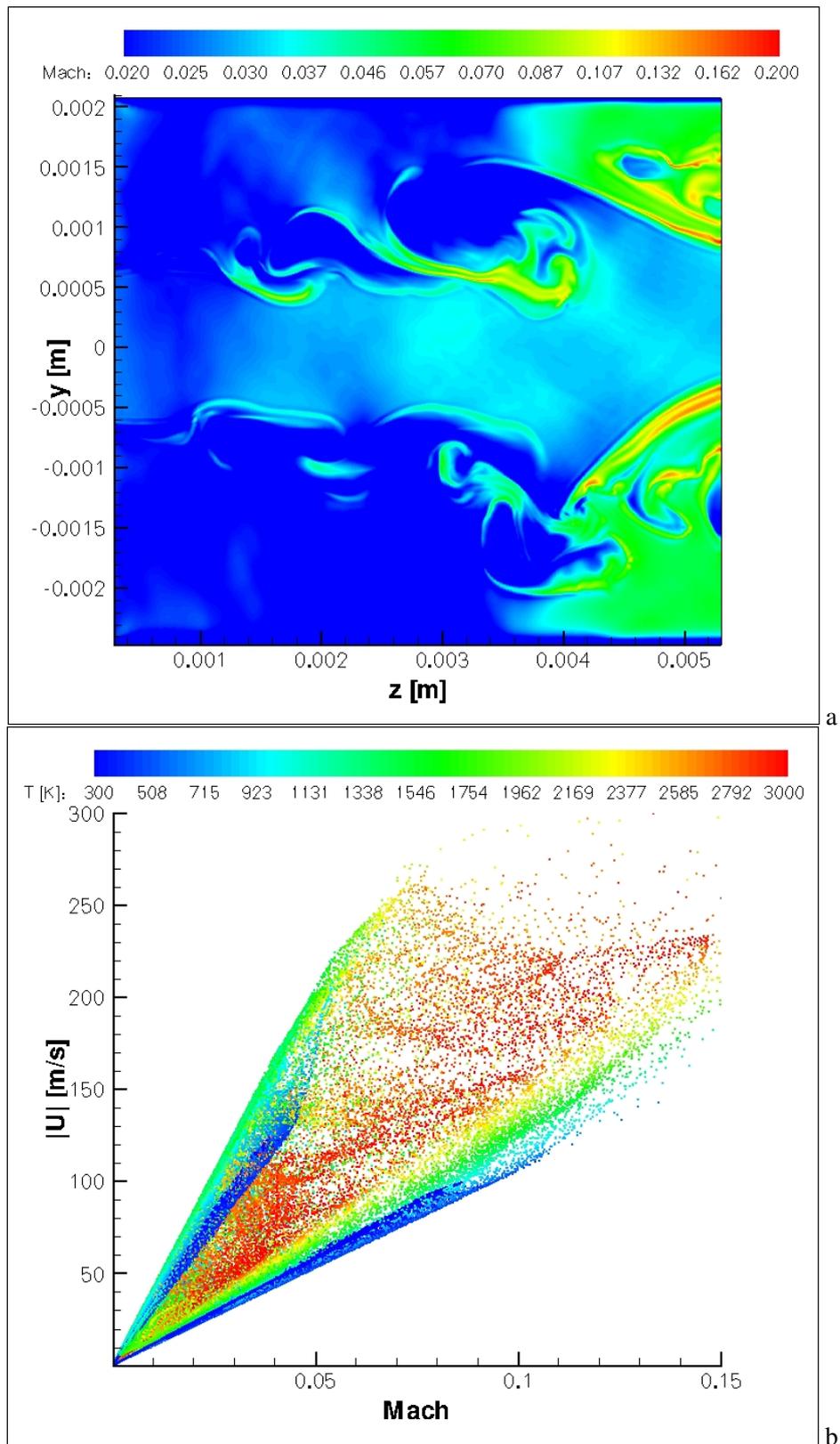


Figura 3.5: Campi istantanei del numero di Mach (a) e della relativa correlazione con il modulo della velocità e la temperatura (b).

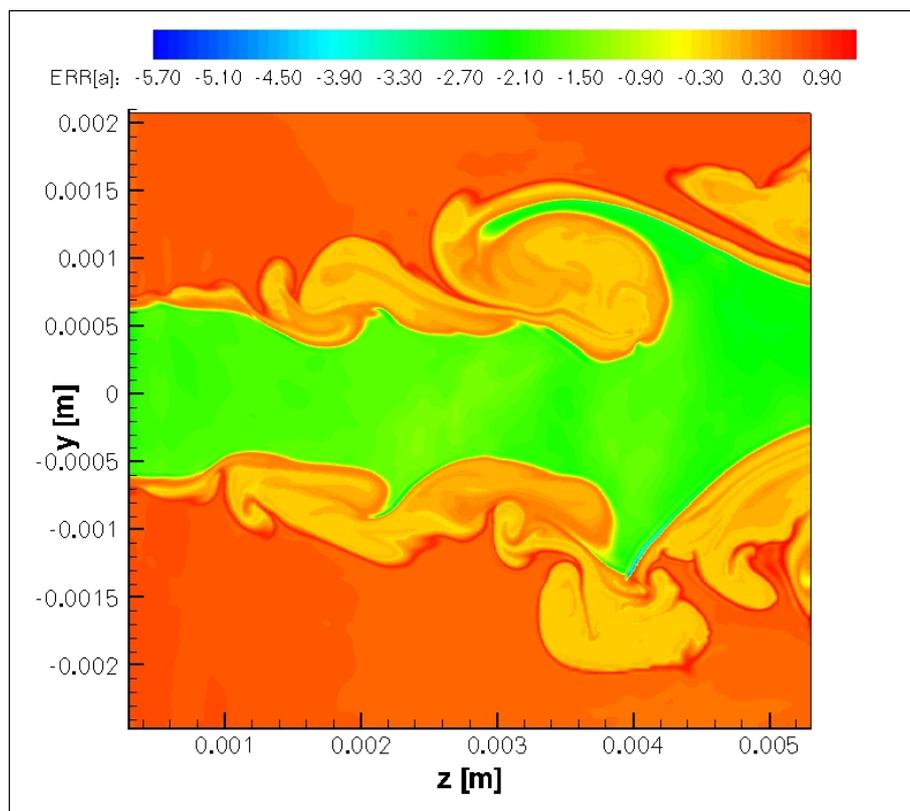


Figura 3.6: Distribuzione istantanea dell'errore percentuale nella valutazione della velocità del suono, assumendo l'equazione di stato di Peng-Robinson, rispetto all'equazione "esatta" GERG-2008.

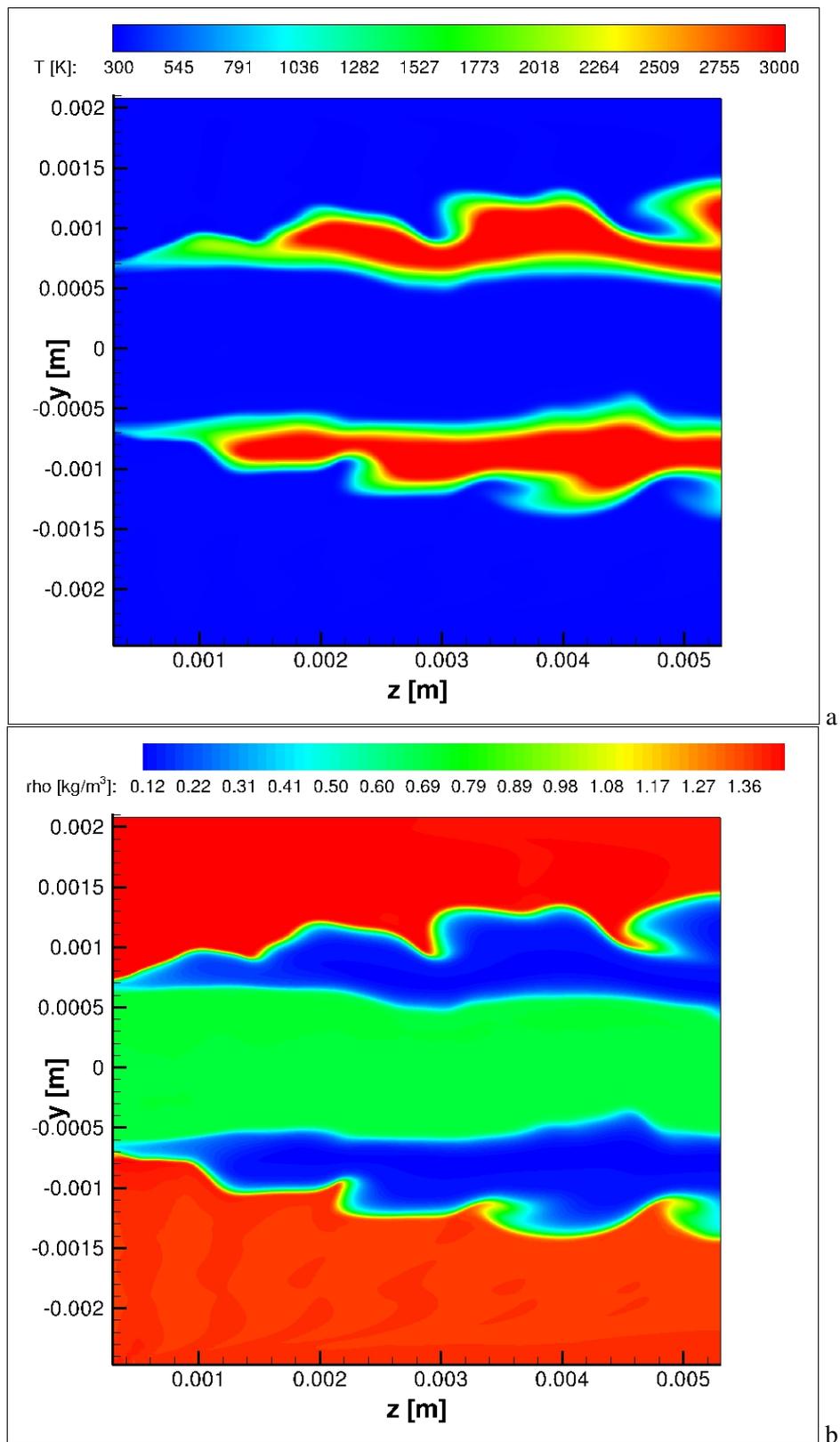


Figura 3.7: Campi istantanei della temperatura (a) e della densità (b) predetti nella simulazione del processo di mescolamento reattivo tra un getto centrale di CH₄ jet e due getti adiacenti di O₂, entrambi iniettati a 300 K e 1.5 bar.

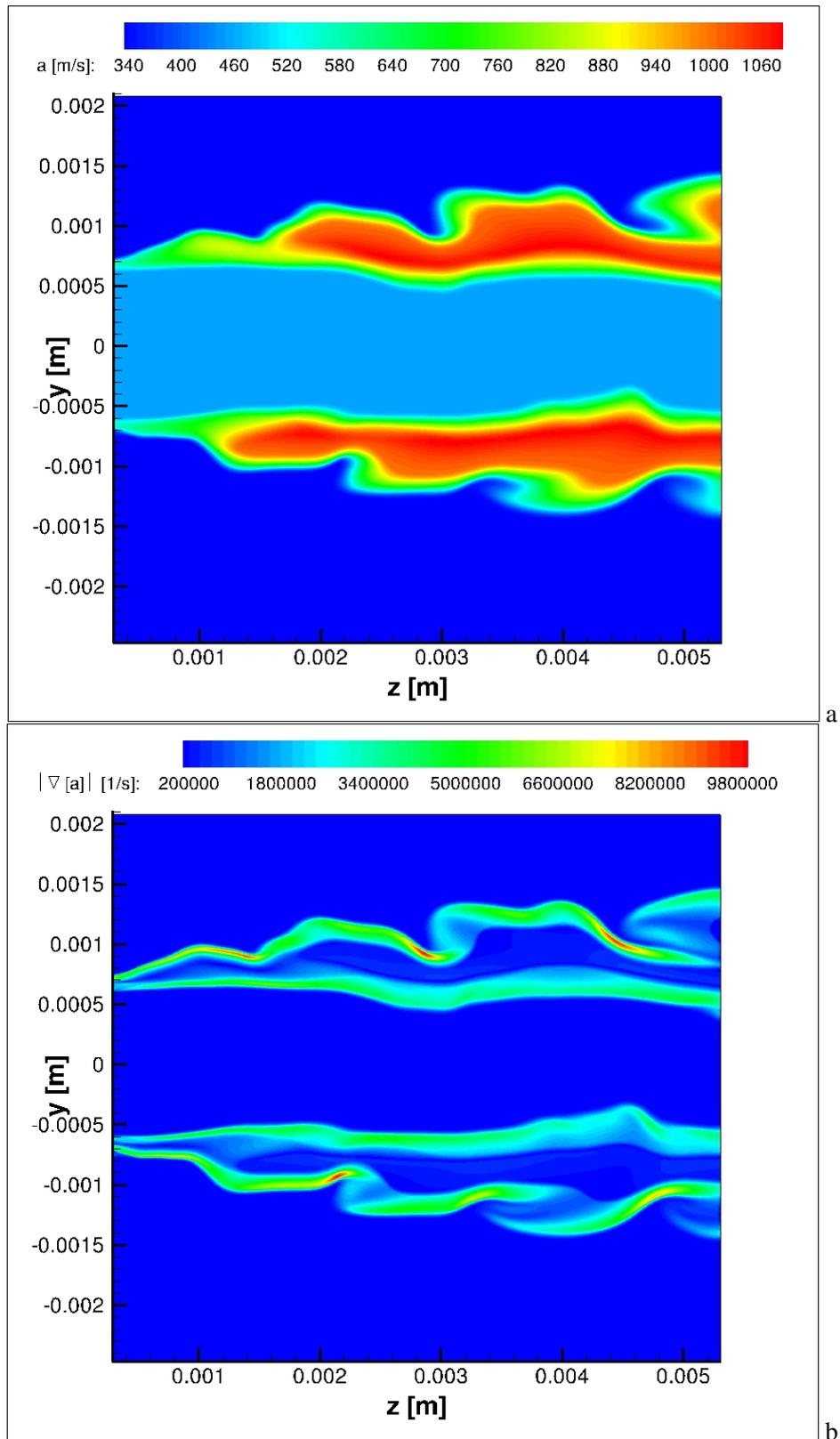


Figura 3.8: Campi istantanei della velocità del suono (a) e del relativo modulo del gradiente spaziale (b) per il caso a 1.5 bar.

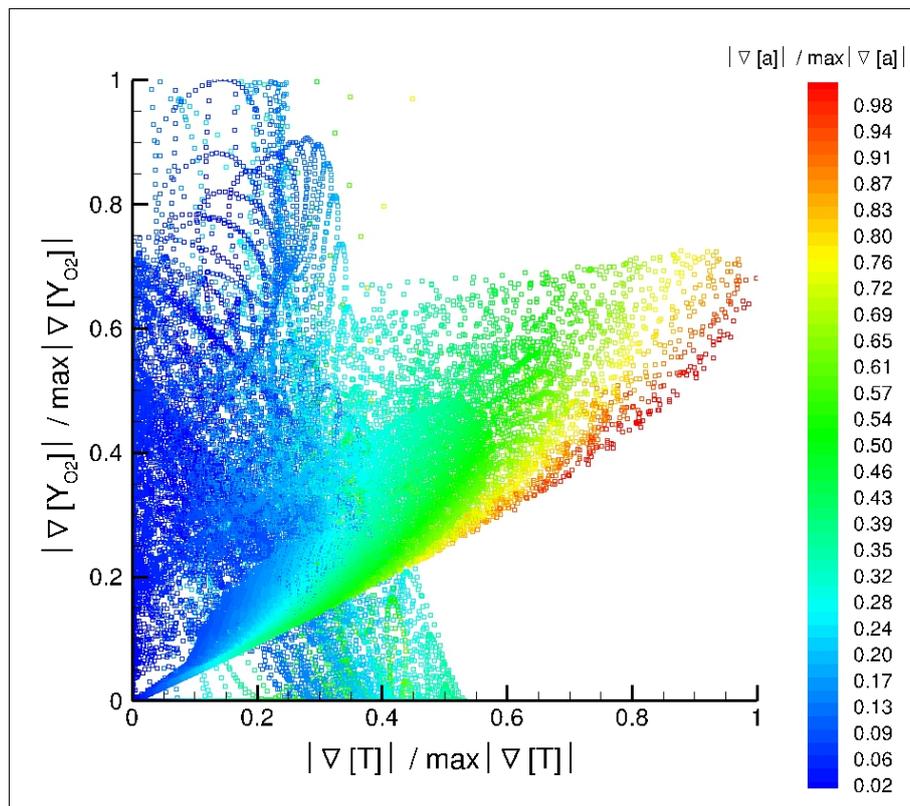


Figura 3.9: Distribuzione del modulo del gradiente spaziale della velocità del suono (normalizzato con il rispettivo massimo) in funzione dei moduli dei gradienti spaziali di temperatura e di frazione massica di ossigeno (normalizzati con i rispettivi massimi), per il caso a 1.5 bar.

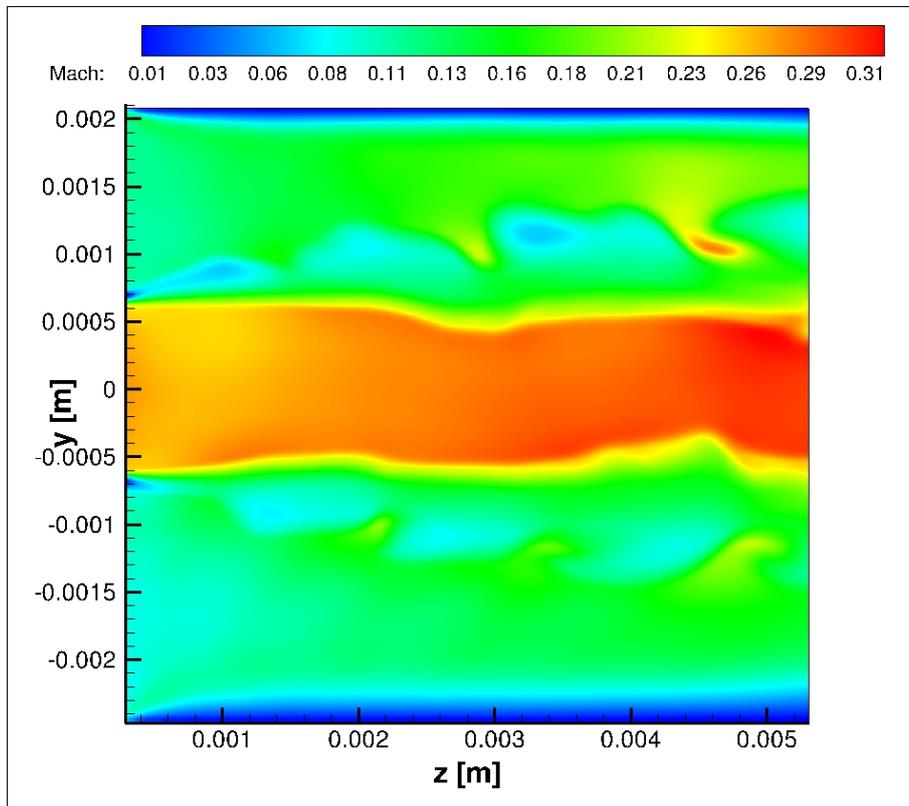


Figura 3.10: Campo istantaneo del numero di Mach.

4 Conclusioni

Sono state implementate nel codice HeaRT due equazioni di stato per gas reali: il modello GERG-2008, oggi ritenuto uno standard per il gas naturale, e quello semplificato di Peng-Robinson. Il primo é risultato essere troppo costoso dal punto di vista computazionale per poter essere impiegato in simulazioni non stazionarie di tipo LES o DNS. Dunque, la sua funzione sará esclusivamente quella di valutare l'errore nelle proprietà del fluido reale considerato dovuto alla particolare equazione di stato semplificata adottata. Nella prossima annualità le routine di gas reale attualmente implementate saranno maggiormente ottimizzate per ridurre i tempi di calcolo.

Lo schema HLLC implementato per i termini convettivi delle equazioni di trasporto degli scalari hanno enormemente ridotto la presenza di onde spurie dovute a discontinuitá di contatto nel campo fluidodinamico. Tuttavia, con l'aumentare della pressione, si é riscontrata una maggiore tendenza ad oscillazioni spurie nelle componenti di quantità di moto e a riduzioni non fisiche della temperatura. Per stabilizzare il calcolo alle alte pressioni (150 bar) é stato necessario sostituire lo schema centrato al secondo ordine, normalmente adottato nel codice HeaRT per il termini convettivo dell'equazione di trasporto della quantità di moto, con il piú diffusivo e robusto schema AUSM. Infatti, le simulazioni effettuate hanno mostrato che l'innalzamento della pressione, e le conseguenti piú alte quantità di moto in gioco, portano ad una intensificazione dei gradienti spaziali delle varie grandezze esaminate. Nella prossima annualità verrà quindi implementato uno schema ibrido, che introduca uno schema piú diffusivo solo nelle zone con elevati gradienti, dove uno schema centrato inevitabilmente tende ad oscillare. Il codice finale sará validato simulando casi test ad alta pressione reperibili in letteratura.

Bibliografia

- [1] Oschwald M., Smith J.J., Branam R., Hussong J., Schik A., Chehroudi B., and Talley D. Injection of fluids into supercritical environments. *Combustion Science and Technology*, 178:49–100, 2006.
- [2] McMillan P.F. and Stanley H.E. Fluid phases: Going supercritical. *Nature Physics*, 6:479–480, July 2010.
- [3] Simeoni G.G., Bryk T., Gorelli F.A., Krisch M., Ruocco G., Santoro M., and Scopigno T. The widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nature Physics*, 6(7):503–507, 2010.
- [4] Miller R.S., Harstad K.G., and Bellan J. Direct numerical simulations of supercritical fluid mixing layers applied to heptane-nitrogen. *J. Fluid Mechanics*, 436:p. 1–39, 2001.
- [5] Hickey J.P. and Ihme M. Supercritical mixing and combustion in rocket propulsion. Annual research briefs, Center for Turbulence Research, 2013. p. 21-36.
- [6] Pohl S., Jarczyk M., Pfitzner M., and Rogg B. Real gas CFD simulations of hydrogen/oxygen supercritical combustion. *Progress in Propulsion Physics*, 4:583–614, 2013.
- [7] Masi E., Bellan J., Harstad K.G., and Okong'o N.A. Multi-species turbulent mixing under supercritical-pressure conditions: Modelling, direct numerical simulation and analysis revealing species spinodal decomposition. *J. Fluid Mechanics*, 721:p. 578–626, 2013.
- [8] Pitzer K.S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. i. theoretical basis and virial coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 77:3427–3433, July 1955.
- [9] Poling B.E., Prausnitz J.M., and O'Connell J.P. McGraw-Hill, fifth edition, 2001.
- [10] Giacomazzi E., Picchia F.R., Messina G., Cecere D., Arcidiacono N., Rossi G., and Favini B. Sviluppo di una nuova strategia per il calcolo delle proprietà di una miscela ad alta pressione. Ricerca di Sistema Elettrico RdS/PAR2013/256, ENEA - Ministero dello Sviluppo Economico, 2014.
- [11] Peng D.Y. and Robinson D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15:59–64, 1976.
- [12] Kunz O. and Wagner W. The GER-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004. *Journal of Chemical Engineering Data*, 57:3032–3091, 2012.
- [13] Kunz O., Klimeck R., Wagner W., and Jaeschke M.
- [14] NIST. *Chemical kinetics database*: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
- [15] Nickalls R.W.D. A new approach to solving the cubic: Cardan's solution revealed. *The Mathematical Gazette*, 77:354–359, 1993.
- [16] Stryjek R. and Vera J.H. Prsv - an improved peng-robinson equation of state for pure compounds and mixture. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64:323–333, 1986.
- [17] Zabaloy M.S. and Vera J.H. The peng-robinson sequel. an analysis of the particulars of the second and third generations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37:1591–1597, 1998.

- [18] Poling B.E., Prausnitz J.M., and O'Connell J.P. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth edition, 2001.
- [19] Tsonopoulos C. and Heidman J.L. High-pressure vapor-liquid equilibria with cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 29:391–414, 1986.
- [20] Harstad K.G., Miller R.S., and Bellan J. Efficient high-pressure state equations. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 43(6):1605–1610, 1997.
- [21] Wong D.S.H. and Sandler S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 38:671–680, May 1992.
- [22] Pedersen K.S. and Christensen P.L. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. 2006.
- [23] Chueh P.L. and Prausnitz J.M. Vapor-liquid equilibria at high pressures, calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures. *AIChE Journal*, 13(6):1099–1107, 1967.
- [24] Masquelet M.M. *Large-Eddy Simulations of High-Pressure Shear Coaxial Flows Relevant for H₂/O₂ Rocket Engines*. PhD thesis, School of Aerospace Engineering, Georgia Institute of Technology, May 2013.
- [25] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., and Spotz E.L. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [26] Giacomazzi E., Picchia F.R., and Arcidiacono N. A review on chemical diffusion, criticism and limits of simplified methods for diffusion coefficients calculation. *Combustion Theory and Modeling*, 12(1):135–158, 2008.
- [27] Bird R.B., Stewart W.E., and Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, New York, 2nd edition, 2002.
- [28] Toro E.F., Spruce M., and Speares W. Restoration of the contact surface in the hll riemann solver. Technical Report CoA 9204, Department of Aerospace Science, College of Aeronautics, Cranfield Institute of Technology, Cranfield, UK, June 1992.
- [29] Toro E.F., Spruce M., and Speares W. Restoration of the contact surface in the harten-lax-van leer riemann solver. *Shock Waves*, 4:25–34, 1994.
- [30] Fraccarollo L. and Toro E.F. Experimental and numerical assessment of the shallow water model for two-dimensional dam-break type problems. *Journal Hydr. Res.*, 33:843–864, 1995.
- [31] Toro E.F. *Riemann Solvers and Numerical Methods for Fluid Dynamics*. Springer, 2nd edition, 1999.
- [32] Westbrook C.K. and Dryer F.L. Simplified reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion Science and Technology*, 27:31–43, 1981.