EPIQ

Collana Tecnica

Compendio

Evaporatori e Condensatori

Autore: Stella Silvio Rudi

Prima Edizione Marzo 2020

PRINCIPI DEGLI EVAPORATORI E CONDENSATORI

Sommario

1. PREMESSA 5
1.1. LA CONCENTRAZIONE 5
1.2. PRODUZIONE DI ACQUA DOLCE 6
2. Evaporazione/Cristallizzazione 7
2.1. Ricompressione meccanica del vapore (MVR) 7
2.2. Ricompressione termica del vapore (TVR) 11
2.3. Evaporatore 14
2.3.1. Tipi di evaporatore 15
2.3.1.1. Evaporatore a tubi orizzontali 15
2.3.1.2. Evaporatore a tubi verticali corti 16
2.3.1.3. Evaporatore a tubi verticali lunghi 17
2.3.2. Apparecchiature ausiliarie 18
2.3.2.1. Scaricatori di condensa e di incondensabili 18
2.3.2.2. Separatori di trascinamenti 19
2.3.2.3. Condensatori e sistemi per il vuoto 19
2.4. Temperatura di ebollizione delle soluzioni 23
2.5. Dimensionamento degli evaporatori 25
2.5.1. Bilanci di energia 26
2.5.2. Equazione di trasferimento del calore 27
2.6. Criterio di Frank-Kamenetskii 31
3. BAGNABILITÀ DI UNA SUPERFICIE 33
3.1. CARATTERIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE 33
3.2. LA TENSIONE SUPERFICIALE DELL'ACQUA 33
3.3. L'ANGOLO DI CONTATTO 34
3.4. L'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO 36
3.5. EFFETTO DELLA RUGOSITÀ 38
3.6. IL MODELLO DI WENZEL 38
3.7. IL MODELLO DI CASSIE BAXTER 39
NOMENCLATURA 40
LETTERE GRECHE 40
PEDICI 41
4. Condensazione 41
4.1. COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO INTERFACCIALE 42
4.2. CONDENSAZIONE A FILM 42

4.3. CONDENSAZIONE A GOCCE 51
4.3.1. LA NUCLEAZIONE DELLA GOCCIA 51
4.4. MODELLO DI SCAMBIO TERMICO SU SUPERFICI LISCE 53
4.4.1. FLUSSO TERMICO SCAMBIATO DALLA SINGOLA GOCCIA 53
4.4.2. DISTRIBUZIONE DELLA POPOLAZIONE DELLE GOCCE 56
4.4.3. FLUSSO TERMICO TOTALE 60
4.5. MODELLO DI SCAMBIO TERMICO SU SUPERFICI NANOSTRUTTURATE 62
NOMENCLATURA 67
LETTERE GRECHE 68
PEDICI 69
5. Evaporatori a Multiplo effetto 70
6. Regolazioni negli impianti di evaporazione 72
Bibliografia 75

Indice delle Tabelle

Tabella 1- Costante ebullioscopica di vari solventi 24

Indice dei Grafici

Grafico 1-Andamento termodinamico del sistema MVR sul diagramma entalpia [h]-entropia[s] 8
Grafico 2-- Analisi termodinamica di un processo TVR sul diagramma entalpia – entropia. 13
Grafico 3- Diagramma Temperatura di ebollizione dei liquidi al variare della pressione. 23
Grafico 4 - Effetto blanketing 30
Grafico 5- Effetto Frank-Kamenetskii 33
Grafico 6 --Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento (o) e recessione (●) al variare della rugosità superficiale. 38
Grafico 7-- Calore scambiato dalla singola goccia, dipende dall'angolo di contatto e dal raggio della goccia. 56
Grafico 8 -— Andamento della densità di popolazione delle gocce sulla superficie al variare della dimensione del raggio. 60
Grafico 9 -— Andamento del flusso termico totale al variare del differenza di temperatura tra quella di saturazione del vapore e quella della superficie. 61
Grafico 10 -— influenza dell'isteresi sul flusso termico scambiato complessivamente dalla goccia. 62

Indice delle Figure

Figura 1- Schema di principi del sistema MVR 8
Figura 2 – Schema impianto TVR 12
Figura 3- Schema eiettore a vapore per lo termocompressione del vapore 12
Figura 4- Evaporatore a tubi orizzontali. 16

Figura 5- Evaporatore a tubi verticali corti 17
Figura 6- Evaporatore a tubi lunghi verticali 17
Figura 7- Sistemi di scarico degli incondensabili 18
Figura 8- Separatore di trascinamento 19
Figura 9- Condensatore barometrico 21
Figura 10- Eiettore 22
Figura 11- Pompa a vuoto meccanica 22
Figura 12- Liquido condensato a film o a bolle 31
Figura 13- Forze intermolecolari 34
Figura 14 -Tensione superficiale su pellicola di acqua che agisce su una cornice ad U 34
Figura 15- Angolo di contatto tra le tre fasiθ 35
Figura 16 - Spostamento dx della linea di contatto della goccia 35
Figura 17 - Goccia sessile, facendola espandere si vede l'angolo di avanzamento, facendola ritirare invece l'angolo di recessione 37
Figura 18- Angolo di avanzamento e recessione della goccia su superficie inclinata ed effetto della forza capillare che si contrappone alla Driving Force 37
Figura 19- Liquido a contatto con la superficie nel modello di Wenzel 39
Figura 20- Il liquido non riempie completamente gli spazi lasciati vuoti dalla superficie, ma sono invece presenti delle tasche d'aria (air pockets) 40
Figura 21- Film di condensato di spessore δ lungo la parete in direzione z 43
Figura 22- Profilo di temperatura nel film di liquido 47
Figura 23– Sforzo del vapore sul film di liquido di spessore δ 48
Figura 24-– Effetto combinato di gravità e sforzo del vapore 50
Figura 25-– Condensazione a gocce su campione in alluminio con rivestimento idrofobico 51
Figura 26– La nucleazione della goccia secondo le due teorie, a sinistra (c) il film di liquido che si rompe per formare le gocce, a destra la nucleazione avviene direttamente per aggregazione di atomi in zone favorevoli 52
Figura 27– Goccia di raggio r su una superficie idrofobica a una temperatura di saturazione Tsat, il layer idrofobico di spessore s, e l'angolo di contatto ϑ 53
Figura 28– Il flusso termico scambiato dalla singola goccia attraverso superfici isoterme $d\Phi$ 54
Figura 29– Diverse morfologie che la goccia può assumere su una superficie nanostrutturata, S, PW ,W ... 63
Figura 30– Modello di scambio termico attraverso una singola goccia (W) nel caso di superficie nanostrutturata. Sono messe in evidenza le resistenze al passaggio di calore 64
Figura 31– Influenza della geometria della superficie su ϑ a) e il raggio massimo b) 66
Figura 32 – Influenza della geometria sul flusso termico scambiato per h=2µm a) e h=1µm b) 66

1. PREMESSA

Generalmente le applicazioni degli evaporatori e condensatori dipendono se il prodotto finale risulta il soluto, oppure il solvente. Nel primo caso di parla di processo di concentrazione, nel secondo caso si parla distillazione dove il distillato generalmente è ottenuto dal vapore acqueo, tipicamente utilizzato per produrre acqua per uso potabile o civile. Il presente studio ha lo scopo di evidenziare i principali fenomeni termo-fisici che intervengono all'interno degli evaporatori-condensatori ed analizza i fattori che influenzano lo scambio termico tra i fluidi e le pareti.

1.1. LA CONCENTRAZIONE

La concentrazione è una operazione unitaria che ha lo scopo di ottenere una soluzione più concentrata a partire da una soluzione più diluita mediante evaporazione del solvente. In questo senso i termini evaporazione e concentrazione vengono spesso usati come sinonimi.

In tale operazione unitaria è previsto un trasferimento simultaneo di materia e di energia, sotto forma di calore, necessario per far bollire il solvente e quindi allontanarlo come vapore dalla soluzione che via via si concentra. Pertanto in questa operazione unitaria in ingresso vi è la soluzione diluita, in uscita vi sono il solvente evaporato e, come residuo, la soluzione concentrata. La concentrazione della soluzione finale dipende dalla quantità di solvente evaporato.

Nella evaporazione/concentrazione sono necessarie grandi quantità di calore, trasferite al solvente mediante vapore di rete saturo secco a bassa pressione (VB) prodotto in apposite caldaie e distribuito mediante tubazioni negli evaporatori, apparecchi che contengono un fascio tubiero detto calandria, in cui il vapor d'acqua condensa, cede il suo calore latente di condensazione/evaporazione e provoca di conseguenza l'ebollizione della soluzione.

Da notare che in questi impianti sono presenti due tipi di vapore:

- vapore di alimentazione: è il vapore di rete utilizzato come fluido di riscaldamento degli evaporatori
- vapore prodotto in ogni evaporatore dall'ebollizione della soluzione. Di solito si concentrano soluzioni acquose per cui anche il vapore prodotto è vapor d'acqua

L'operazione unitaria evaporazione/concentrazione è una operazione complessa e si articola nelle seguenti operazioni unitarie semplici:

- trasmissione del calore
- separazione tra vapore prodotto e soluzione in ebollizione
- economia del vapore di alimentazione, cioè massimo risparmio del vapore di rete

Nella progettazione di questo processo è necessario trovare le condizioni operative ottimali:

- aumentare i coefficienti di scambio termico
- ottimizzare le superfici di scambio termico dei fasci tubieri degli evaporatori
- utilizzare adatti dispositivi per la separazione tra vapore prodotto e liquido trascinato dalla soluzione in ebollizione

Da questo punto di vista l'evaporazione/concentrazione può essere vista come la somma di due processi:

- scambio termico

- separazione liquido-gas

Le applicazioni di questa operazione unitaria sono numerose, tra le quali:

- concentrazione soluzioni di NaOH diluite ottenute per elettrolisi di soluzioni di NaCl. In questi processi industriali oltre a NaOH vengono prodotti anche H_2 e Cl_2
- concentrazione di prodotti alimentari come ad esempio succhi di frutta

1.2.PRODUZIONE DI ACQUA DOLCE

L'acqua dolce, necessaria ad esempio nelle navi, viene prodotta a bordo per molteplici impieghi con apposite apparecchiature denominate distillatori. Diversi sono i tipi di impianti per la produzione di acqua dolce ma essenzialmente essi agiscono o per mezzo di un processo termico di evaporazione e successiva condensazione (impianti ad evaporazione) oppure sfruttando il fenomeno dell'osmosi (impianti ad osmosi inversa).

Gli impianti ad evaporazione consistono di due parti: un evaporatore, nel quale entra acqua salata che per effetto del riscaldamento vaporizza, ed un condensatore, nel quale il vapore viene fatto condensare per raffreddamento, dando luogo al distillato − si tratta di uno scambiatore ad acqua salata in cui il liquido di refrigerante è quello di alimentazione all'evaporatore.

Negli evaporatori più datati la cessione di calore all'acqua di mare avviene per riscaldamento tramite un fascio tubiero posto all'interno della camera di evaporazione (evaporatori a fasci tuberi). In quelli più moderni del tipo "flash" l'acqua salata viene prima riscaldata e poi immessa nella camera di evaporazione dove trova una pressione più bassa della tensione di vapore e si verifica perciò un'evaporazione immediata. Il vantaggio è quello di ridurre i costi di manutenzione legati alla formazione di depositi di calcare sui tubi, incrostazioni che abbassano la conducibilità termica dello scambiatore. Gli evaporatori flash vengono costruiti anche con più camere di evaporazione poste in serie sul percorso dell'acqua salata (evaporatore a cascata), ognuna ad una pressione sempre più bassa in modo da favorire l'evaporazione di una maggiore percentuale di acqua – acqua pompata e riscaldata –, aumentando quindi il guadagno termico.

Gli uni e gli altri mantengono nella camera di evaporazione, in acciaio rivestito o in cupronichel, una pressione inferiore a quella ambiente, mantenuta usualmente da un eiettore idraulico, in questo modo si abbassa considerevolmente la temperatura di evaporazione consentendo usualmente l'evaporazione a 60 °C quando la pressione assoluta è di 0,020 MPa (questi impianti si indicano con il nome di evaporatori a bassa pressione). Negli evaporatori multistadio, ad un primo stadio a 60 °C può seguirne uno a 50 °C con pressione di evaporazione di 0,012 MPa. Si osservi che è usuale recuperare il calore dell'acqua di raffreddamento dei motori per alimentare le serpentine di riscaldamento, questo metodo permette infatti di elevare la temperatura dell'acqua di mare a circa 60 °C.

L'evaporazione provoca la separazione di vapore con tracce di sali e di un residuo liquido a maggiore concentrazione di salinità detto salamoia: in un impianto moderno si produce circa un litro di acqua distillata per ogni litro d'acqua di mare. Da una parte il vapore sale nella camera e attraversa un filtro costituito da una maglia metallica (Monel) e di polipropilene, dove per coalescenza i residui salini si separano e ricadono per gravità nella salamoia, e raggiunge poi il fascio tubiero del condensatore per accumularsi in una coppa da cui viene aspirato. Dall'altra, la salamoia è continuamente integrata dagli apporti dell'acqua salata che evapora, e viene estratta per mantenere bassa la salinità nel pozzetto caldo della camera di evaporazione.

2. Evaporazione/Cristallizzazione

2.1.Ricompressione meccanica del vapore (MVR)

La ricompressione meccanica del vapore rappresenta una metodologia efficiente per concentrare soluzioni in vari processi industriali (può essere impiegata ad esempio nella concentrazione di succhi di frutta e pomodoro, dei mosti d'uva, degli agrumi e del latte).

Essa può sostituire o integrare il sistema tradizionale basato su evaporatori. Per concentrare soluzioni è necessaria infatti una grande quantità di energia che di solito viene conferita mediante vapore prodotto in una caldaia alimentata da un combustibile fossile. Gli impianti solitamente utilizzati per ottenere questo scopo sono quelli così detti a multipli effetti: viene prodotto vapore, che viene adoperato per far evaporare il solvente nella soluzione nella prima colonna. L'analisi dei flussi energetici in entrata ed uscita da essa non è ottimale, in quanto circa l'80% del contenuto entalpico si ritrova nel vapore del solvente. Per tale motivo si mettono in cascata altre colonne, al fine di utilizzare tale energia per concentrare ulteriormente la soluzione.

In alternativa a queste tecniche si può ricorrere, con il medesimo risultato, alla ricompressione meccanica del vapore (MVR). Questo è un processo ad elevata efficienza energetica che consiste nell'incrementare, tramite un compressore meccanico, la pressione (e di conseguenza la temperatura) del vapore proveniente dalla soluzione in ebollizione, che può così essere utilizzato nel processo al posto di quello prodotto in caldaia: quest'ultima rimane per l'avvio del processo e per integrazione, laddove il contenuto entalpico del vapore all'uscita del compressore non fosse adeguato.

Valorizzare il contenuto entalpico del vapore già disponibile, anziché produrne di nuovo, consente di ottenere un cospicuo risparmio di combustibile; inoltre non vi è più la necessità di raffreddare il vapore vivo prodotto tramite condensatore ausiliario, il quale generava ulteriori costi aggiuntivi.

La cospicua riduzione di energia termica consente di bilanciare abbondantemente l'incremento di energia elettrica assorbita dai compressori, facendo pendere il bilancio dalla parte del risparmio di energia primaria. Da un punto di vista numerico, i consumi specifici (elettrici) della RMV sono dell'ordine di 10 ÷ 30 kWh/t acqua prodotta che in termini di energia primaria corrispondono a 78 ÷ 235 kJ/kg contro gli 850 kJ/kg (termico + elettrico) di un impianto a tre effetti.

La ricompressione meccanica consiste nell' aumentare, attraverso un compressore la pressione del vapore proveniente dall'evaporazione della soluzione, fino ad un valore prefissato e inviarlo, poi, nello scambiatore di calore quale mezzo riscaldante per consentire l'evaporazione di ulteriore acqua dal prodotto (Figura 2).

Le trasformazioni termodinamiche relative al processo MVR sono rappresentate sul diagramma entalpia (h) - entropia (s) riportato nella Figura 3. L'acqua, nel suo stato di liquido saturo (punto A), evapora a temperatura e pressione costanti T_1 e P_1 e diviene vapore saturo B. Il vapore viene poi compresso isoentropicamente fino al punto C, corrispondente alla pressione p,. con un lavoro di compressione unitario pari a:

$$w = h_C - h_B$$

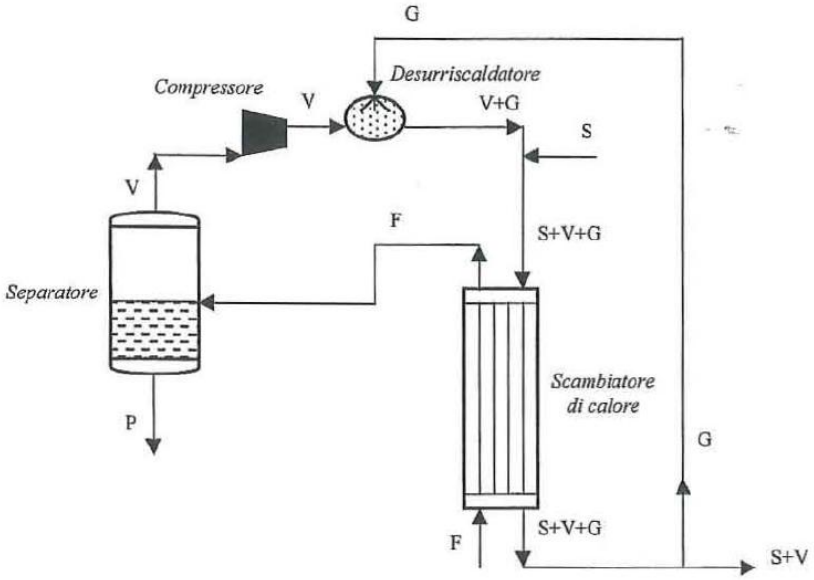


Figura 1- Schema di principi del sistema MVR

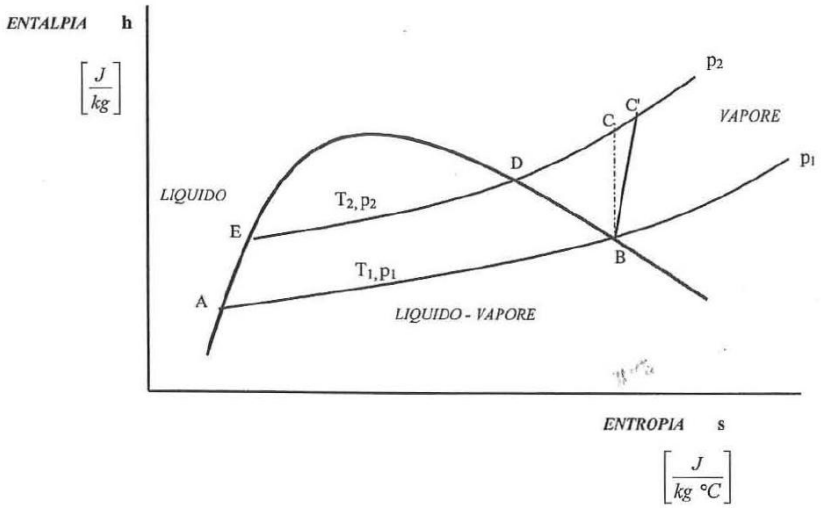


Grafico 1-Andamento termodinamico del sistema MVR sul diagramma entalpia [h]-entropia[s]

La compressione reale presenta un'inefficienza (quantificata dal suo rendimento $\eta_{comp} < 1$) che comporta un aumento di entropia fino al punto C'. con un conseguente ulteriore riscaldamento e un corrispondente aumento del lavoro di compressione unitario fino a l valore:

$$w' = h_{C'} - h_B = \frac{h_C - h_B}{\eta_{comp}}$$

Ai fini della progettazione di un sistema MVR. E in particolare del dimensionamento del compressore, è necessario conoscere il rapporto di compressione R, la potenza assorbita W' e lo portata volumetrica Q da trattare:

$$R = p_2 / p_1$$

$$W' = V \cdot w' = V \cdot \frac{h_C - h_B}{\eta_{comp}}$$

$$Q = V / \rho$$

in cui V e ρ rappresentano. rispettivamente. lo portata massica e lo densità del vapore in ingresso al compressore.
Il vapore al punto C' è surriscaldato ed è opportuno che venga raffreddato fino alla saturazione (punto D) prima di essere introdotto nello scambiatore, poiché il vapore surriscaldato abbasserebbe il coefficiente di scambio termico globale del processo di evaporazione, Il de-surriscaldamento del vapore compresso può essere condotto introducendo del condensato in spray nel condotto del vapore, generando così ulteriore vapore. L'aliquota G di condensato da spruzzare per ottenere tale de-surriscaldamento può essere calcolata dal seguente bilancio entalpico:

$$V \cdot h_{C'} + G \cdot h_E = (V + G) \cdot h_D$$

In alcuni casi, nella pratica industriale, si preferisce lasciare il vapore compresso leggermente surriscaldato, in modo da compensare le eventuali perdite di calore. Il vapore saturo compresso passa quindi allo scambiatore di calore dove condensa, a temperatura e pressione costanti T_2 e p_2 fino al punto E, cedendo una quantità di entalpia specifica pari a h_D - h_E al liquido che evapora.

In genere, per ottenere l'evaporazione desiderata, è necessario far ricorso a una piccola portata ausiliaria (make-up) di vapore vivo S, il cui valore può essere calcolato dal bilancio entalpico globale tra le correnti di prodotto alimentato F, di concentrato uscente P e di condensato scaricato S+V:

$$F \cdot h_F + S \cdot h_D + W' = P \cdot h_p + (S + V) \cdot h_E$$

Il valore di S può anche risultare negativo, indicando che lo quantità di vapore necessaria è inferiore a quella liberata dall'ebollizione e pertanto l'eccesso di vapore deve essere allontanato prima di essere alimentato al compressore.
L'energia necessaria a comprimere il vapore è fornita, prevalentemente, da un motore elettrico: in alternativa, possono essere utilizzati turbine a vapore, turbine a gas o motori a combustione interna.
I compressori utilizzati sono volumetrici (a lobi e a vite) oppure dinamici (centrifughi e assiali). I primi sono in genere adatti per piccole potenzialità, quelli assiali per potenzialità molto elevate, mentre i centrifughi coprono le fasce medie, tipiche dei processi di evaporazione degli alimenti e quindi risultano i più diffusi.
In alternativa ai compressori è possibile adottare macchine tecnologica mente più semplici, come i ventilatori, che sono caratterizzati da elevata resa energetica, lunga vita utile, minore rumorosità, manutenzione più semplice e costo contenuto:
il loro utilizzo, però, è pesantemente limitato dai bassi rapporti di compressione (circa 1,5) e, quindi, dai conseguenti ridotti ΔT di scambio termico. Nel corso dell'evaporazione, lo sporcamento dello scambiatore

riduce l'efficienza dello scambio termico e quindi lo portata in ingresso al compressore, causandone un funzionamento instabile.
Per questo motivo, il compressore è in genere azionato da un motore elettrico dotato di inverter, che regola lo velocità di lavoro del compressore, compensando le variazioni di portata.
Il compressore necessita, inoltre, di una delicata manutenzione e di particolari accorgimenti, soprattutto se è di tipo centrifugo, in quanto, lavorando ad alte velocità, è di fondamentale importanza impedire che eventuali particelle, trascinate dal vapore, possano impattare sul compressore e danneggiarlo. A questo scopo, di solito, si pone a monte del compressore un abbattitore di nebbie ed, eventualmente, si surriscalda leggermente il vapore per evitare che esso condensi nel condotto di aspirazione.
L'efficienza di un sistema MVR può essere valutata in base al Coefficiente di Prestazione (COP), calcolato come rapporto fra il calore ottenibile con lo condensazione del vapore ricompresso e l'energia richiesta dal compressore:

$$COP = \frac{(V + L')(h_D - h_E)}{V(h_{C'} - h_B)} = \eta_{comp} \frac{V + L'}{V} \frac{(h_D - h_E)}{(h_C - h_B)}$$

Il COP, oltre a dipendere linearmente, ovviamente, dal rendimento del compressore, varia in proporzione inversa all'incremento di temperatura subito dal vapore durante lo compressione: per grossi impianti che operano con un salto di temperatura di 5-7°C sono abbastanza comuni valori di COP dell'ordine di 25, con punte fino a 60.

La MVR può essere applicata a evaporatori di qualunque tipo (anche se si adatta meglio a quelli a film cadente. operanti con piccoli salti di temperatura) e in differenti soluzioni impiantistiche: singolo o multiplo effetto, in serie o in parallelo. Una soluzione tecnologica che sembra essere promettente è rappresentata da impianti ibridi, in cui lo MVR viene utilizzata per sottrarre l'80-90% di acqua, mentre l'incremento successivo di concentrazione è realizzato con l'ausilio di finitori a vapore. In tal modo. i costi di compressione che subiscono un aumento notevole proprio quando bisogna raggiungere alte concentrazioni, si ridurrebbero drasticamente anche se si aggiungerebbero ulteriori costi relativi ai consumi di vapore negli effetti finitori.

La differenza di temperatura $T_2 - T_1$ tra il vapore che condensa ad alta pressione e il prodotto che bolle a bassa pressione costituisce il ΔT utile di scambio che dipende dalla pressione a cui viene compresso il vapore e quindi, dal rapporto di compressione R che, pertanto, rappresenta la principale variabile di progetto su cui ottimizzare l'impianto in termini di economia totale. Infatti, l'aumento di R determina, da un lato, l'incremento del ΔT utile e, quindi una riduzione della superficie e dei costi dello scambiatore. dall'altro, un incremento del lavoro di compressione e, quindi, dei costi fissi e operativi relativi al compressore.
La scelta economicamente più vantaggiosa per lo MVR consiste nel lavorare con rapporti di compressione contenuti, in genere non superiori a 2, cui corrispondono ΔT utili di circa 5 - 15°C.

Rispetto ai tradizionali sistemi di evaporazione, i vantaggi principali della tecnologia MVR sono rappresentati da:

- forte riduzione dei consumi di vapore e quindi dei costi di combustibile, dal momento che l'evaporazione dell' acqua, a parte lo fase di avviamento (che, comunque, in alcuni impianti di

piccola dimensione, viene assicurata da resistenze elettriche) e l'eventuale make-up, avviene a spese del calore latente di condensazione del vapore ricompresso e non di quello vivo;

- abbattimento pressoché totale dei consumi e dei costi di acqua di condensazione, poiché si viene a creare un circuito chiuso di vapore;
- ridotto impatto ambientale, grazie alla drastica riduzione dei consumi di combustibile e di acqua e alle ridotte emissioni gassose.

A fronte di ciò, è necessario segnalare alcuni svantaggi. tra cui:

- il compressore è abbastanza costoso e richiede costi di manutenzione più elevati rispetto alle altre parti dell'evaporatore:
- i consumi specifici di energia elettrica, per alcune tipologie di prodotto e di processo, possono diventare eccessivi;
- a causa del ridotto ΔT, per ottenere elevate produzioni l'evaporatore deve essere sufficientemente grande: inoltre, per lo stesso motivo, i sistemi MVR non sono adatti per prodotti che hanno alti punti di ebollizione o che presentano un notevole innalzamento ebullioscopico.

2.2.Ricompressione termica del vapore (TVR)

Un sistema di termocompressione del vapore si basa sull'utilizzo di un eiettore a vapore, che è un dispositivo o getto in cui il vapore vivo ad alta pressione trascina e comprime una parte del vapore a bassa pressione liberato dall'evaporazione, consentendo di ottenere un vapore a pressione tale da poter essere poi utilizzato nello scambiatore per far evaporare ulteriore acqua dal prodotto (Figura 4).

Il processo all'interno dell'eiettore comprende tre fasi fondamentali: l'espansione del vapore vivo nell'ugello a; l'aspirazione e il trascinamento del vapore a bassa pressione nella sezione b; lo compressione della miscela di vapori nel diffusore d (Figura 5) . Con riferimento al diagramma h - s riportato nella Figura 6, lo portata S di vapore vivo (punto B_s) a pressione p_3 è indotta a espandersi nell' ugello fino alla pressione p_1; se B_{s1} è lo stato finale corrispondente a una espansione isoentropica ideale e $B_{s1'}$· quello corrispondente all'espansione reale, il rendimento dell'espansione risulta:

$$\eta_{esp} = \frac{h_{Bs} - h_{BS1'}}{h_{Bs} - h_{BS1}}$$

Pertanto, lo potenza fornita dall'espansione del vapore vivo è pari a:

$$W'_{esp} = S \cdot \eta_{esp} \cdot (h_{BS} - h_{BS1})$$

Tale vapore passa poi ad alta velocità nello spazio di miscelazione, dove aspira lo portata V' di vapore a bassa pressione p_1 (punto B) e si miscela ad esso trasferendogli parte dello sua quantità di moto.

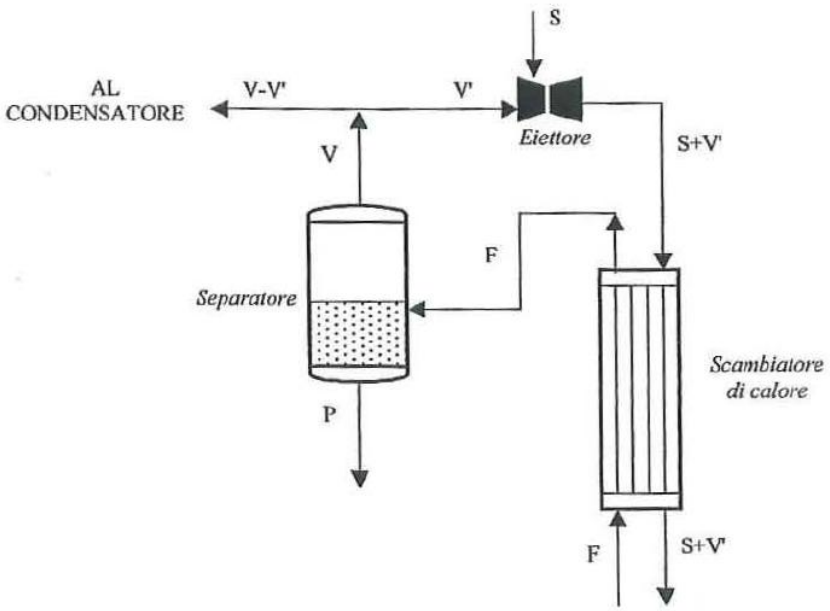


Figura 2 – Schema impianto TVR

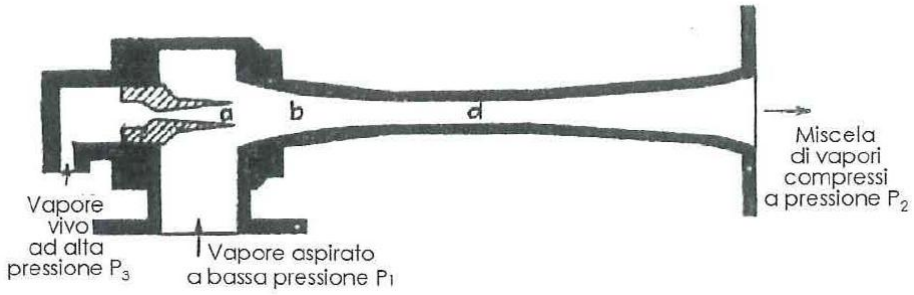


Figura 3- Schema eiettore a vapore per lo termocompressione del vapore

Poiché in questo trasporto di quantità di moto vi è un'ulteriore perdita di energia, quantificata dal rendimento di trascina mento η_{tr}, la potenza effettivamente disponibile risulta:

$$W''_{esp} = S \cdot \eta_{esp} \cdot \eta_{tr} \cdot (h_{BS} - h_{BS1})$$

Dalla miscelazione delle due correnti di vapore, si ottiene una corrente di portata S+V', corrispondente al punto C, che, nel diffusore, è compressa fino alla pressione di scarico p_2 a spese del lavoro di compressione risultante dalla conversione dell'energia cinetica del vapore vivo in energia di pressione. Se D è lo stato finale corrispondente a una compressione isoentropica ideale e D' quella corrispondente alla compressione reale, il rendimento della compressione risulta:

$$\eta_{comp} = \frac{h_D - h_C}{h_{D'} - h_C}$$

Quindi, lo potenza richiesta per lo compressione della miscela di vapore è pari a:

$$W'_{comp} = (V' + S) \cdot \frac{(h_D - h_C)}{\eta_{comp}}$$

Uguagliando W''_{esp} e W'_{comp}, si ottiene il rapporto di trascinamento τ:

$$\tau = \frac{V'}{S} = \eta_{esp} \cdot \eta_{comp} \cdot \eta_{tr} \frac{h_{BS} - h_{BS1}}{h_D - h_C} - 1$$

Tale equazione deve essere risolta per tentativi, tenendo conto della relazione termodinamica dell' isoentropica ideale che lega ho e hc e del bilancio entalpico sull'eiettore:

$$V' \cdot h_B + S \cdot h_{BS} = (S + V') \cdot h_{D'}$$

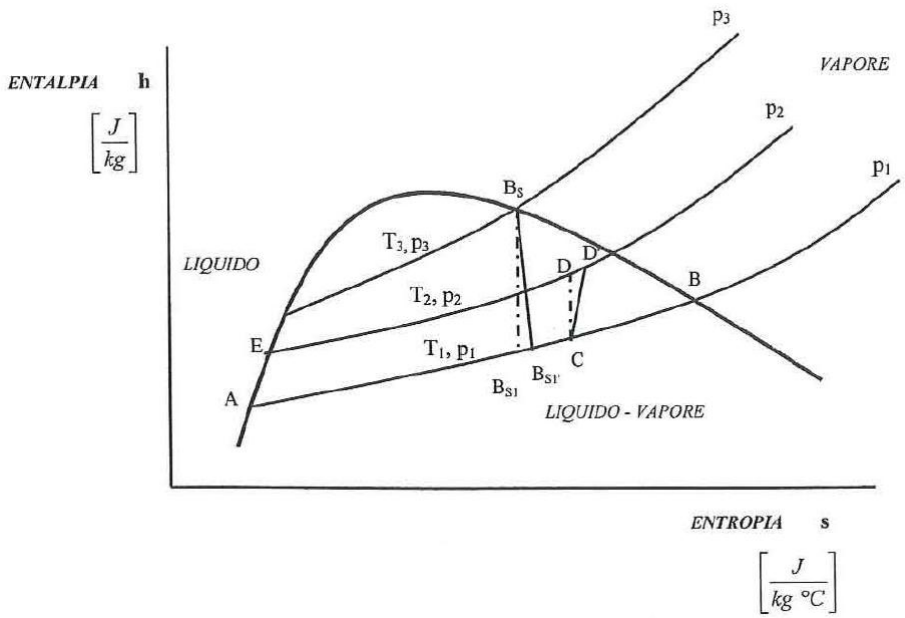


Grafico 2-- Analisi termodinamica di un processo TVR sul diagramma entalpia – entropia.

Noto il valore di τ , i valori di V' e S sono c alcolati mediante il bilancio entalpico globale, che risulta essere:

$$F \cdot h_F + Sh_{BS} = P \cdot h_P + (V - V') \cdot h_B + (S + V') \cdot h_E$$

Per massimizzare t e quindi il risparmio di vapore vivo, oltre a utilizzare un dispositivo di termocompressione ben progettato con un elevato rendimento (in genere il rendimento globale è compreso tra 0,75 e 0,80, con rendimenti individuali dell'ordine η_{esp} = 0,95 - 0,98; η_{comp}= 0,90 - 0,95 e η_{tr} = 0,80-0,85), sarebbe opportuno fissare, in fase di progetto, bassi valori di p_2 cui però corrispondono bassi ΔT e quindi maggiori superfici di scambio e costi di impianto. Generalmente, per operare con un conveniente risparmio del consumo di vapore, il campo di esercizio è relativo a una differenza di temperatura di 12 - 15°C; al di sopra dei 20°C, invece, i risparmi di vapore si riducono notevolmente.
L'applicazione dei sistemi TVR si rivela particolarmente favorevole laddove si disponga di vapore di rete a elevata pressione, in grado di raggiungere nel termocompressore lo p_2 fissata con ridotto fabbisogno di vapore vivo. Una regola pratica per valutare se lo pressione del vapore vivo disponibile è tale da rendere opportuno l'utilizzo di un termocompressore consiste nel verificare che sia soddisfatta lo relazione:

$$\frac{p_3}{p_2} > 1.3\frac{p_2}{p_1}$$

I vantaggi principali di un sistema TVR consistono in:

- riduzione dei consumi di vapore e quindi dei costi di combustibile e di acqua di condensazione;
- costi di investimento e operativi contenuti;
- capacità di operare senza difficoltà con grosse portate di vapore e quindi di lavorare sottovuoto;
- manutenzione semplice.

Gli svantaggi maggiori, invece, sono:

- bassa efficienza meccanica;
- scarsa flessibilità, rispetto alla variabilità delle condizioni operative, in quanto se il flusso o le pressioni cambiano rispetto alle condizioni di progetto, le prestazioni peggiorano drasticamente;
- rapporti di compressione bassi, quindi moderati ΔT che non ne consentono l'applicazione per prodotti con elevati innalzamenti ebullioscopici;
- a causa del trascina mento, le condense risultano sporche ed alcaline e pertanto non possono essere riutilizzate in caldaia.

2.3.Evaporatore

La concentrazione è una operazione unitaria che ha lo scopo di ottenere una soluzione più concentrata a partire da una soluzione più diluita mediante evaporazione del solvente. In questo senso i termini evaporazione e concentrazione vengono spesso usati come sinonimi.
In tale operazione unitaria è previsto un trasferimento simultaneo di materia e di energia, sotto forma di calore, necessario per far bollire il solvente e quindi allontanarlo come vapore dalla soluzione che via via si concentra. Pertanto in questa operazione unitaria in ingresso vi è la soluzione diluita, in uscita vi sono il solvente evaporato e, come residuo, la soluzione concentrata. La concentrazione della soluzione finale dipende dalla quantità di solvente evaporato.
Nella evaporazione/concentrazione sono necessarie grandi quantità di calore, trasferite al solvente mediante vapore di rete saturo secco a bassa pressione (VB) prodotto in apposite caldaie e distribuito mediante tubazioni negli evaporatori, apparecchi che contengono un fascio tubiero detto calandria, in cui il vapor d'acqua condensa, cede il suo calore latente di condensazione/evaporazione e provoca di conseguenza l'ebollizione della soluzione.
Da notare che in questi impianti sono presenti due tipi di vapore:

- vapore di alimentazione: è il vapore di rete utilizzato come fluido di riscaldamento degli evaporatori
- vapore prodotto in ogni evaporatore dall'ebollizione della soluzione. Di solito si concentrano soluzioni acquose per cui anche il vapore prodotto è vapor d'acqua.

L'operazione unitaria evaporazione/concentrazione è una operazione complessa e si articola nelle seguenti operazioni unitarie semplici:

- trasmissione del calore
- separazione tra vapore prodotto e soluzione in ebollizione
- economia del vapore di alimentazione, cioè massimo risparmio del vapore di rete.

Nella progettazione di questo processo è necessario trovare le condizioni operative ottimali:

- aumentare i coefficienti di scambio termico
- ottimizzare le superfici di scambio termico dei fasci tubieri degli evaporatori
- utilizzare adatti dispositivi per la separazione tra vapore prodotto e liquido trascinato dalla soluzione in ebollizione.

Da questo punto di vista l'evaporazione/concentrazione può essere vista come la somma di due processi:

- scambio termico
- separazione liquido-gas

2.3.1. Tipi di evaporatore

Gli evaporatori sono gli apparecchi nei quali si deve trasferire calore tra il vapore di rete e la soluzione da concentrare, mediante un fascio tubiero detto calandria. Si possono classificare in vario modo a seconda di come avviene lo scambio termico ed in base alla disposizione dei tubi.

In base al tipo di scambio termico si hanno evaporatori:

- a circolazione naturale: la soluzione si muove nel fascio tubiero esclusivamente grazie ai moti convettivi dovuti al gradiente termico
- a circolazione forzata: il movimento della soluzione nel fascio tubiero è provocato da una pompa di circolazione esterna.

In base alla disposizione dei tubi si hanno evaporatori:

- a tubi orizzontali
- a tubi verticali, corti o lunghi.

2.3.1.1. Evaporatore a tubi orizzontali

In questo evaporatore è presente un fascio tubiero orizzontale collegato a due camere all'interno delle quali viene immesso il vapore di rete ed esce la condensa.

La soluzione da concentrare si trova all'esterno dei tubi mentre all'interno dei tubi viene fatto passare il vapore di rete saturo secco di riscaldamento che condensa ed esce sotto forma di vapore condensato, insieme ai gas in condensabili (aria) presenti nel vapore di rete. Il calore latente ceduto passa attraverso la parete dei tubi e fa bollire la soluzione diluita che viene alimentata al di sopra del fascio tubiero. Dal basso esce la soluzione concentrata.

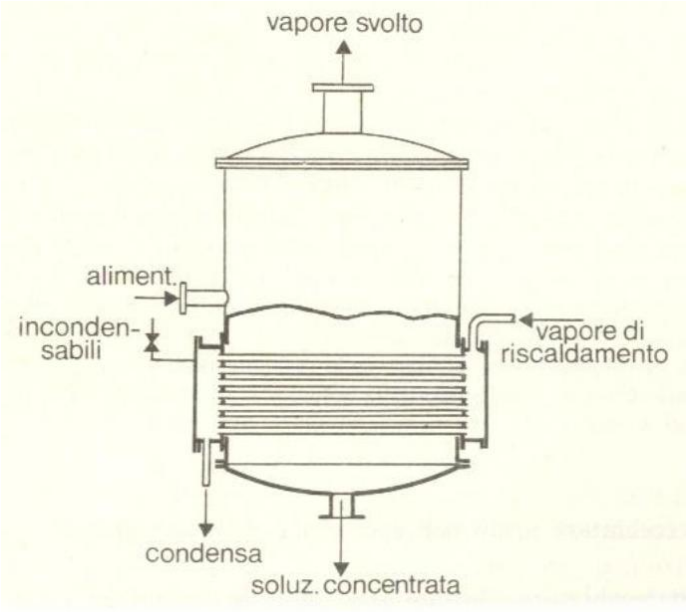


Figura 4- Evaporatore a tubi orizzontali.

Gli impianti ad evaporazione consistono di un evaporatore, nel quale entra la salamoia satura che per effetto del riscaldamento vaporizza, il vapore prodotto viene fatto condensare per raffreddamento, dando luogo al distillato – si tratta di uno scambiatore ad acqua salata in cui il liquido di refrigerante è quello di alimentazione all'evaporatore.
Negli evaporatori più datati la cessione di calore alla salamoia avviene per riscaldamento tramite un fascio tubiero posto all'interno della camera di evaporazione (evaporatori a fasci tuberi).

La soluzione che circonda il fascio tubiero è caratterizzata da moti convettivi spontanei e quindi si tratta di un evaporatore circolazione naturale: la soluzione più calda a contatto con i tubi sale verso l'alto attraverso il fascio di tubi mentre quella più fredda scende verso il basso nella parte esterna del fascio tubiero. Dato che il fascio di tubi si trova al centro dei moti convettivi, li ostacola e quindi si ha un peggioramento del coefficiente globale di scambio termico U che, infatti, è il più basso tra tutti gli evaporatori. Il trasferimento di calore avviene per convezione tra la parete dei tubi e la soluzione e la posizione del fascio di tubi diminuisce i coefficienti di pellicola h diminuendo di conseguenza anche U.
Data la loro modesta efficienza gli evaporatori a tubi orizzontali sono usati per piccole installazioni con soluzioni diluite che non tendono a formare schiume.

2.3.1.2. Evaporatore a tubi verticali corti

E' detto anche evaporatore standard o evaporatore a calandria. Si tratta del tipo di evaporatore più diffuso. E' costituito da una "ciambella" di tubi verticali con un tubo con diametro maggiore al centro del fascio, mentre i tubi laterali hanno un diametro minore.

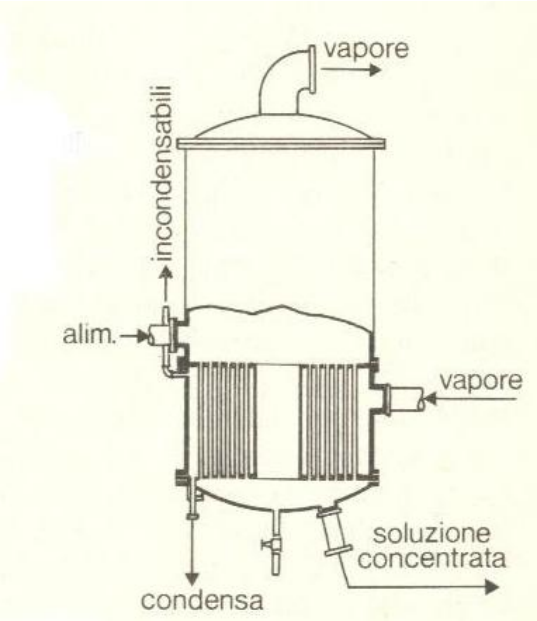


Figura 5- Evaporatore a tubi verticali corti

E' un evaporatore a circolazione naturale: per effetto del gradiente termico si innescano moti convettivi: la soluzione più calda sale nei tubi più piccoli, si raffredda e scende all'interno del tubo centrale. Questo tipo di moto riduce le pellicole di fluido aderenti ai tubi e quindi aumentano sia il coefficiente di pellicola h che il coefficiente globale di scambio termico U.
I tubi del fascio hanno lunghezza di 120-180 cm e diametri 4-6 cm. La soluzione viene alimentata al di sopra del fascio e grazie al battente di liquido formato impedisce l'ebollizione tumultuosa della soluzione e quindi riduce le goccioline di liquido trascinate. Sono molto usati (soluzioni zuccherine, ecc.) grazie al loro elevato coefficiente globale di trasferimento del calore ed alla facilità di pulizia e di eliminazione delle incrostazioni.

2.3.1.3. Evaporatore a tubi verticali lunghi

E' detto anche evaporatore Kestner. In questo evaporatore la calandria è più lunga (6-7 m con diametro dei tubi di circa 2 cm) e non vi è il tubo centrale con maggior diametro perché tutti i tubi sono uguali.

Figura 6- Evaporatore a tubi lunghi verticali

La soluzione diluita viene alimentata dal basso, mentre il vapore condensa all'esterno dei tubi. Risalendo nei tubi la soluzione bolle e il vapore sviluppata occupa la parte centrale di ogni tubo, formando un film

sottile di liquido contro la parete che viene trascinato dal vapore verso l'alto. In tal modo si ha un coefficiente globale di scambio termico molto più elevato rispetto agli evaporatori standard. Inoltre, data la lunghezza dei tubi, la pressione diminuisce verso l'alto e quindi diminuisce anche la temperatura di ebollizione della soluzione che si troverà presto surriscaldata rispetto al vapore e quindi evaporerà in modo particolarmente veloce, conferendo a questi evaporatori una grande potenzialità, cioè una elevata capacità evaporante.
Il vapore e la soluzione residua escono ad elevata velocità dall'alto dei tubi, urtano contro un diaframma che abbatte le goccioline di liquido che ricadono verso il basso come soluzione concentrata, mentre il vapore prodotto esce dalla testa dell'evaporatore.
L'evaporatore Kestner trova molte applicazioni anche in campo alimentare per soluzioni diluite che devono subire elevate concentrazioni; non può essere usato con soluzioni che tendono a cristallizzare perché i cristalli occluderebbero i tubi.

2.3.2. Apparecchiature ausiliarie

Il funzionamento degli evaporatori richiede la presenza di apparecchiature ausiliarie, non direttamente impiegate per il processo di evaporazione ma complementari ad esso.

2.3.2.1. Scaricatori di condensa e di incondensabili

In tutti gli apparecchi riscaldati mediante vapor d'acqua il trasferimento di calore si ha grazie alla condensazione del vapore ed alla cessione del suo elevato calore latente di condensazione; ciò spiega perché il vapor d'acqua sia uno dei fluidi diatermici di riscaldamento più usati. Tuttavia la condensa formata deve essere allontanata perché se altrimenti formerebbe pellicole liquide di rilevante spessore che peggiorerebbero il coefficiente globale di scambio termico e quindi ridurrebbero il calore scambiato.
Inoltre il vapore viene prodotto in caldaie e successivamente distribuito nella rete di riscaldamento dell'impianto: pertanto nel vapore di rete vi sono sempre piccole quantità di gas in condensabili (aria) che tendono ad accumularsi all'interno degli apparecchi riscaldati in quanto incondensabili e perciò limiterebbero il volume a disposizione del vapore di rete peggiorando lo scambio termico.
Vi è quindi la necessità di scaricare il vapore non appena si trasforma in condensa e gli incondensabili accumulati. D'altra parte bisogna far si che il vapore non venga scaricato tale e quale per non avere perdite di fluido riscaldante.
Gli evaporatori sono dotati di scaricatori di condensa, che provvedono ad eliminarla condensa non appena si forma impedendo nel contempo al vapore di uscire; insieme alla condensa vengono eliminati anche gli in condensabili. Gli scaricatori di condensa possono essere meccanici o termostatici:

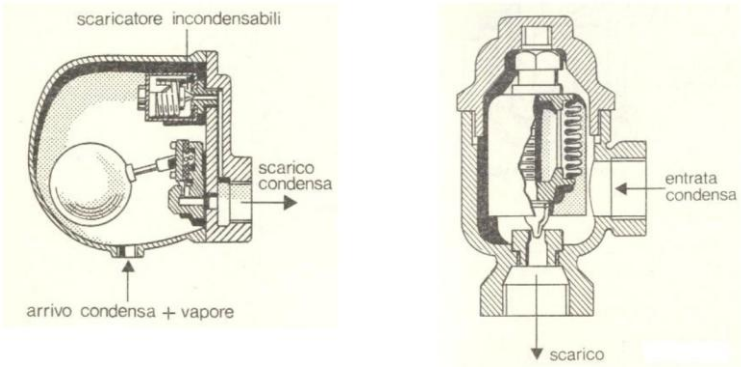


Figura 7- Sistemi di scarico degli incondensabili

- **scaricatori meccanici**: come esempio si considera lo scaricatore a galleggiante, in cui la condensa formata solleva un galleggiante a sfera; quando viene raggiunto un livello prestabilito il galleggiante comanda l'apertura di una valvola che scarica la condensa. Il galleggiante si abbassa nuovamente chiudendo la valvola ed iniziando un nuovo ciclo di accumulo e scarico della condensa. Nella parte superiore una valvola a pressione permette lo scarico degli in condensabili evitando il loro accumulo
- **scaricatori termostatici**: come esempio si considera lo scaricatore e pressioni bilanciate, in cui è presente un soffietto contenente un liquido molto volatile che evapora quando la condensa calda entra nello scaricatore. Il soffietto si dilata chiudendo la valvola di uscita. In seguito la condensa che si accumula si raffredda, il soffietto si contrae aprendo la valvola di scarico e provocando l'uscita della condensa. Anche in questo caso lo scarico della condensa risulta intermittente. Questo dispositivo può anche essere usato per scaricare i gas in condensabili, da solo oppure posizionato nella parte superiore di uno scaricatore a galleggiante.

2.3.2.2. Separatori di trascinamenti

Il vapore sviluppato per ebollizione della soluzione negli evaporatori può trascinare, a causa dell'alta velocità, gocce di liquido che devono essere separate dal vapore e recuperate per non avere perdita di soluto. Per limitare il problema all'interno degli evaporatori si usano diaframmi e materassini anti-trascinamento che hanno lo scopo di abbattere le goccioline di liquido.
Inoltre il vapore uscente viene mandato in appositi separatori di trascinamenti tra cui i separatori a ciclone, che trovano applicazione in generale per le separazioni liquido-gas e solido-gas.
E' costituito da un recipiente cilindrico con fondo tronco-conico; la corrente di vapore entra tangenzialmente e, grazie a diaframmi, è costretto a compiere un percorso a spirale verso il basso, nel quale si sviluppa una notevole forza centrifuga che proietta le gocce di liquido trascinate (o le particelle di solido) contro le pareti del ciclone. Le gocce di liquido scendono infine per gravità dalla parte tronco-conica mentre il vapore privato del liquido trascinato esce dalla parte superiore dell'apparecchio.

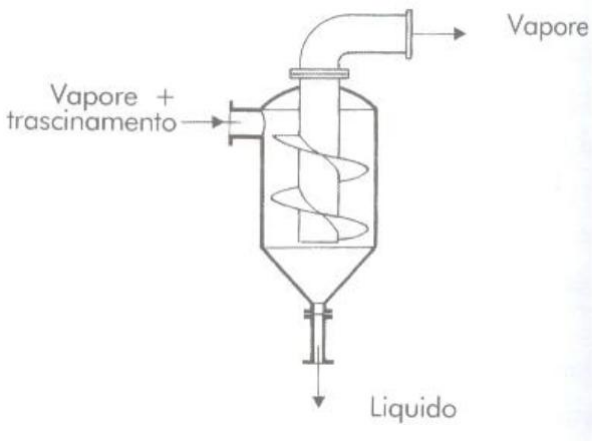


Figura 8- Separatore di trascinamento

2.3.2.3. Condensatori e sistemi per il vuoto

Negli evaporatori si lavora in depressione, creando cioè un opportuno grado di vuoto. Ciò perché la temperatura di ebollizione della soluzione dipende dalla pressione esercitata su di essa: al diminuire della

pressione diminuisce il punto di ebollizione e quindi si può fornire meno calore risparmiando vapore di rete di riscaldamento.
Infatti, tenendo conto che nella evaporazione il calore scambiato tra soluzione diluita in ebollizione e vapore di rete di riscaldamento viene scambiato mediante convezione e conduzione, scrivendo l'equazione generale di trasferimento del calore per un evaporatore si ha:

$$Q = U_D \cdot A \cdot \Delta T \qquad Q = U_D \cdot A \cdot (T_W - T_S)$$

Dove T_W è la temperatura del vapore di rete e T_S è la temperatura di ebollizione della soluzione, essendo il relativo ΔT il salto termico utile tra vapore di riscaldamento e vapore prodotto. Non compare un ΔT_{ml} perché il vapore condensa a temperatura costante (T_W) e la soluzione bolle a temperatura costante (T_S). E' evidente che lavorando a pressione ridotta (< 1 atm) il valore di T_S diminuisce e quindi aumenta ΔT per cui, a parità di calore scambiato, diminuisce l'area di scambio termico richiesta A e quindi è possibile costruire impianti più piccoli, oppure aumentare la quantità di calore scambiato Q.
Vi è però un inconveniente: se T_S è troppo bassa a causa di un grado di vuoto molto spinto, aumenta la viscosità della soluzione e quindi la dimensione delle pellicole di liquido aderenti ai tubi dell'evaporatore: ne consegue una diminuzione del coefficiente di pellicola h ed un conseguente peggioramento di U_D.
Per mantenere il grado di vuoto richiesto nell'impianto, i vapori prodotti dall'ebollizione della soluzione diluita, in genere vapor d'acqua visto che si concentrano quasi sempre soluzioni acquose, devono essere allontanati dall'evaporatore, condensati e quindi scaricati a pressione atmosferica. Si usano condensatori a miscela alimentati con acqua di raffreddamento che viene direttamente mescolata al vapore da condensare, visto che si tratta in ogni caso di acqua. Se invece i vapori prodotti non sono acquosi ma organici si utilizzano condensatori a superficie, degli scambiatori di calore in cui l'acqua di raffreddamento circola dal lato tubi e il vapore da condensare dal lato "shell": il vapore condensa a goccia sul fascio tubiero e non si ha miscelazione delle due correnti.
Il modello più comune di condensatore a miscela è il condensatore barometrico: si tratta di un cilindro a piatti in cui il vapore prodotto dall'ebollizione della soluzione e gli eventuali in condensabili entra dal basso e incontra in controcorrente un flusso di acqua di raffreddamento: il contatto permette la condensazione del vapore che si scarica per gravità nel pozzo caldo, detto anche pozzetto barometrico, tramite una canna (o colonna) barometrica; dal pozzetto viene poi scaricata l'acqua di condensa ormai a pressione atmosferica.
Il pozzo caldo garantisce la tenuta idraulica dell'impianto: è quindi necessario che l'acqua contenuta nel pozzetto non possa salire nel condensatore a miscela per effetto della depressione presente in quest'ultimo perché altrimenti lo allagherebbe impedendo l'arrivo del vapore svolto dall'evaporatore e quindi la sua condensazione totale.

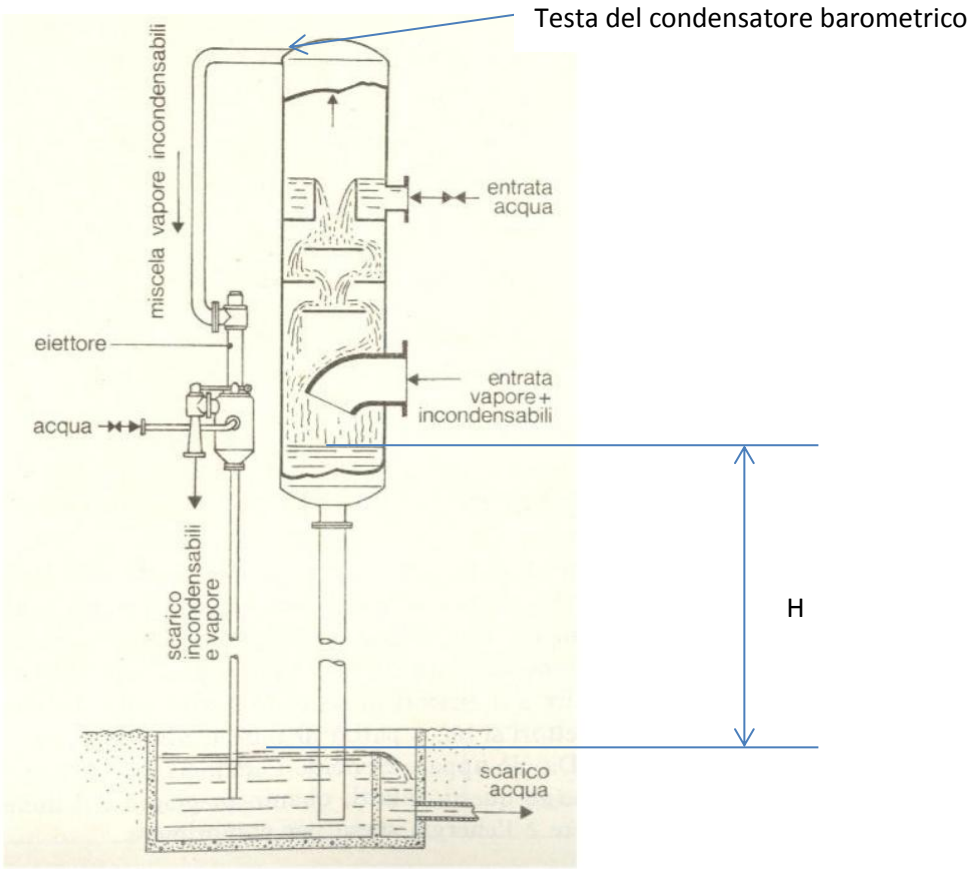


Figura 9- Condensatore barometrico

Per rispondere a questa necessità pertanto la canna barometrica deve avere una altezza [H] di sicurezza superiore a 10 m circa, in pratica 11-12 m. Tali altezze garantiscono che l'acqua del pozzetto non potrà salire nel condensatore nemmeno per una pressione nulla P1 = 0, cioè in condizioni di vuoto assoluto, al suo interno.

Il condensatore barometrico è collegato al sistema a vuoto, che realizza un opportuno grado di vuoto sia nell'evaporatore sia nel condensatore stesso e che aspira in tal modo i vapori prodotti nell'ebollizione della soluzione diluita. Il condensatore barometrico ha proprio lo scopo di abbattere totalmente i vapori impedendo loro di arrivare al sistema a vuoto.

Per realizzare la depressione richiesta si possono utilizzare due tipi di sistemi a vuoto:

- eiettori
- pompe ad anello liquido

Un eiettore è costituito da un tubo cilindrico con una strozzatura, detta ugello, al suo interno. Viene alimentato con vapore a media-alta pressione (fluido primario): quando il fluido primario attraversa l'ugello, per effetto del teorema di Bernoulli, a causa della strozzatura diminuisce la sezione di passaggio, quindi aumenta la velocità, cioè l'energia cinetica e di conseguenza, visto che la somma delle energie di un fluido deve rimanere costante, diminuisce l'energia di pressione, cioè nei pressi dell'ugello si crea una depressione che aspira il vapore uscente dal condensatore (fluido secondario).

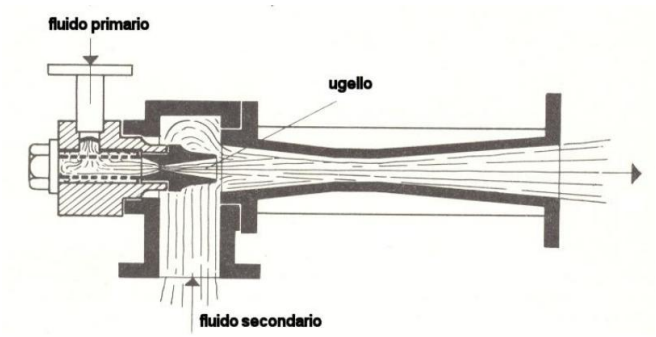


Figura 10- Eiettore

In seguito i due fluidi, miscelati insieme, incontrano un nuovo allargamento di sezione, detto diffusore, dove convertono nuovamente energia cinetica in energia di pressione e quindi si riduce la velocità di flusso della corrente. Collegando l'eiettore alla testa del condensatore barometrico si crea il vuoto nell'impianto; il grado di vuoto è regolabile variando la portata di fluido primario.
Gli eiettori sono molto efficienti, non hanno organi meccanici in movimento e quindi non necessitano di manutenzioni ma consumano molta energia in quanto richiedono per funzionare vapor d'acqua a pressioni medio-alte e quindi particolari caldaie per la loro produzione e distribuzione. Sono quindi apparecchi costosi nell'economia del processo.
Si possono usare in alternativa le pompe ad anello liquido come dispositivi per la produzione del vuoto, che non hanno gli stessi vantaggi meccanici degli eiettori ma consumano meno energia e quindi, alla fine, sono più convenienti. Sono costituite da una carcassa esterna nella quale è inserita una girante eccentrica a palette, immersa in un liquido con una bassa tensione di vapore. Quando la girante ruota ad elevata velocità solleva il liquido che forma un anello a contatto con le pareti della pompa, che garantisce la necessaria tenuta idraulica.
Il moto rotatorio della girante richiama l'aeriforme dalla luce di aspirazione e lo convoglia verso la luce di mandata. In questo percorso, visto che la girante non è al centro della pompa, si creano vani con volumi crescenti inizialmente e poi decrescenti. L'aeriforme aspirato viene quindi compresso ed infine espulso dalla pompa.
La quantità di liquido dentro al pompa deve rimanere costante: per questo i vapori uscenti dagli evaporatori devono essere totalmente condensati.

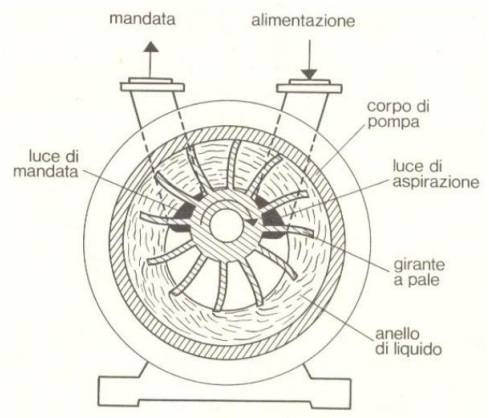


Figura 11- Pompa a vuoto meccanica

2.4. Temperatura di ebollizione delle soluzioni

E' noto che inserendo un liquido puro in un recipiente chiuso, si nota una spontanea evaporazione del liquido, fino a raggiungere un equilibrio dinamico; all'equilibrio la quantità di liquido che evapora è uguale alla quantità di vapore che condensa. La tendenza del liquido ad evaporare è detta tensione di vapore e si misura attraverso la pressione esercitata dal vapore saturo (in presenza di liquido) sulla superficie libera del liquido, detta pressione di vapore. La tensione di vapore di un liquido ha le dimensioni di una pressione (atm. Torr, ecc.).

E' importante sottolineare che l'evaporazione interessa solo le particelle di liquido che si trovano all'interfaccia, cioè sul pelo libero del liquido stesso.

La tensione di vapore dipende dalla temperatura secondo l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda_{ev}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

dove R è la costante dei gas perfetti, λ_{ev} è il calore latente di evaporazione del liquido, p_2 e p_1 sono le tensioni di vapore del liquido puro alle temperature T_1 e T_2. Riportando in grafico tale equazione si ottiene il ben noto andamento esponenziale delle tensioni di vapore, ovvero un andamento lineare riportando il grafico su scala logaritmica.

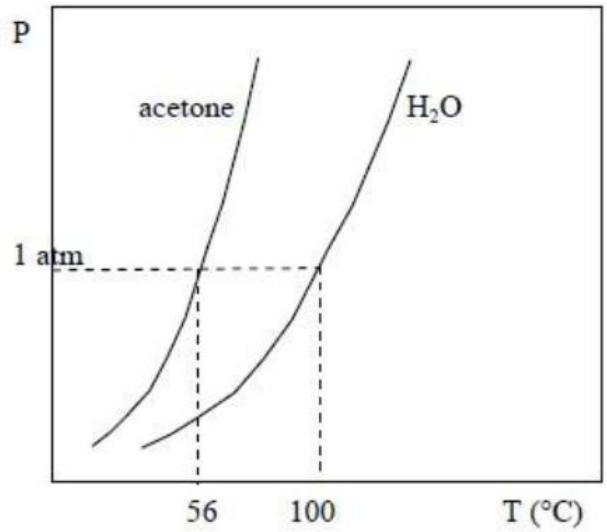


Grafico 3- Diagramma Temperatura di ebollizione dei liquidi al variare della pressione.

La tensione di vapore di un liquido aumenta pertanto con la temperatura: quando la tensione di vapore eguaglia la pressione esterna esercitata sul liquido allora si ha l'ebollizione: le bolle di vapore si formano nell'intera massa di liquido. Ad esempio l'acqua a 1 atm bolle a 100°C perché a tale temperatura la tensione di vapore dell'acqua pura è appunto uguale a 1 atm.

Anche il calore latente λ_{ev} dipende dalla temperatura: in particolare diminuisce al crescere della temperatura fino ad annullarsi alla temperatura critica, dove l'ebollizione del liquido o la condensazione del vapore avvengono istantaneamente senza scambio di calore. Infatti al di sopra della temperatura critica non si ha più un vapore ma l'aeriforme si comporta come un gas.

Nelle soluzioni la presenza del soluto determina un aumento della temperatura di ebollizione, detto innalzamento ebullioscopico, cioè la soluzione bolle a una temperatura superiore al solvente puro a parità di pressione esterna. Tale fenomeno è una tipica proprietà colligativa, che dipende cioè dal numero di particelle del soluto e quindi bisogna considerare anche la sua eventuale dissociazione. La differenza tra il

punto di ebollizione della soluzione e il punto di ebollizione del solvente puro è detto IPE (Innalzamento del Punto di Ebollizione). Ricordando la teoria sulle proprietà colligative, l'IPE può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$IPE = \Delta t_{eb}$$

$$\Delta t_{eb} = m \cdot K_{eb} \cdot \nu$$

dove ΔT è innalzamento ebullioscopico ovvero l'IPE, K_{eb} è la costante ebullioscopica, caratteristica per ogni liquido e c le concentrazione del soluto espressa come molalità cioè moli soluto/1000 g di solvente.
L'innalzamento ebullioscopico è una proprietà colligativa delle soluzioni, perché soluzioni a uguale concentrazione producono lo stesso innalzamento della temperatura, indipendentemente dalla natura chimica del soluto.

Per tutte le soluzioni dello stesso solvente la cui concentrazione è 1 molale, indipendentemente dal soluto si ha lo stesso innalzamento della temperatura di ebollizione. Questo valore è perciò una costante per ogni solvente ed è chiamato costante ebullioscopica molale K_{eb} (tabella 5). Se la molalità m raddoppia, l'innalzamento ebullioscopico Δt_{eb} raddoppia. Il coefficiente di Van't Hoff ν [vedi sotto] consente di tenere conto dell'eventuale dissociazione del soluto.

$$\nu = \frac{\text{moli di particelle in soluzione}}{\text{moli di soluto disciolto}}$$

Tabella 1- Costante ebullioscopica di vari solventi

Solvente	Punto di ebollizione del solvente puro (°C)	K_{eb} (°C/m)
Acqua	100	0,512
Acido acetico	118,2	3,07
Benzene	80,1	2,53
Canfora	207,4	5,61

la solubilità del cloruro di sodio in funzione della temperatura espressa in gradi Celsius:
g NaCl in 100g H_2O = (35.335 - 0.22947 T) / (1-0.0069059 T)
Nel caso di una temperatura di 100 °C, la solubilità risulta di: 40,037 g NaCl in 100 g di H_2O pari a 400,37 g/litro.
Nel caso della salamoia satura di sale a circa 400 g/litro pari a [NaCl = p.m. 58] a 6,90 molalità l'incremento della temperatura di ebollizione in condizioni di soluzione satura v=1 risulta IPE = 0,512 x 5,69 x 1 = 3,534 K.
L'IPE è la conseguenza della diminuzione della tensione di vapore della soluzione rispetto al solvente puro alla stessa temperatura: infatti le molecole di solvente interagiscono con il soluto e quindi passano più difficilmente nella fase vapore, come mostrato nel diagramma a fianco. Si nota che la curva della soluzione si trova al di sotto della curva del solvente puro e ciò spiega la formazione dell'IPE. Il valore prodotto

dall'ebollizione della soluzione è un vapore surriscaldato rispetto al vapore prodotto dal solvente puro alla stessa pressione esterna. Se l'IPE non è trascurabile, di ciò bisogna tener conto nei calcoli relativi al dimensionamento del condensatore barometrico.
Inoltre la presenza di un IPE non trascurabile riduce anche il salto termico utile dell'evaporatore, cioè il ΔT che compare nell'equazione generale del trasferimento termico:

$$Q = U_D \cdot A \cdot \Delta T \qquad Q = U_D \cdot A \cdot (T_W - T_S)$$

Infatti l'IPE aumenta T_S e quindi riduce ΔT e di conseguenza il calore scambiato, a meno di aumentare in modo opportuno l'area di scambio termico A. Quindi l'eventuale IPE influenza profondamente i calcoli relativi agli impianti di evaporazione.

La valutazione dell'IPE per le diverse soluzioni viene fatta generalmente mediante i diagrammi di Dürhing, basati sulla seguente relazione:

$$\frac{t_2 - t_1}{T_2 - T_1} = K$$

In cui T_1 e t_1 sono le temperature a cui rispettivamente solvente e soluzione hanno la stessa tensione di vapore P_1 mentre T_2 e t_2 sono le temperature a cui solvente e soluzione hanno la stessa tensione di vapore P_2. K è una costante per una determinata coppia solvente-soluto e dipende dalla concentrazione del soluto. Infatti riscrivendo l'equazione si ha:

$$(t_2 - t_1) = K \cdot (T_2 - T_1)$$

che risulta essere l'equazione di una retta della quale K è il coefficiente angolare.

2.5.Dimensionamento degli evaporatori

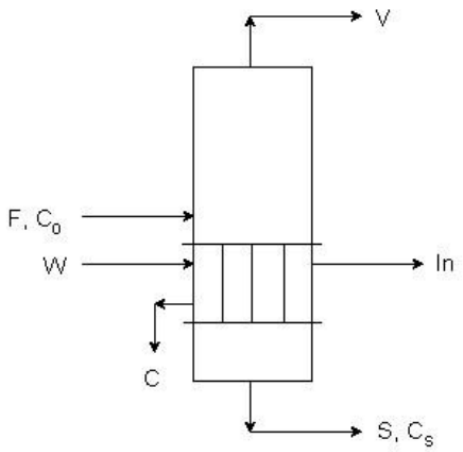
Gli impianti di evaporazione possono essere distinti in:

- impianti a singolo effetto con un solo evaporatore
- impianti a multiplo effetto con più evaporatori collegati in modo opportuno tra loro

Negli impianti a singolo effetto è necessario dimensionare l'evaporatore calcolando:

- portata del vapore di riscaldamento
- superficie di scambio termico
- portata di acqua refrigerante al condensatore barometrico

La concentrazione e la temperatura della soluzione diluita entrate, la pressione e la temperatura di esercizio dell'evaporatore sono di solito dati iniziali o possono essere immediatamente valutati. Per effettuare il dimensionamento è necessario utilizzare le equazioni di bilancio di materia e di energia e le equazioni di trasferimento del calore.
Si considera il seguente schema di evaporazione a singolo effetto:



F: portata alimentazione (kg/h)
S: portata soluzione concentrata (kg/h)
V: portata vapore svolto (kg/h)
W: portata vapore di riscaldamento (kg/h)
C: portata di vapore condensato (kg/h)
In: portata incondensabili (kg/h)
C_0: concentrazione alimentazione (% in massa)
C_S: concentrazione soluzione uscente (% in massa)

Ipotizzando che l'apparecchio lavori in regime stazionario e quindi non vi sia accumulo, si possono impostare i bilanci di materia relativi alle correnti ed al soluto, basati sul fatto che le masse entranti devono essere uguali alle masse uscenti dall'evaporatore:

F= S+ V; W= C+ In

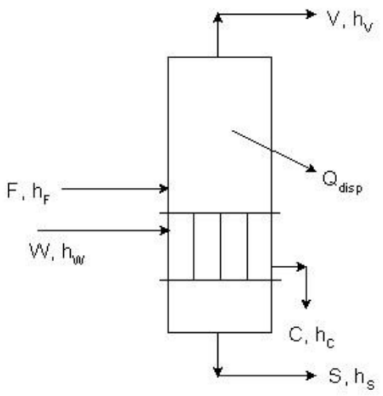
$F*C_0 = S\ C_s$

2.5.1. Bilanci di energia

Si tratta generalmente di bilanci entalpici (termici) riferiti all'intero evaporatore e al condensatore del vapore svolto, il cui significato è il seguente: **entalpia entrante = entalpia uscente** dove il termine entalpia rappresenta il contenuto termico di una corrente, cioè la quantità di calore trasferita dalla corrente stessa.
Si definisce entalpia specifica **h** il calore associato ad una determinata massa di fluido (kJ/kg ovvero kcal/kg). Più precisamente l'entalpia specifica h è la quantità di calore necessaria per portare una massa pari a 1 kg di fluido dalla temperatura di riferimento (0°C) alla temperatura T di esercizio.
si definisce invece entalpia della corrente H il prodotto:

$$H = h \cdot G$$

dove G è la portata in massa del fluido (kg/h) e quindi H risulta espressa il kJ/h ovvero kcal/h.
Schematizzando un generico evaporatore, si possono impostare i bilanci entalpici, tenendo conto delle portate e delle entalpie specifiche delle diverse corrente di fluido:



h_F: entalpia specifica alimentazione
h_C: entalpia specifica condensa
h_S: entalpia specifica soluzione concentrata
h_V: entalpia specifica vapore svolto
h_W: entalpia specifica vapore di riscaldamento (di rete)
Q_{DISP}: calore disperso dalle varie parti dell'evaporatore

Si trascurano gli eventuali in condensabili presenti nel vapore di riscaldamento W

In condizioni stazionarie, cioè senza accumulo, si può impostare il seguente bilancio entalpico (termico):

$$H_F + H_W = H_V + H_S + H_C + Q_{DISP}$$

Trascurando le perdite di calore (apparecchi ben coibentati, cioè isolati termicamente) ed esplicitando le entalpie delle singole correnti si ottiene:

$$F \cdot h_F + W \cdot h_W = V \cdot h_V + S \cdot h_S + C \cdot h_C$$

Portando a sinistra $C+h_c$ e ricordando che: $W = C$ si ricava:

$$F \cdot h_F + W \cdot h_W - C \cdot h_C = V \cdot h_V + S \cdot h_S \qquad F \cdot h_F + W \cdot (h_W - h_C) = V \cdot h_V + S \cdot h_S$$
$$F \cdot h_F + W \cdot \lambda_W = V \cdot h_V + S \cdot h_S$$

Da quest'ultima equazione in genere è possibile ricavare W cioè la portata del vapore di rete di riscaldamento dell'evaporatore:

$$W = \frac{V \cdot h_V + S \cdot h_S - F \cdot h_F}{\lambda_W}$$

Per la valutazione delle entalpie specifiche:

- per i vapori, costituiti di solito da vapor d'acqua, si usa la tabella entalpica del vapor d'acqua saturo, leggendo i valori alle pressioni assolute (ata) a cui si trovano i vapori;
- per le soluzioni, noto il CP, si utilizza: $h= C_P*T$ dove T è la temperatura (°C) della soluzione, oppure si ricavano le entalpie specifiche da diagrammi relativi ai singoli soluti. Per soluzioni abbastanza diluite si può assumere che: C_P = 1 kcal/kg·°C e quindi: h = T cioè le entalpie delle soluzioni coincidono numericamente con le loro temperature;
- C_{PV} = calore specifico del vapore svolto alla pressione assolute di riferimento.

Occorre fare attenzione alla eventuale presenza dell'IPE per il vapore svolto V. In questo caso si è in presenza di un vapore surriscaldato e non più un vapore saturo le cui entalpie saranno:

$h_V = h_{V\ SAT} + C_{PV} \cdot IPE$ entalpia specifica per 1 kg di vapore V svolto
$H_V = V \cdot (h_{V\ SAT} + C_{PV} \cdot IPE)$ entalpia della corrente V

dove il primo termine è l'entalpia del vapore saturo (tabella entalpica del vapor d'acqua) e il secondo termine rappresenta il calore di surriscaldamento.

2.5.2. Equazione di trasferimento del calore

E' noto che per un evaporatore a singolo effetto vale la seguente equazione di trasferimento del calore, che tiene conto del calore scambiato attraverso la parete dei tubi formanti la calandria, tramite i meccanismi di:

- convezione tra il vapore di riscaldamento W e la parete esterna dei tubi, con coefficiente di pellicola h_1
- conduzione attraverso la parete dei tubi
- convezione tra la parete interna e la soluzione S in ebollizione, con coefficiente di pellicola h_2

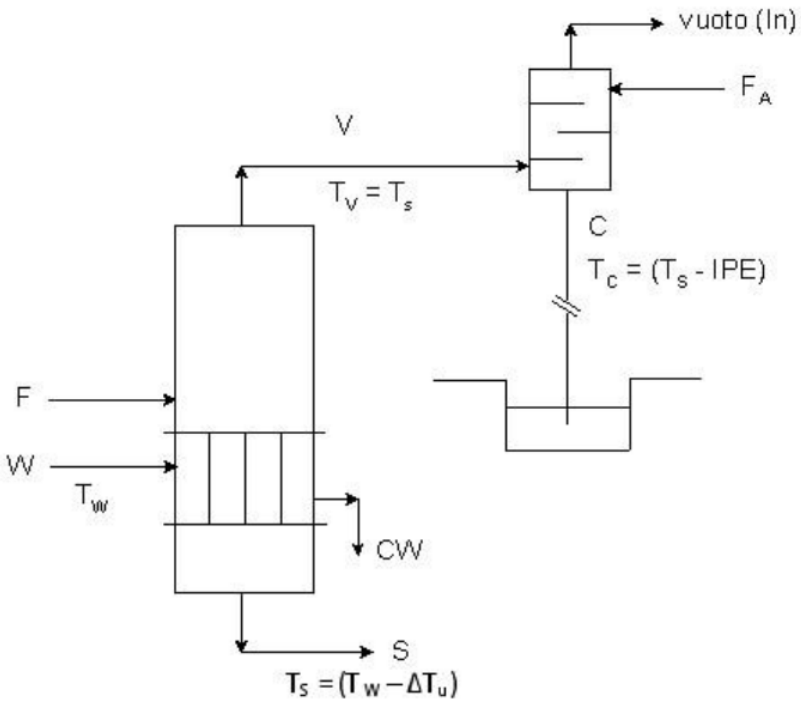
$$Q = U_D \cdot A \cdot (T_W - T_S) \qquad Q = U_D \cdot A \cdot \Delta T_u$$

dove: $\Delta T_u = (T_W - T_S)$ è definito come salto termico utile.
Considerando il bilancio termico relativo all'evaporatore si può inoltre scrivere che:

$$Q = W \cdot \lambda_W \qquad W \cdot \lambda_W = U_D \cdot A \cdot (T_W - T_S)$$

equazione che permette il calcolo della superficie di scambio termico A:

$$A = \frac{W \cdot \lambda_W}{U_D \cdot (T_W - T_S)}$$



Tenendo presente lo schema indicato, è utile definire un salto termico totale ΔT_{TOT} relativo all'evaporatore:

$$\Delta T_{TOT} = \Delta T_u + IPE \qquad IPE = (T_S - T_C)$$

dove T_C è la temperatura di condensazione del vapore V nel condensatore barometrico. Di solito si assume che: $T_C = T_{V\,SAT}$ cioè il vapore, se surriscaldato, prima cede l'IPE come calore sensibile, raffreddandosi da T_V a T_C senza condensare e quindi condensa a T costante cedendo il suo calore latente di condensazione λ_V. Pertanto:

$$\Delta T_u = \Delta T_{TOT} - IPE$$

cioè l'IPE riduce il salto termico totale utile per lo scambio termico nell'evaporatore. Ovviamente se IPE è trascurabile allora: $\Delta T_{TOT} = \Delta T_u$.
Il coefficiente globale di scambio termico a pareti incrostate UD è determinato dalla resistenza complessiva al trasferimento di calore, determinata a sua volta dai meccanismi di convezione e conduzione presenti nell'evaporatore. Di solito la resistenza dovuta alla conduzione si può trascurare (tubi con pareti abbastanza sottili e con elevati coefficienti di conducibilità termica) per cui la resistenza totale al trasferimento di calore $1/U_D$ è espressa da:

$$\frac{1}{U_D} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + R_D$$

dove:
h_1: coefficiente di pellicola lato vapore di rete W (parete esterna tubi calandria)
h_2; coefficiente di pellicola lato soluzione S (parete interna tubi calandria)
R_D: coefficiente di sporcamento totale
E' opportuno che U_D sia più grande possibile, in quanto a parità di calore scambiato Q si potrà avere un'area di scambio termico A minore (evaporatori di minori dimensioni) e quindi la resistenza $1/U_D$ dovrà essere la più piccola possibile.

Il coefficiente di pellicola h_1 è di solito molto grande, in quanto è riferito ad un aeriforme (il vapore W) che forma pellicole piuttosto sottili.

Il coefficiente di pellicola h_2 dipende da numerosi fattori:

- pressione di esercizio: se la pressione all'interno dell'evaporatore è molto bassa allora T_S è molto piccola; da un lato ciò è favorevole in quanto aumenta ΔT_u ma contemporaneamente aumenta la viscosità della soluzione S, con tendenza a formare pellicole spesse quindi ad ridurre h_2 ed in definitiva a diminuire U_D
- velocità di circolazione: negli evaporatori standard la circolazione della soluzione S all'interno dei tubi della calandria avviene esclusivamente grazie ai moti convettivi naturali. Per aumentare U_D si possono utilizzare evaporatori a circolazione forzata in cui la soluzione viene fatta circolare ad elevata velocità all'interno del fascio tubiero mediante una pompa, con riduzione dello spessore delle pellicole e conseguente aumento di h_2
- battente di liquido: è l'altezza di liquido che sovrasta la calandria. All'aumentare del battente aumenta, anche se di poco, la pressione idrostatica sulla soluzione S e quindi aumenta la sua

temperatura di ebollizione, con riduzione del ΔTu ma riduzione della sua viscosità e quindi aumento di h_2

- salto termico utile ΔT_u: il ΔT_u dipende, come già detto, dalla pressione di esercizio (che agisce su T_S), dalla pressione del vapore di rete (che agisce su T_W), dal battente liquido (che agisce su T_S). Lo stesso ΔTu inoltre agisce su h_2 e quindi influenza direttamente la formazione delle pellicole tramite il **flusso termico**, definito come Q/A:

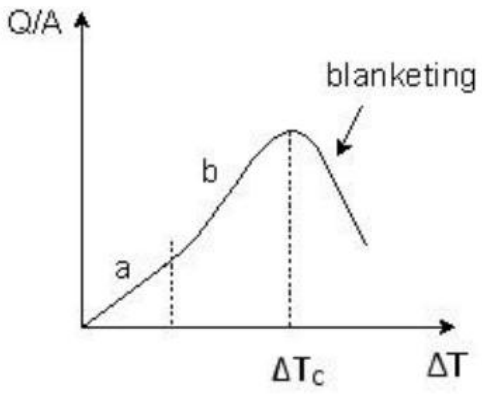


Grafico 4 - Effetto blanketing

Dall'equazione di trasferimento del calore:

$$Q = U_D \cdot A \cdot \Delta T \qquad \frac{Q}{A} = U_D \cdot \Delta T$$

Osservando il diagramma sperimentale [sopra] si nota che all'aumentare del ΔT il flusso termico Q/A inizialmente cresce poco (tratto a) in quanto la soluzione S ancora non bolle.
In seguito il flusso termico cresce più decisamente (tratto b) in quanto la soluzione S bolle ma in corrispondenza di un salto termico critico ΔT_C decresce rapidamente, con netto peggioramento dello scambio termico all'interno dell'evaporatore. Il fenomeno si spiega considerando che l'ebollizione della soluzione può avvenire in due modi.

sulle pareti dei tubi si formano nuclei di ebollizione formati da bolle separate che si staccano liberando la superficie dei tubi alla formazione di nuove bolle. Aumentando il ΔT e quindi anche il flusso termico Q/A in corrispondenza di ΔT_C si ha il fenomeno dell'ebollizione a film, detta anche blanketing: le bolle si uniscono insieme, formando un film continuo di vapore che rimane aderente alla parete dei tubi, ostacolando lo scambio termico in quanto i vapori hanno coefficienti di conduzione del calore bassi rispetto ai liquidi.

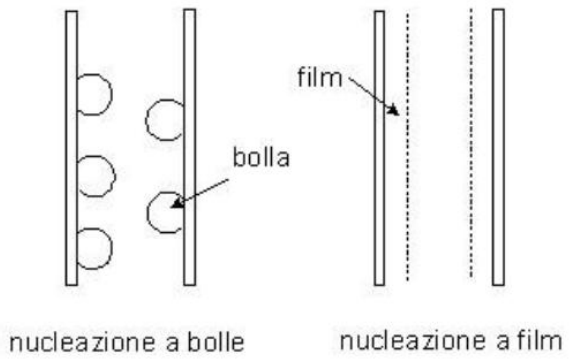


Figura 12- Liquido condensato a film o a bolle

In pratica si forma una parete di vapore che costituisce una resistenza aggiuntiva, che peggiora nettamente U_D. Pertanto non conviene lavorare con ΔT troppo elevati e comunque superiori a ΔT_C: in pratica per le soluzioni acquose il massimo ΔT utilizzabile è di 30-32°C per evitare il blanketing.

2.6.Criterio di Frank-Kamenetskii

Nello studio si è applicato il modello di Frank-Kamenetskii si ipotizza una certa resistenza al trasporto di calore all'interno della massa reagente. Ciò implica che si crei un gradiente di temperatura: quest'ultima sarà massima al centro del reattore e uguale a quella del fluido di raffreddamento a contatto con la superficie di scambio termico. La resistenza al trasporto di calore perciò si annulla in corrispondenza delle pareti del circuito di raffreddamento o riscaldamento, che si trovano alla stessa temperatura dell'ambiente esterno di riferimento, ed il profilo di temperatura assume una forma curva.
In base a tali ipotesi, il modello sembra più adatto per descrivere il trasporto di calore per conduzione termica all'interno di un solido o in un liquido molto viscoso oppure la situazione più critica che si può verificare nel reattore in caso di fermata dell'agitatore. Inoltre, occorre considerare un parametro ulteriore, cioè le dimensioni del corpo (per un reattore batch di forma cilindrica: il suo raggio) e il valore raggiunto dalla temperatura nel punto più lontano dalla superficie di scambio termico, cioè al centro del reattore.
Si definisce Numero di Frank-Kamenetskii il rapporto tra la velocità di generazione del calore e quella di conduzione attraverso una massa di conducibilità termica λ, calcolato alla temperatura T_E:

essendo:
V = volume dei reagenti (m3);
D_H = entalpia di reazione (J/mol);
K_0 = fattore preesponenziale dell'equazione cinetica (1/s)
E = energia di attivazione (J/mol);
R = costante dei gas perfetti (J/mol K);
C_0 = concentrazione iniziale del reagente chiave (mol/m3);
T = temperatura dei reagenti (K);
T_m = temperatura del fluido di raffreddamento (K);
U = coefficiente globale di scambio termico (W/m2 K)
A = superficie di scambio termico (m2)
T_E = temperatura alla parete

$$FK = \frac{r^2 \; E \; \Delta H \; K_0 e^{-\frac{E}{RT_E}} C_0}{\lambda \; R \; T_E^2}$$

Per dare un'indicazione dell'entità del gradiente di temperatura che si instaura tra il centro e la superficie più esterna della massa, si definisce il Numero di Biot, dato dal rapporto tra la resistenza al trasporto di calore con meccanismo conduttivo nella massa e la resistenza al trasporto convettivo tra il corpo stesso e l'ambiente circostante:

$$Bi = \frac{\frac{\lambda}{L}}{\frac{1}{U}} = \frac{\lambda U}{L}$$

essendo:
L = dimensione del corpo (m);
λ = conducibilità termica del corpo (W/m K);
U = coefficiente globale di scambio termico (W/m2 K).

Quando avviene uno sbilanciamento tra il calore generato e quello asportato dal sistema, la situazione stazionaria evolve verso un progressivo autoriscaldamento delle sostanze e inizia una deriva con dinamica *runaway* che può portare all'esplosione termica.

Ciò implica Ad un numero di Biot piccolo corrisponde un gradiente di temperatura interna elevato e di conseguenza è più facile per il sistema raggiungere le condizioni di runaway. Introducendo la temperatura adimensionata:

$$\theta = \frac{E\,(T_M - T_E)}{R\,T_E^2}$$

essendo:
T_M = temperatura al centro del reattore (K);
T_E = temperatura alla parete (K);

si può tracciare nel piano (FK-θ) la zona di stabilità termica del reattore, corrispondente al ramo inferiore della curva:

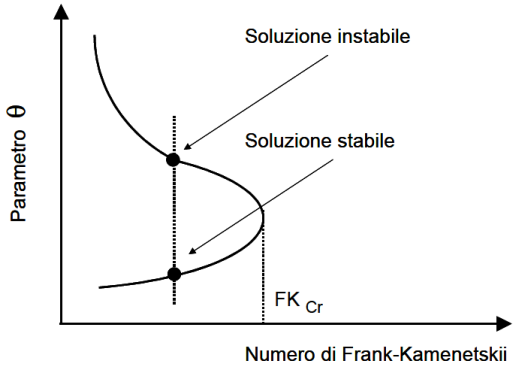


Grafico 5- Effetto Frank-Kamenetskii

3. BAGNABILITÀ DI UNA SUPERFICIE

La bagnabilità di una superficie definisce il comportamento che un fluido ha rispetto alla superficie sulla quale esso viene a contatto e risulta determinante nell'affrontare lo studio della condensazione a gocce in quanto si ha a che fare con un fluido che nel passare dalla fase vapore alla fase liquida viene a contatto con una superficie solida in presenza di una terza fase immiscibile con le prime due. Questo è un tema che è stato molto studiato data la vastità di applicazioni che ricopre nel campo dell'industria di processo ad esempio quello delle superfici autopulenti e anticorrosive [e dei nanofluidi suscitando un sempre maggior interesse nei fenomeni di scambio termico per la riduzione di attrito, i miglioramenti dei coefficienti di scambio termico sia in ebollizione che in condensazione.

3.1.CARATTERIZZAZIONE DI UNA SUPERFICIE

Una superficie si caratterizza in relazione all'attitudine che una goccia ha quando viene depositata su di essa. La goccia può diffondere su tale superficie oppure può mostrare un comportamento opposto, cioè tende a ridurre l'area di contatto che si forma tra solido e liquido. Questo comportamento dipende dalle caratteristiche delle interfacce che si creano tra la goccia e il solido su cui viene depositata e il gas circostante e si spiega in termini di tensioni superficiali.

3.2.LA TENSIONE SUPERFICIALE DELL'ACQUA

Da un punto di vista microscopico la tensione superficiale dell'acqua è dovuta al fatto che ci sono degli sbilanciamenti tra le forze di interazione tra le molecole d'acqua che si trovano sulla superficie: all'interno del liquido le molecole d'acqua infatti sono soggette a forze intermolecolari, dovute alle loro proprietà chimiche, che si annullano a vicenda mentre quelle che sono sulla superficie risentono solo delle forze attrattive verso il bulk, poiché non sono presenti altre molecole d'acqua sopra di loro con le quali interagire. L'azione di tali forze fa sì che lo strato di molecole superficiali si comporti come una sorta di membrana elastica che tende a ridurre la superficie di contatto dell'acqua con la fase esterna. Liquidi polari come l'acqua inoltre presentano forti interazioni intermolecolari e quindi elevate tensioni superficiali. È questo il motivo per cui una goccia in aria tende ad assumere una forma sferica, proprio perché queste

forze agenti verso l'interno riducono la superficie a contatto con l'aria e quindi fanno assumere all'acqua la configurazione di energia superficiale minima.

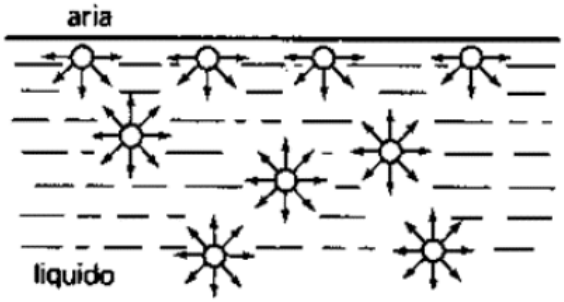


Figura 13- Forze intermolecolari

L'unità di misura della tensione superficiale è [N/m] e si indica con γ.
Per comprendere meglio l'effetto di tensione superficiale, se si considera una pellicola di liquido sospesa in una cornice di filo a U con un lato mobile di lunghezza b, il liquido tende a tirare il filo mobile verso l'interno per minimizzare l'area della sua superficie. Per bilanciare questo effetto è necessario applicare al filo una forza F nella direzione opposta. La pellicola ha due facce a contatto con l'aria quindi la lunghezza lungo la quale agisce la tensione superficiale è 2b e la forza all'equilibrio pertanto vale: F=2bγ.
la tensione superficiale può essere espressa come γ=$F/2b$. In generale come una forza per unità di lunghezza F/l.

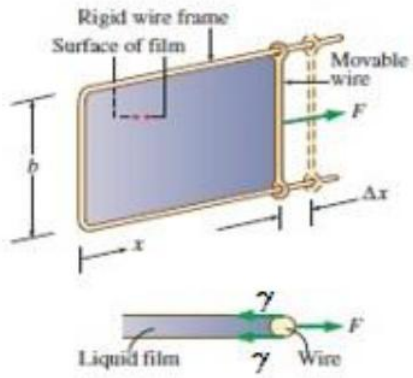


Figura 14 -Tensione superficiale su pellicola di acqua che agisce su una cornice ad U

La tensione superficiale può essere anche spiegata in termini di energia libera di superficie cioè come rapporto tra il lavoro (dE) necessario per aumentare di (dA) l'area superficiale rispetto all'incremento (dA) stesso e quindi γ=$dEdA$; infatti si può scrivere dE=Fdx=γldx=γdA.

3.3.L'ANGOLO DI CONTATTO

Se una goccia viene depositata su una superficie questa formerà un certo angolo di contatto con la superficie che può assumere diversi valori.
L'angolo di contatto è definito come l'angolo formato dall'interfaccia liquido-gas rispetto all'interfaccia solido-liquido. La circonferenza formata dalla goccia in contatto con la superficie viene definita linea di contatto delle tre fasi, in quanto è la zona in cui solido liquido e gas coesistono.

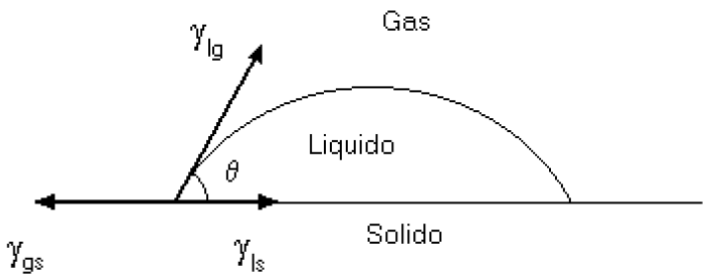


Figura 15- Angolo di contatto tra le tre fasiθ

Il primo che studiò questo fenomeno fu Young che lo spiegò in termini di interazioni tra le tensioni superficiali delle tre fasi.
Se si considera la goccia che poggia su una superficie solida ideale, cioè omogenea e che non presenti alcun tipo di rugosità, l'angolo di contatto è il risultato di un bilancio di tensioni superficiali di fase liquida, solida e gas, ove ognuna di esse agisce per minimizzare la propria superficie di contatto rispetto alle altre.
Dal bilancio si ricava che, all'equilibrio:

$$\cos\vartheta = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

dove γ_{gs} è la tensione superficiale all'interfaccia solido gas, γ_{ls} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido solido e γ_{lg} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido gas, quest'ultima si indica anche solo con γ. In termini di variazione di energia associata ad uno spostamento dx della goccia sulla superficie si può anche scrivere (per unità di lunghezza della linea di contatto):

$$dE = (\gamma_{ls} - \gamma_{gs})dx + \gamma dx \cos\vartheta$$

all'equilibrio, E è minima e quindi si ottiene l'equazione:

$$\cos\vartheta = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

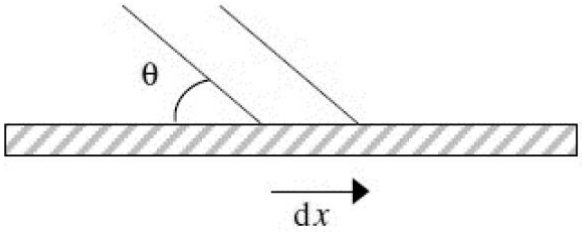


Figura 16 - Spostamento dx della linea di contatto della goccia

Ora, si può chiamare tensione di adesione γ_{ad} la differenza $\gamma_{gs} - \gamma_{ls}$ e questa può essere positiva, negativa o nulla. Se positiva il lavoro necessario per espandere la superficie di contatto tra solido e liquido è minore dell'energia necessaria per aumentare la superficie di contatto tra solido e gas, in questo caso la goccia tenderà ad aumentare la superficie di contatto tra goccia e solido e il liquido bagna la superficie e l'angolo di contatto è minore di 90°. Nel caso opposto invece, la tendenza è quella di ridurre la superficie di contatto tra solido e liquido e si avrà un angolo di contatto maggiore di 90° (i valori di tensione superficiale variano in un range tra 20 e 500 mN/m per liquidi o solidi). La tensione superficiale γ è definita anche tensione di coesione ed è interessante notare come al diminuire delle forze di coesione l'angolo di contatto diminuisca se $\gamma_{ad}>0$ mentre si avvicina a 180° se $\gamma_{ad}<0$.

A questo punto si possono caratterizzare le superfici a seconda dell'angolo di contatto e in particolare si assume che:

- se $\vartheta<90°$ la superficie si dice idrofilica;
- se $\vartheta>90°$ la superficie si dice idrofobica;
- se $\vartheta>150°$ la superficie si dice superidrofobica

Due limiti particolari sono interessanti:

- (γ_{gs}- γ_{ls}) è maggiore di γ la goccia tende a diffondere completamente sul solido e l'angolo di contatto può essere inteso come uguale a zero. Questa condizione si verifica ad esempio per solidi che hanno elevata energia superficiale come vetro appena fabbricato o metalli nobili;
- (γ_{ls}- γ_{gs}) è maggiore di γ, in questo caso si è in una situazione di completa non bagnabilità e l'angolo si intende di 180°. Tuttavia l'importante caso di solido che non può essere bagnato dall'acqua, con aria attorno, è impossibile da ottenere poiché con materiali comuni quali Teflon la goccia può ottenere angoli che sono dell'ordine di 120°-130°.

3.4.L'ISTERESI DELL'ANGOLO DI CONTATTO

La bagnabilità di una superficie è in realtà un fenomeno molto più complesso che coinvolge superfici reali, quindi non ideali, le quali possono presentare sia una certa rugosità sia possono essere eterogenee. Anche se una superficie può sembrare perfettamente liscia ed omogenea ad occhio nudo in realtà non lo è poiché presenta delle disomogeneità a livello microscopico, inoltre, se esposta all'aria, può essere soggetta a sostanze contaminanti presenti nell'aria che si depositano sulla superficie. Tutto questo ha due importanti conseguenza sulla bagnabilità: l'angolo di contatto viene influenzato dalla presenza delle imperfezioni sulla superficie e obbliga la linea di contatto della goccia ad aderire a queste imperfezioni e come risultato si ha che l'angolo di contatto non è unico ma può variare e si parla allora di isteresi dell'angolo di contatto. È bene notare, di contro, che la goccia su una superficie ideale assumerebbe solamente il valore dell'angolo di Young e non sarebbe presente alcuna isteresi.
Questo fenomeno può essere facilmente osservato con l'esperimento della goccia sessile: si prende un certo substrato e vi si deposita una goccia sopra e la si alimenta piano con una siringa. Quello che succede è che la goccia spazia tra diversi angoli di contatto fino a raggiungere un valore massimo, questo valore è detto angolo di avanzamento ϑ_a, mentre se si ritira la goccia fino ad un attimo prima che venga risucchiata dalla siringa, questa assume un valore minimo di angolo di contatto che è detto angolo di recessione ϑ_r, l'isteresi, $\Delta\vartheta$, viene definita come la differenza tra questi due valori di angolo di contatto:

$$\Delta\vartheta = \vartheta_a - \vartheta_r$$

Se l'angolo di contatto fosse unico, la lunghezza della linea di contatto sarebbe incrementata gradualmente, ma ciò non succede, essa rimane bloccata in diverse condizioni di equilibrio metastabile e si vede l'angolo di contatto aumentare.

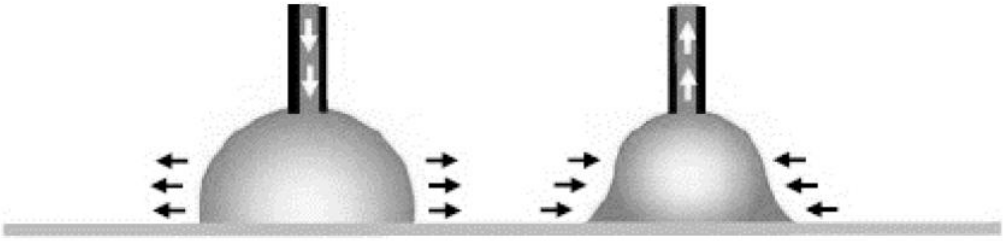


Figura 17 - Goccia sessile, facendola espandere si vede l'angolo di avanzamento, facendola ritirare invece l'angolo di recessione

Sebbene sia possibile ottenere superfici con livello di rugosità controllato a scala molecolare, e ottenere valori di $\Delta\vartheta$ <1° è praticamente impossibile in generale eliminare del tutto l'isteresi.

L'isteresi dell'angolo di contatto è una grandezza che può essere osservata anche quando si ha una goccia su una superficie e inclinandola si osserva che la goccia, soggetta alla forza di gravità si deforma. Gli angoli che la goccia presenta sul retro e sul fronte di avanzamento un attimo prima di inclinare la superficie con un angolo tale (di tilt) da fare scivolare la goccia, sono gli stessi angoli di avanzamento e recessione che si osservano con l'esperimento della goccia sessile. La goccia rimane bloccata perché si genera un gradiente di pressione all'interfaccia che determina una forza capillare opposta alla componente parallela della forza di gravità (Driving Force).

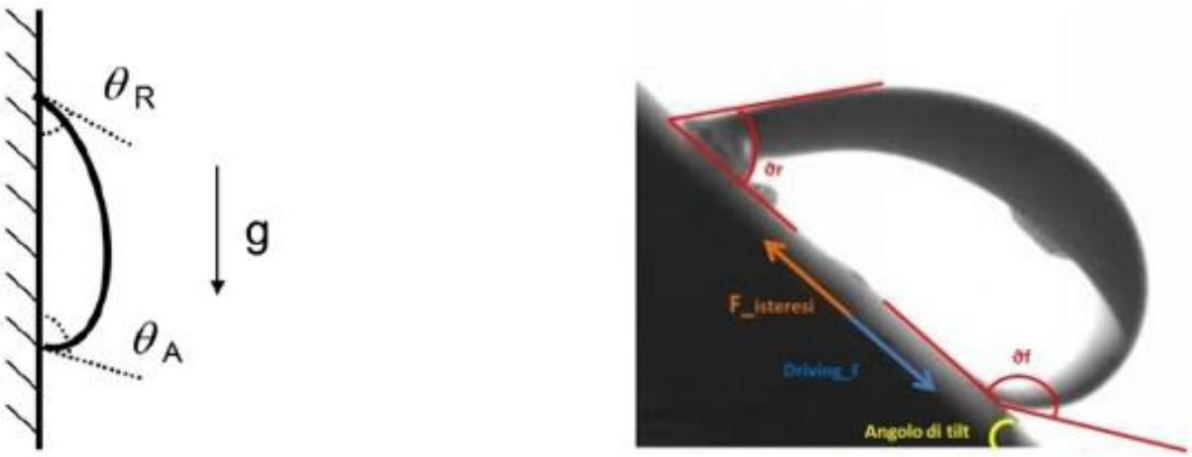


Figura 18- Angolo di avanzamento e recessione della goccia su superficie inclinata ed effetto della forza capillare che si contrappone alla Driving Force

La forza capillare Fc è inversamente proporzionale all'isteresi e se si assume che l'area di contatto solido/liquido è un cerchio si determina come

$$Fc = w\sigma(\cos\vartheta_r - \cos\vartheta_a)$$

in cui w è la linea di contatto della goccia che poggia sulla superficie.

Si nota come questa sia più piccola al diminuire dell'isteresi e tanto è più piccola questa forza capillare, tanto più per la goccia sarà facile scivolare via dalla superficie.
Si aggiunge un altro punto chiave per la caratterizzazione di una superficie, infatti, una superficie superidrofobica, deve presentare dei valori di isteresi che siano inferiori ai 10°.

3.5.EFFETTO DELLA RUGOSITÀ

L'effetto della rugosità ha una notevole influenza sull'angolo di contatto della goccia e lo è soprattutto negli angoli di avanzamento e recessione. Se si suppone di avere una superficie vicino all'essere ideale, cioè che presenti una bassa isteresi, e prendendola con angolo di Young maggiore di 90° (idrofobica), si vede come, all'aumentare della rugosità ci sia dapprima un incremento dell'isteresi, che può raggiungere valori anche molto alti; poi per un certo valore di rugosità, questa si abbassa di molto.
L'effetto della rugosità è stato studiato per la prima volta da Wenzel e da Cassie e Baxter i quali hanno proposto un modello per definire l'angolo di contatto di una goccia su una superficie rugosa (Wenzel) e eterogenea (Cassie Baxter).

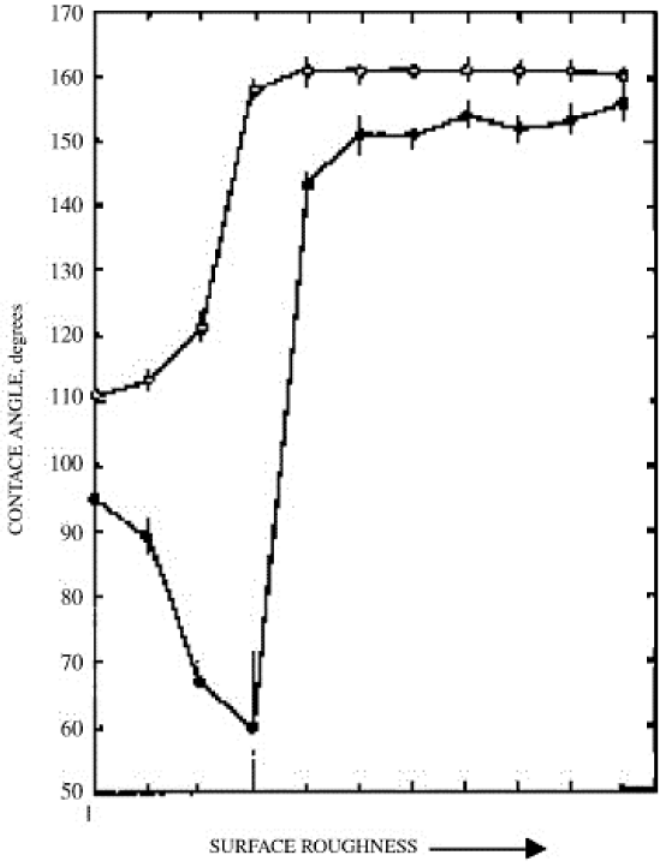


Grafico 6 --Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento (o) e recessione (●) al variare della rugosità superficiale.

3.6.IL MODELLO DI WENZEL

Il primo tentativo di capire l'effetto di una superficie rugosa sulla bagnabilità fu fatto da Wenzel (1936). Il parametro chiave è il fattore di rugosità r, definito come il rapporto tra l'area effettiva della superficie (tenendo in considerazione le asperità) e l'area corrispondente alla proiezione della superficie. È un numero adimensionale, maggiore di uno e tanto più alto quanto più è alta la rugosità. L'ipotesi di base è che il

liquido segua le asperità della superficie quando viene depositato su di essa [Figura 23] e l'angolo di contatto apparente è quello che determina l'energia minima superficiale della goccia. Considerando uno spostamento dx della linea di contatto, la variazione di energia è:

$$dE=r(\gamma_{ls}-\gamma_{gs})dx+\gamma\cos\vartheta_W dx$$

nella condizione di minima energia si ottiene:

$$\cos\vartheta_W=r(\gamma_{gs}-\gamma_{ls})/\gamma$$

ovvero, dall'equazione di Young qual ora

$$\cos\vartheta_W=r\cos\vartheta$$

in cui ϑ è l'angolo di Young.

Se r=1, dall'equazione si ottiene l'angolo di contatto di Young. Inoltre si vede che se una superficie è idrofobica (ϑ>90°) l'effetto della rugosità è quello di incrementare l'angolo di contatto; mentre se è idrofilica (ϑ<90°) si ha un abbassamento dell'angolo di contatto.
La spiegazione fisica data da Wenzel di questo fenomeno è che il liquido tende a diffondere di più su una superficie il cui substrato è rugoso ed idrofilico poiché le permette di avere un maggiore contatto solido/liquido, che è una situazione favorevole nel caso di una superficie idrofilica; mentre se la superficie è idrofobica e rugosa, il liquido dovrebbe sviluppare una maggiore area di contatto con il solido (situazione sfavorevole) se l'angolo di contatto fosse mantenuto costante.

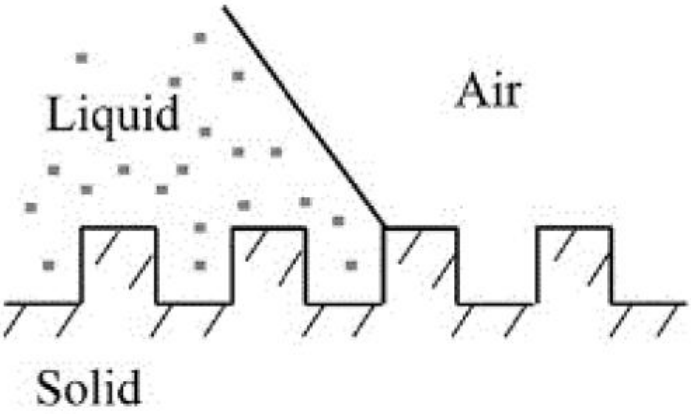


Figura 19- Liquido a contatto con la superficie nel modello di Wenzel

3.7.IL MODELLO DI CASSIE BAXTER

Si suppone di avere ora una superficie eterogenea, cioè che sotto la goccia ci sia un substrato costituito da n materiali di caratteristiche diverse e distribuito in modo casuale. Ogni materiale è caratterizzato dal proprio coefficiente di tensione superficiale $\gamma_{ls,i}$ e $\gamma_{gs,i}$ e dalla frazione solida ϕ_i tale che $\phi_1 + \phi_2 +\ldots+ \phi_n = 1$. L'angolo di Cassie Baxter si esprime come:

$$\gamma\cos\vartheta_{CB}=\Sigma\varphi_i(\gamma_{gs,i}-\gamma_{ls,i}) \text{ [comportamento lineare]}$$

Estensione dell'equazione di Wenzel.

Nel caso più frequente di n=2

$$\gamma\cos\vartheta_{CB}=\varphi_1(\gamma_{gs,1}-\gamma_{ls,1})+(1-\varphi_1)(\gamma_{gs,2}-\gamma_{ls,2})$$

e infine, nel caso più comune in cui ci sia aria presente sotto la goccia (Figura 24), cioè nel caso in cui i materiali che compongono il substrato siano di fatto dati dalle asperità della superficie alternata a aria, allora $\gamma_{gs,2}$=0 e $\gamma_{ls,2}$= γ_{lg} = γpoiché si verifica $S \equiv V$. L'equazione diventa:

$$\gamma \cos\vartheta_{CB} = \varphi(\gamma_{gs} - \gamma_{ls}) - (1-\varphi)\gamma$$

e quindi

$$\cos\vartheta_{CB} = \varphi(\cos\vartheta + 1) - 1$$

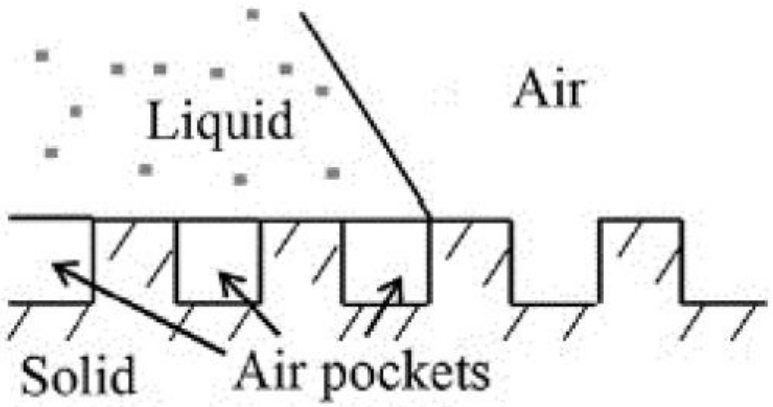


Figura 20- Il liquido non riempie completamente gli spazi lasciati vuoti dalla superficie, ma sono invece presenti delle tasche d'aria (air pockets)

In questo caso, a differenza del modello presentato da Wenzel, risulta che la goccia, anziché riempire completamente gli spazi della superficie tocca soltanto le 'punte' delle asperità, dato che ci sono dei punti in cui è presente dell'aria intrappolata. Questa situazione aumenta di molto l'idrofobicità dal momento che l'angolo di contatto tra aria e acqua è 180°, per cui questo tipo di superficie garantisce angoli di contatto che sono molto più vicini a quest'ultimo valore. Inoltre, in queste condizioni, l'isteresi è molto bassa, poiché il liquido difficilmente interagisce con la superficie.

NOMENCLATURA

A = area, m2
b = lunghezza filo metallico, m
E = energia, J
x = spostamento, m
F = forza, N
l = lunghezza, m
r = rugosità della superficie, -
w = lunghezza della linea di contatto, m

LETTERE GRECHE

Δϑ = isteresi dell'angolo di contatto, °
ϕ = frazione solida, -

γ = tensione superficiale, N m-1
ϑ_a = angolo di contatto di avanzamento, °
ϑ_r = angolo di contatto di recessione, °

PEDICI

ad = adesione
CB = Cassie Baxter
gs = gas – solido
lg = liquido – gas
ls = liquido – solido
ad = adesione
W = Wenzel

4. Condensazione

La condensazione è il processo in cui si ha il passaggio dalla fase vapore alla fase liquida di una certa sostanza. Questo avviene quando il vapore raggiunge una temperatura che è al di sotto della sua temperatura di saturazione e può avvenire in diversi modi:

- Condensazione a film: il vapore entra a contatto con una superficie la cui temperatura è inferiore della temperatura di saturazione del vapore e quindi condensa e si crea un film di liquido continuo sulla superficie;
- Condensazione a gocce: il vapore entra in contatto con una superficie alla temperatura inferiore di quella di saturazione ma in questo caso non si forma uno strato di liquido bensì delle gocce discrete;
- Condensazione omogenea: si forma del condensato nella fase vapore sottoforma di goccioline che rimangono ivi sospese;
- Condensazione a contatto diretto: il vapore condensa su un film di liquido al di sotto della temperatura di saturazione;
- Condensazione di vapori non miscibili in fase liquida.

Le prime due modalità enunciate sono quelle più studiate dato che, la prima in particolare è presente nella maggior parte dei condensatori industriali. Quando il vapore condensa cede il suo calore latente e si ha trasporto di massa del vapore verso la superficie o l'interfaccia liquido-vapore. In questo modo si ottengono coefficienti di scambio termico che sono molto più alti rispetto al più classico esempio di scambio termico di un fluido monofase.
Il fenomeno della condensazione negli scambiatori industriali risulta piuttosto complesso e comprende effetti dovuti alla gravità, sforzi di taglio del vapore sulla superficie del condensato causati dalla velocità del vapore, differenze di temperature all'interfaccia dovute a condizioni di non equilibrio e il flusso di condensato e di vapore possono essere sia in regime laminare che turbolento. Inoltre spesso si possono trovare all'interno della fase vapore diverse specie molecolari (ad esempio i gas incondensabili), cioè non si è in condizioni di vapore puro, questo può determinare delle differenze di temperatura tra il bulk del vapore e il vapore all'interfaccia con il liquido.
Nelle diverse modalità di condensazione, la resistenza allo scambio termico può essere concentrata nella fase vapore, nella fase liquida o all'interfaccia tra i due.

4.1.COEFFICIENTE DI SCAMBIO TERMICO INTERFACCIALE

Durante la condensazione, affinché avvenga il passaggio delle molecole dalla fase vapore a quella liquida è necessario che ci sia una condizione di non-equilibrio all'interfaccia liquido vapore e questa si manifesta con una differenza di temperatura tra la fase vapore e il condensato in prossimità dell'interfaccia, cioè il vapore ha una temperatura che è leggermente più alta del liquido per favorire la condizione per cui il numero delle molecole di vapore che rimangono intrappolate nel liquido sia maggiore di quelle che invece lasciano la fase liquida. Alla caduta di temperatura si associa un coefficiente di scambio termico, detto coefficiente di scambio termico interfacciale che è stato oggetto di studio per molti anni e ne sono state date diverse formulazioni.

Assumendo di avere vapore saturo e che ci si trovi in condizioni non molto distanti dall'equilibrio, ovvero la temperatura del vapore T_v non molto diversa dalla temperatura di saturazione T_s, il coefficiente di scambio interfacciale α_i risulta:

$$\alpha_i = \frac{\xi_o {h_{lg}}^2}{(v_{lg} T_s \sqrt{R_g T_s})}$$

in cui h_{lg} è il calore latente di vaporizzazione, v_{lg} la differenza tra il volume specifico del gas e del liquido, R_g la costante specifica del gas e ξ_o è una costante che dipende da un parametro, σ detto coefficiente di condensazione definito come la frazione delle molecole di vapore che rimangono nel liquido rispetto quelle totali incidenti. Il coefficiente α_i viene dato anche come:

$$\alpha_i = \frac{2\sigma}{(2-\sigma)} \frac{{h_{lg}}^2}{(v_{lg} T_s \sqrt{2\pi R_g T_s})}$$

Il valore di σ in alcuni modelli viene considerato vicino all'unità (non ci sono molecole di vapore respinte dalla superficie del liquido e non c'è evaporazione) e recenti studi hanno confermato la validità di questa ipotesi avendo valori ξ_o di 0.7.

Il valore assunto da αi è inoltre molto alto, vanno da 0.383 MW m^{-2} K^{-1} a 15.7 MW m^{-2} K^{-1} per pressioni comprese tra 0,01 atm a 1 atm. Se si considera che nel caso della condensazione a film i coefficienti di scambio termico sono dell'ordine del kW m^{-2} K^{-1} (poiché la maggiore resistenza termica alla trasmissione del calore è concentrata quasi esclusivamente nel film di liquido che si crea) esso viene trascurato; è diversa la situazione nella condensazione a gocce in cui si hanno dei coefficienti di scambio termici più alti e in questo caso non è più possibile trascurarlo.

4.2.CONDENSAZIONE A FILM

Nella condensazione a film, il vapore che condensa sulla superficie forma un liquido che si raccoglie in un film continuo. Il calore deve essere pertanto trasferito dalla fase vapore alla superficie, passando per il film che determina una resistenza termica al passaggio del calore.

Il primo a studiare la condensazione a film di un vapore puro saturo su una superficie verticale fu Nusselt che ne ricavò una formulazione teorica che è ritenuta tuttora valida. Le ipotesi che stanno alla base del modello di Nusselt sono le seguenti:

- Il film di condensato si muove solo per effetto della gravità;
- Il vapore è saturo alla temperatura di saturazione Ts;
- Il trasferimento di calore attraverso il film di condensato avviene solo per conduzione;
- Le proprietà del condensato non variano lungo il film;
- Il film di condensato si muove con moto laminare;
- Il vapore non esercita alcuno sforzo alla superficie liquida e quindi si considera a velocità nulla;
- La parete si trova alla temperatura isoterma Tw;
- Non si considerano forze di inerzia nel liquido.

Si determina all'inizio l'entità dello spessore di condensato δ lungo la parete verticale in direzione z (Figura 21);

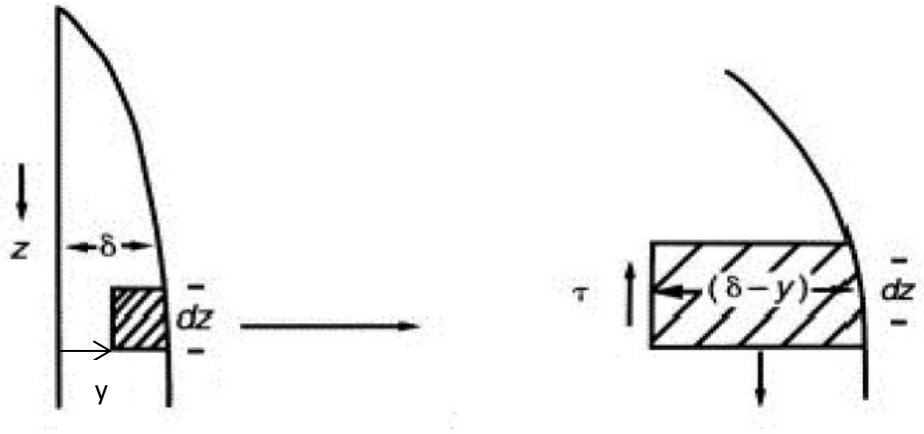


Figura 21- Film di condensato di spessore δ lungo la parete in direzione z

Ad una distanza z dall'inizio del film di condensato, si può scrivere il bilancio di forze, per unità di profondità del film, che agiscono su un elemento dz. Considerando che le forze che agiscono sono lo sforzo di taglio τ viscoso e la forza di gravità, si ottiene:

$$\tau dz=(\rho_l-\rho_v)g(\delta-y)dz$$

in cui ρ_l è la densità del liquido, ρ_v la densità del vapore, g l'accelerazione di gravità e y la coordinata nella direzione dello spessore del liquido.
Lo sforzo di taglio è correlato alla velocità del vapore dalla relazione:

$$\tau = \mu_l \frac{du}{dy}$$

dove μ_l è la viscosità del liquido. Eguagliando le due equazioni si ottiene:

$$\frac{du}{dy} = \frac{(\rho_l - \rho_v)g}{\mu_l}(\delta - y)$$

Che integrata risulta:

$$u = \frac{(\rho_l - \rho_v)g}{\mu_l}\left(\delta y - \frac{y^2}{2}\right) + c$$

dal momento che per y=0, u=0 per ipotesi iniziale allora c=0. La velocità media $\bar{u}$ nel liquido di film è data da:

$$\bar{u} = \frac{1}{\delta}\int_0^\delta u dy = \frac{(\rho_l - \rho_v)g}{\mu_l \delta}\int_0^\delta \left(\delta y - \frac{y^2}{2}\right) dy = \frac{(\rho_l - \rho_v)g\delta^2}{3\mu_l}$$

Definendo Γ la portata di condensato per unità di profondità del film di liquido,

$$\Gamma = \bar{u}\delta\rho_l = \frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v)g\delta^3}{3\mu_l}$$

lo spessore di liquido δ è:

$$\delta = \left(\frac{3\mu_l \Gamma}{\rho_l(\rho_l - \rho_v)g}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Definita $\dot{m}$ la portata di condensato per unità di superficie [di parete] si può scrivere lungo z

$$\frac{d\Gamma}{dz} = \dot{m}' = \frac{\dot{q}}{h_{lg}} = \frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v)g\delta^2}{3\mu_l}\frac{d\delta}{dz}$$

quindi il valore del flusso termico locale scambiato è pari al flusso termico scambiato per conduzione attraverso lo spessore del film δ. Considerando che l'interfaccia liquido vapore si trova ad una temperatura T_s, allora si determina $\dot{q}$ come:

$$\dot{q} = \frac{(T_s - T_w)\lambda_l}{\delta}$$

Dalle due equazioni si ricava:

$$\delta^3 \frac{d\delta}{dz} = \frac{\mu_l(T_s - T_w)\lambda_l}{\rho_l(\rho_l - \rho_v)gh_{lg}}$$

ora integrando con la condizione al contorno che per z=0, δ=0

$$\delta^4 = \frac{4\mu_l(T_s - T_w)\lambda_l z}{\rho_l(\rho_l - \rho_v)gh_{lg}}$$

Il coefficiente di scambio termico di Nusselt locale per il film di liquido è definito come:

$$\alpha_{NU} = \frac{\dot{q}}{(T_s - T_w)}$$

quindi dalle precedenti equazioni si ricava:

$$\alpha_{NU} = \frac{\lambda_l}{\delta} = \left\{\frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v)gh_{lg}{\lambda_l}^3}{4\mu_l(T_s - T_w)z}\right\}^{\frac{1}{4}}$$

Se si considera un coefficiente di scambio termico medio valutato per tutta la **lunghezza della parete L** questo è calcolato come:

$$\bar{\alpha}_{NU} = \frac{1}{L}\int_0^L \alpha_{NU} dz = \frac{4}{3}\left\{\frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v)gh_{lg}{\lambda_l}^3}{4\mu_l(T_s - T_w)L}\right\}^{\frac{1}{4}}$$

Il valore di $\bar{\alpha}_{NU}$ così determinato può anche essere espresso in funzione della portata Γ ricordando che è uguale a:

$$\Gamma = \frac{(T_s - T_w)\bar{\alpha}_{NU}L}{h_{lg}}$$

Quindi:

$$\bar{\alpha}_{NU} = \frac{4}{3}\left\{\frac{\rho_l(\rho_l-\rho_v)g\lambda_l{}^3}{4\ \mu_l\Gamma}\right\}^{\frac{1}{3}}$$

Infine $\bar{\alpha}_{NU}$ può anche espressa in termini di numero di Reynolds. Se si definisce il numero di Reynolds per il film di liquido,

$$Re = \frac{D_H\Gamma}{\mu_l\delta}$$

in cui D_H è il diametro idraulico del film di liquido che si esprime come:

$$D_H = \frac{4P\delta}{P} = 4\delta$$

Quindi:

$$\bar{\alpha}_{NU} = \left(\frac{\rho_l(\rho_l-\rho_v)g\lambda_l{}^3}{\mu_l{}^2}\right)^{\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{3}}$$

Le due equazioni possono essere utilizzate a seconda che si conosca la portata di condensato o la differenza di temperatura.
Quello che emerge da quest'analisi teorica è che il coefficiente di scambio diminuisce **all'aumentare di L** e della differenza di temperatura perché aumenta la portata di condensato e quindi la resistenza termica alla conduzione.
Sebbene il coefficiente di scambio termico in condensazione calcolato da Nusselt fornisce dei valori in accordo con i dati sperimentali devono essere fatte delle precisazioni per tenere conto di alcuni effetti che vengono trascurati nella trattazione di Nusselt.

Questi effetti sono:

- Il sottoraffreddamento e l'inerzia del film di liquido: dal momento che c'è un gradiente di temperatura il liquido vicino alla parete è sottoraffreddato e la temperatura del liquido che lascia la superficie è più bassa della temperatura di saturazione; inoltre si dovrebbe considerare il fatto che il vapore che condensa in prossimità del film di liquido dovrebbe essere accelerato dall'inerzia del liquido e questo fatto viene trascurato nel modello;
- Surriscaldamento del vapore: in molti casi il vapore può essere surriscaldato alla temperatura T_G e quindi deve essere portato alla temperatura di saturazione T_s. In genere l'effetto del surriscaldamento non è molto importante. L'andamento del profilo di temperatura è mostrato in Figura 22.
- Increspazioni sul film di liquido: si possono formare delle onde sul film di liquido che aumentano all'aumentare della distanza dalla superficie e si è visto che in questo modo si determinano coefficienti più alti del 5-10% di quelli predetti da Nusselt;

- Turbolenza: il moto del film di liquido può essere turbolento. La transizione da laminare a turbolento avviene per valori di numeri di Reynolds dell'ordine di 1600-1800;

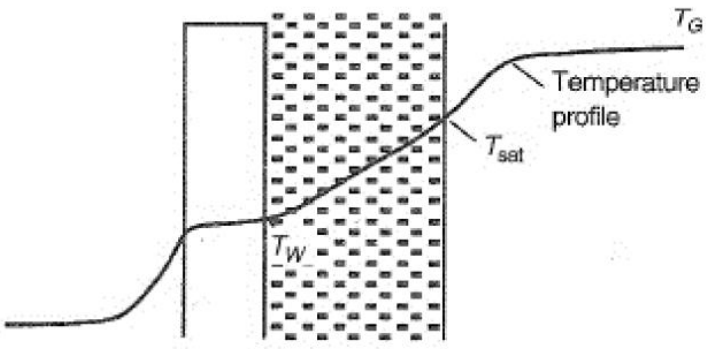


Figura 22- Profilo di temperatura nel film di liquido

Il coefficiente di scambio termico in condensazione controllata da gravità si può calcolare come:

$$\bar{\alpha}_{grav} = 1.15\left[0.0206\left(\frac{h_{lg}\mu_l}{\lambda_l(T_s - T_w)}\right)^{0.5} + 0.79\right]\bar{\alpha}_{NU}$$

Il fattore 1.15 introdotto da Baher e Stephan, tiene conto dell'effetto delle onde che si formano sul film di liquido. Il termine tra parentesi quadre considera l'effetto dell'inerzia del liquido ed è stato introdotto da Depew e Risbig, si tiene infine conto del sotto raffreddamento del liquido calcolando le proprietà del film alla temperatura di Rose T_l che è data da:

$$T_l = 0.75T_w + 0.25T_s$$

Quando il vapore scorre alle alte velocità diventa significativo lo sforzo di taglio (shear stress) che si crea tra il vapore e il film di liquido e si parla quindi di condensazione controllata dal vapore (shear controlled condensation). Il coefficiente di scambio termico in condensazione αss in questa situazione può essere calcolato similmente a quanto fatto nel caso di quello di Nusselt.

Si considera la Figura 23: lo sforzo di taglio del vapore sul liquido è τi, lo sforzo della parete sul liquido è τo e δ è sempre lo spessore del film di liquido.

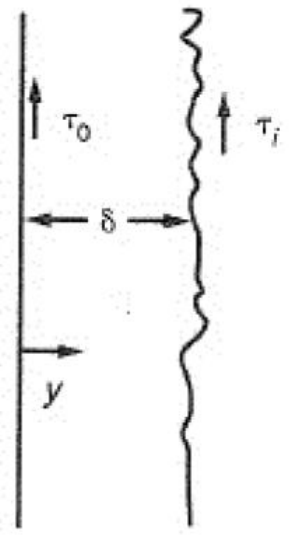


Figura 23– Sforzo del vapore sul film di liquido di spessore δ

Nelle condizioni in cui τ_i domina su τ_o allora $\tau_i \approx \tau_o$ ed è possibile scrivere

$$\mu_l \frac{du}{dy} = \tau_i = \tau_o$$

in cui u è la velocità a una distanza y dalla parete [muro]. Nelle condizioni in cui u=0 a y=0 e integrando l'equazione si ha:

$$u = \frac{\tau_o y}{\mu_l}$$

la velocità media del film di liquido è data da:

$$\bar{u} = \frac{1}{\delta}\int_0^{\delta} u dy = \frac{\tau_o \delta}{2\mu_l}$$

la portata di film di liquido Γ per unità di larghezza è:

$$\Gamma = \rho_l \bar{u} \delta = \frac{\rho_l \tau_o \delta^2}{2\mu_l}$$

e lo spessore del film di liquido δ quindi risulta:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\mu_l \Gamma}{\rho_l \tau_o}}$$

Il coefficiente di scambio termico α_{ss} è dato:

$$\alpha_{ss} = \frac{\lambda_l}{\delta} = \sqrt{\frac{\rho_l \tau_o {\lambda_l}^2}{2\mu_l \Gamma}}$$

Se la densità del vapore è bassa il valore di τo può essere determinato da (Carpentern and Colburn)

$$\tau_o = -\frac{D_H}{4}\left(\frac{dp}{dz}\right)_F$$

dove

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_F$$

è il gradiente di pressione lungo il canale e si ricava dalla correlazione di Friedel in cui si mette in relazione le perdite di carico monofase del liquido con quelle bifase tramite un moltiplicatore:

$${\Phi_{LO}}^2 = \frac{\left(\frac{dp}{dz}\right)_f}{\left(\frac{dp}{dz}\right)_{LO}}$$

Dove, il gradiente di pressione del liquido è definito come:

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_{LO} = \frac{2 f_{LO} M^2}{D_H \rho_l}$$

dove **M** è la portata specifica di liquido più vapore.
Il moltiplicatore bifase è calcolato come:

$${\Phi_{LO}}^2 = E + \frac{3.24\, F\, H}{{F_r}^{0.045} {W_e}^{0.035}}$$

in cui:

$$E = (1-x)^2 \frac{\rho_l f_{VO}}{\rho_v f_{LO}}$$

$$F = x^{0.78}(1-x)^{0.224}$$

$$H = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{0.91} \left(\frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{0.19} \left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{0.7}$$

$$F_r = \frac{M^2}{g D_H \rho_H{}^2}$$

$$W_e = \frac{M^2 D_H}{\gamma \rho_H}$$

$$\rho_H = \left(\frac{x}{\rho_v} + \frac{1-x}{\rho_l}\right)^{-1}$$

dove ρ_H è la densità omogenea, x è il titolo di vapore, γ è la tensione superficiale e f_{LO} e f_{VO} i coefficienti di attrito di solo liquido e solo vapore.

Nelle condizioni in cui ci siano velocità del vapore non troppo elevate e quindi l'effetto della gravità non risulta essere più trascurabile e il vapore fluisce nella stessa direzione del condensato si verifica che τ_i è minore di τ_o, come mostrato in Figura 24.

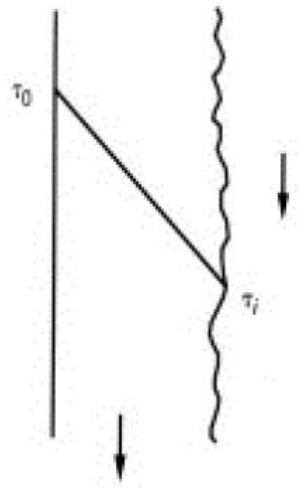


Figura 24-– Effetto combinato di gravità e sforzo del vapore

Secondo il modello semplificato di Butterworth il coefficiente di scambio termico complessivo si calcola combinando l'effetto della gravità e dello shear stresso in questo modo:

$$\bar{\alpha}_{th} = \sqrt{\bar{\alpha}_{ss}{}^2 + \bar{\alpha}_{grav}{}^2}$$

4.3.CONDENSAZIONE A GOCCE

Nella condensazione a gocce il vapore condensa su una superficie che ha una bassa bagnabilità pertanto il condensato non diffonde sulla superficie ma forma gocce distinte (Figura 28). È un modo di condensazione che permette di avere dei coefficienti di scambio che sono considerevolmente più elevati rispetto al caso della condensazione a film poiché non è presente lo strato di liquido che costituisce il motivo principale di resistenza allo scambio termico. Le performance di scambio termico nel caso della condensazione a gocce dipendono molto dalle caratteristiche della superficie, infatti la sfida consiste nell'effettuare dei trattamenti che la rendano il più possibile idrofobica, in modo da garantire che le gocce crescano e vangano rimosse nel più breve tempo possibile e cosi avere la più bassa resistenza al passaggio di calore dal vapore alla superficie. Generalmente negli scambiatori industriali si hanno superfici in metallo ad elevata bagnabilità e la condensazione avviene a film, quindi per essere idrofobici devono essere rivestiti con layers che abbassino l'energia superficiale e in questo modo si possa promuovere la formazione della goccia. Il problema principale legato a ciò è che i rivestimenti, in genere di materiali polimerici o organici, non hanno buona durabilità in condizioni operative industriali (alta temperatura, usura dovuta all'effetto del vapore e abrasione) e quindi nel tempo la modalità di condensazione ritorna a film.
Di seguito si descrive la teoria che sta alla base del fenomeno della condensazione a gocce e si discuteranno i modelli che vengono adottati per studiarla.

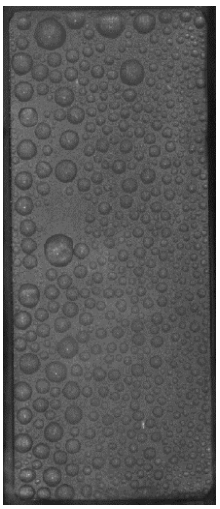


Figura 25-– Condensazione a gocce su campione in alluminio con rivestimento idrofobico

4.3.1. LA NUCLEAZIONE DELLA GOCCIA

Quando gli atomi di vapore caldo collidono con il substrato freddo (al di sotto della temperatura di saturazione) alcuni di questi creano dei legami alla superficie e diffondono su di essa e successivamente formano dei clusters (Figura 26) di atomi più stabili. A questo punto ci sono due teorie per predire la formazione della goccia. Nella prima si suppone che i clusters che si sono formati crescendo si legano tra di loro e determinano un monostrato molecolare di condensato sul substrato, cioè si ipotizza che la condensazione avvenga inizialmente formando un sottilissimo film, poi, il film si rompe a causa

dell'instabilità dell'interfaccia, dettata dalla idrofobicità della superficie, e si formano via via gocce tra loro distinte.
Nella seconda teoria invece si pensa alla nucleazione come un fenomeno eterogeneo, ovvero clusters stabili si posizionano in specifici luoghi di nucleazione sul substrato, cioè le cavità o piccole scanalature della superficie e la porzione di superficie tra le gocce rimane essenzialmente non bagnata. Le gocce si formano direttamente per condensazione del vapore nei luoghi che verificano le condizioni di minima energia superficiale.

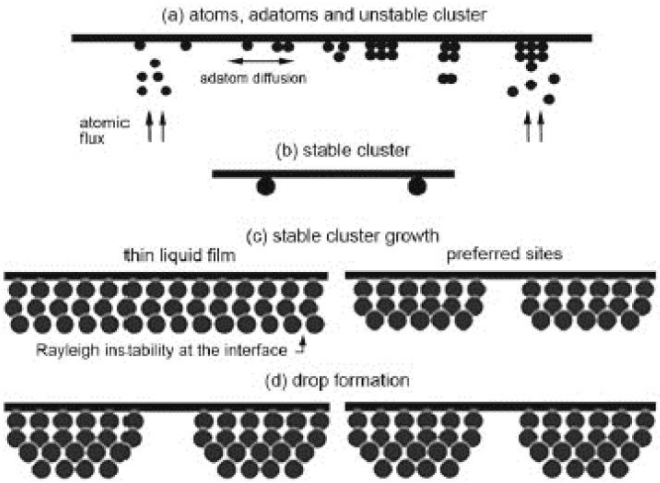


Figura 26– La nucleazione della goccia secondo le due teorie, a sinistra (c) il film di liquido che si rompe per formare le gocce, a destra la nucleazione avviene direttamente per aggregazione di atomi in zone favorevoli

In accordo con questa seconda teoria, il trasferimento di calore avviene solo attraverso le gocce e l'area lasciata libera è inattiva. La resistenza al passaggio del calore è dunque determinata solo dalla presenza delle gocce, la cui crescita avviene inizialmente per condensazione diretta e successivamente per unione con le gocce vicine.
Molti risultati sperimentali supportano il secondo meccanismo a discapito del primo.
Il raggio minimo di nucleazione della goccia, determinata termodinamicamente, è dell'ordine di grandezza di nanometri ed è dato da:

$$r_{min} = \frac{2\gamma\, v_l\, T_s}{h_{lg}(T_s - T_w)}$$

La densità di nucleazione N sulla superficie, ovvero il numero di gocce che si formano per unità di superficie, è un parametro che è difficile da misurare sperimentalmente data la grandezza delle gocce stesse che si formano all'inizio, e ed è influenzato dalle proprietà del fluido, del substrato e dall'entità del sotto raffreddamento. È un parametro che risulta inoltre difficile determinare anche da un punto di vista teorico. Leach et al (2006) riportano valori dell'ordine di 10^6 cm^{-2} per differenze di temperature di 50 100 °C. Precedentemente, Rose ha dato un'espressione per ricavare la densità di nucleazione:

$$N_s = \frac{0.037}{{r_{min}}^2}$$

Quest'ultima può essere considerata un'approssimazione accettabile per superfici lisce, ma in generale la densità di nucleazione è influenzata dalla rugosità e eterogeneità della superficie, e quindi un'espressione modificata per una superficie che ha un substrato non omogeneo è valutata in:

$$N_{rh} = rhN_s$$

in cui *rh* è il grado di rugosità della superficie.

4.4.MODELLO DI SCAMBIO TERMICO SU SUPERFICI LISCE

Per determinare il flusso termico scambiato durante la condensazione a gocce, si determina il calore che viene scambiato da una singola goccia che si forma sulla superficie, a partire dal momento della nucleazione fino a quando viene rimossa, e il numero di gocce totali, così facendo si può determinare il flusso termico complessivo.

4.4.1. FLUSSO TERMICO SCAMBIATO DALLA SINGOLA GOCCIA

Nel modello proposto da Kim e Kim si considera una superficie liscia, rivestita con un layer idrofobico di spessore s che fa assumere alla goccia un angolo di contatto ϑ costante:

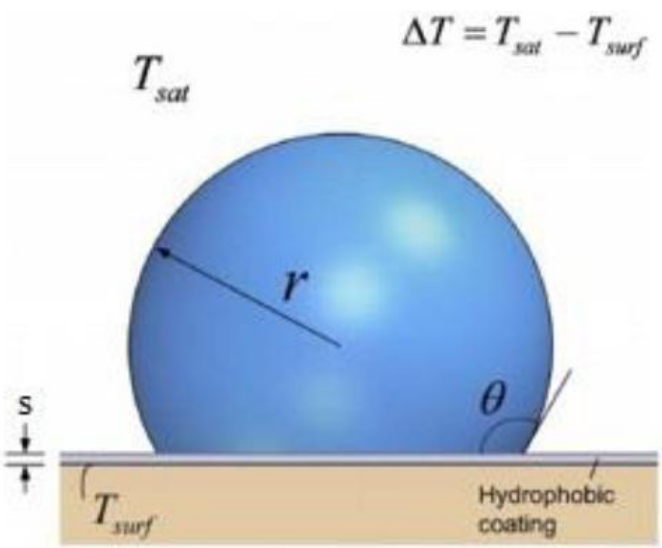


Figura 27– Goccia di raggio r su una superficie idrofobica a una temperatura di saturazione Tsat, il layer idrofobico di spessore s, e l'angolo di contatto θ

Conoscendo la temperatura di saturazione e la temperatura della superficie è possibile determinare il flusso termico attraverso la goccia considerando le resistenze termiche che il calore incontra nel passare dal vapore alla superficie e a queste si associa una caduta di temperatura ΔT.
La resistenza all'interfaccia vapore liquido è la responsabile del primo salto di temperatura ΔT_i tra il vapore e la superficie della goccia. Dipende strettamente dal coefficiente di scambio termico interfacciale α_i che è stato discusso precedentemente, infatti nel caso della condensazione a gocce come già anticipato, non può essere trascurato. Allora indicando con q_d il flusso termico si ricava ΔT_i

$$\Delta T_i = \frac{q_d}{\alpha_i 2\pi r^2 (1-\cos\vartheta)}$$

Questa è fortemente influenzata dalla pressione del vapore, dato che αi stesso aumenta di molto all'aumentare di essa.
Si determina ora la caduta di temperatura attraverso la goccia. Per analizzare la conduzione di calore si considera, con riferimento alla Figura 28, che il calore passi attraverso superfici isoterme con angolo Φ e Φ + dΦ, di cui si determina l'area A_s e la distanza tra queste superfici. Integrando rispetto all'angolo Φ da 0 a ϑ si dimostra che la caduta di temperatura ΔT_{drop} associata alla goccia si determina come:

$$\Delta T_{drop} = \frac{q_d \vartheta}{2K_w \pi D}$$

in cui D=2$r$sinϑ e K_w è la conduttività termica dell'acqua, allora l'equazione si può riscrivere:

$$\Delta T_{drop} = \frac{q_d \vartheta}{4K_w \pi r \sin\vartheta}$$

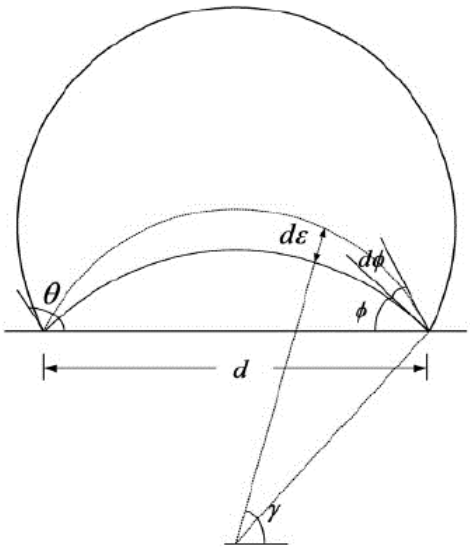


Figura 28– Il flusso termico scambiato dalla singola goccia attraverso superfici isoterme dΦ

Per quanto riguarda invece la resistenza termica presentata dal materiale di rivestimento in contatto con la goccia, si associa ad esso una differenza di temperatura che è data da:

Per quanto riguarda invece la resistenza termica presentata dal materiale di rivestimento in contatto con la goccia, si associa ad esso una differenza di temperatura che è data da:

$$\Delta T_{coat} = \frac{q_d s}{K_{coat} \pi r^2 \sin^2 \vartheta}$$

dove K_{coat} è la conduttività termica del rivestimento.
Infine, dalla letteratura si trova che la temperatura ΔT_c associata alla curvatura della goccia è data da:

$$\Delta T_c = \frac{2 T_s \gamma}{h_{lg} r \rho_l}$$

Dal momento che il sotto raffreddamento determina il minimo valore del raggio dall'equazione $r_{min} = \frac{2\gamma\, v_l\, T_s}{h_{lg}(T_s - T_w)}$ l'equazione può essere ridotta a:

$$\Delta T_c = \frac{r_{min}}{r} \Delta T$$

Se si sommano tutte le cadute di temperatura si ottiene il valore del flusso termico totale, quindi:

$$\Delta T = \Delta T_{coat} + \Delta T_c + \Delta T_{drop} + \Delta T_i = q_d \frac{1}{\pi r^2} \frac{1}{1 - \frac{r_{min}}{r}} \left(\frac{s}{K_{coat} \sin^2 \vartheta} + \frac{r\vartheta}{4 K_w \sin \vartheta} + \frac{1}{2\alpha_i (1 - \cos \vartheta)} \right)$$

Si può alla fine scrivere che:

$$q_d = \frac{\Delta T \pi r^2 (1 - \frac{r_{min}}{r})}{\left(\frac{s}{K_{coat} \sin^2 \vartheta} + \frac{r\vartheta}{4 K_w \sin \vartheta} + \frac{1}{2\alpha_i (1 - \cos \vartheta)} \right)}$$

Da quest'ultima espressione, si nota come il flusso termico scambiato dalla goccia sia influenzato dalle proprietà morfologiche della goccia stessa, cioè angolo di contatto e raggio. In Figura 33 si vede come all'aumentare del raggio della goccia il calore scambiato aumenta poiché la goccia ha una maggiore area di contatto solido-liquido. All'aumentare dell'angolo di contatto invece e per raggio mantenuto costante, il calore diminuisce in quanto, anche se si sviluppa una maggiore interfaccia liquido vapore, (terzo termine nell'equazione) cresce la resistenza totale indotta dalla goccia e si riduce l'area di contatto tra la goccia e la superficie.

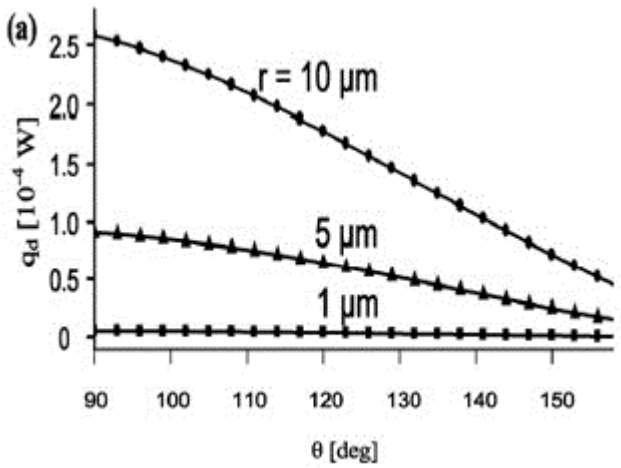


Grafico 7-- Calore scambiato dalla singola goccia, dipende dall'angolo di contatto e dal raggio della goccia.

4.4.2. DISTRIBUZIONE DELLA POPOLAZIONE DELLE GOCCE

Il processo secondo cui una goccia cresce e viene rimossa viene spiegato in questo modo: dopo la nucleazione, la crescita della goccia avviene prima per condensazione diretta di vapore che vi si deposita sopra, e in seguito, quando la goccia ha raggiunto una certa dimensione e le distanze con le gocce vicine diminuiscono, si fonde con altre gocce (coalescenza) e questo diventa il processo di crescita dominante. Quando la goccia raggiunge una dimensione tale per cui la forza di gravità e le altre forze che agiscono su di essa sono maggiori della forza capillare, la goccia viene rimossa dalla superficie e mentre scende trascina via altre gocce che trova sul suo percorso. In questo modo si permette che la superficie si 'pulisca' e si crea la situazione per la nucleazione di nuove gocce. Per quanto appena detto, è chiaro che sulla superficie si avrà un ampio range di dimensioni che la goccia può assumere.
Per determinare la distribuzione del numero di gocce che hanno un certo raggio, si fa l'ipotesi che l'angolo di contatto sia costante durante il processo di crescita.

Il modello prevede che dato un intervallo di dimensione della goccia che va da r_1 a r_2, in condizioni di stazionarietà, il numero delle gocce che entra in questo range deve essere uguale a quello che ne esce. Si considera un tasso di crescita della goccia nel tempo che è dato da:

$$G = \frac{d_r}{d_t}$$

Siano G_1 e G_2 i tassi di crescita delle gocce con raggio r_1 e r_2. La densità di popolazione delle gocce n(r), è definita come il numero di gocce di un certo raggio r per unità di area e unità di raggio della goccia. Allora con n_1e n_2 si denotano le densità di popolazione delle gocce con raggio r_1e r_2. Quindi il numero di gocce che entra nel range per un incremento infinitesimo di tempo dt, considerando un' area A, è dato da:

$$An_1G_1dt$$

mentre quelle che assumono un valore del raggio maggiore di r_2, per effetto della crescita, è dato da

$$An_2G_2dt$$

Da sommare all'effetto della crescita della goccia che permette di farle assumere un valore di raggio che la faccia uscire da questo intervallo, si deve anche contare l'effetto delle gocce più grandi che spazzano via (sweeping) quelle più piccole. Il numero di gocce che vengono trascinate via è dato da

$$Sn_{1-2}\Delta_r dt$$

Dove S rappresenta il tasso di sweeping, n_{1-2} è la densità di popolazione media nell'intervallo r_1-r_2 e Δ_r è r_2–r_1.

Al fine di garantire la conservazione del numero delle gocce in questo intervallo, il numero di gocce che entrano per effetto della crescita, deve essere uguale a quelle che escono per effetto sia della crescita che dell'essere trascinate via da altre gocce, si deve avere:

$$An_1G_1dt = An_2G_2dt + Sn_{1-2}\Delta_r dt$$

Facendo tendere Δ_r a zero, n_{1-2} diventa un unico valore e si può scrivere l'equazione differenziale

$$\frac{d}{d_r}(Gn) + \frac{n}{\chi} = 0$$

dove χ è lo sweeping period χ=A/S.
Il tasso di trasferimento di calore attraverso una goccia di raggio r eguaglia quello per il quale viene trasferito calore latente di condensazione, pertanto il calore può essere scritto in funzione del tasso di crescita della goccia, ovvero:

$$q_d = \rho h_{lg} 2\pi r^2 (1 - \cos\vartheta) G$$

Sostituendo l'equazione nella

$$q_d = \frac{\Delta T \pi r^2 (1 - \frac{r_{min}}{r})}{\left(\frac{s}{K_{coat}\sin^2\vartheta} + \frac{r\vartheta}{4K_W \sin\vartheta} + \frac{1}{2\alpha_i(1-\cos\vartheta)}\right)}$$

si ottiene G

$$G = \frac{\Delta T}{2\rho h_{lg}} \frac{(1-\frac{r_{min}}{r})}{\left(\frac{s}{K_{coat}\sin^2\vartheta}+\frac{r\vartheta}{4K_W\sin\vartheta}+\frac{1}{2\alpha_i(1-\cos\vartheta)}\right)} = A_1 \frac{1-\frac{r_{min}}{r}}{A_2 r+A_3}$$

Dove:

$$A_1 = \frac{\Delta T}{2\rho_l h_{lg}}$$

$$A_2 = \frac{\vartheta(1-\cos\vartheta)}{4K_W\sin\vartheta}$$

$$A_3 = \frac{1}{2\alpha_i} + \frac{s(1-\cos\vartheta)}{K_{coat}\sin^2\vartheta}$$

Poiché l'equazione

$$\frac{d}{d_r}(Gn) + \frac{n}{\chi} = 0$$

è funzione di r si può integrare rispetto a r e si ottiene:

$$\int_{(Gn)_{min}}^{(Gn)} \frac{d(Gn)}{Gn} = \int_{r_{min}}^{r} -\frac{d_r}{G\chi}$$

risolvendo l'integrale,

$$n(r) = \frac{(Gn)_{min}}{G}\exp\left(\frac{A_2}{A_1\chi}\left[\frac{(r-r^2{}_{min})}{2} + 2r_{min}(r-r_{min}) + r^2{}_{min}\ln(r-r_{min})\right] + \frac{A_3}{A_1\chi}[(r-r_{min}) + r_{min}]\right)$$

L'equazione appena trovata fornisce la distribuzione delle gocce nel caso di piccole gocce che crescono principalmente per condensazione diretta. Per gocce più grandi che crescono principalmente per effetto della coalescenza la distribuzione è stata determinata da Le Fevre e Rose,

$$N(r) = \frac{1}{3\pi r^2 r_{max}}\left(\frac{r}{r_{max}}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

in cui il raggio massimo (r_{max}) è il raggio che ha la goccia quando si muove dalla superficie e viene stimato uguagliando la forza capillare e la sola forza di gravità che agisce sulla goccia. La forza di gravità è data da:

$$F_g = \frac{2-3\cos\vartheta+\cos^2\vartheta}{3} r^3 \pi \rho_l g$$

la forza capillare è

$$F_C = 2\gamma r_{max} \sin\vartheta \left(\cos\vartheta_r - \cos\vartheta_a\right)$$

in cui ϑ_a e ϑ_r sono angoli di avanzamento e recessione.

Uguagliando le due equazioni si ottiene il raggio massimo

$$r_{max} = \left(\frac{6(\cos\vartheta_r - \cos\vartheta_a)\sin\vartheta}{\pi(2-3\cos\vartheta+\cos^2\vartheta)} \frac{\gamma}{\rho_l g}\right)$$

Si definisce ora r_e come il raggio che ha a la goccia prima di fondersi con quelle vicine, cioè il raggio limite tra le gocce di dimensioni ridotte n(r) e quelle di dimensioni maggiori N(r).

$$r_e = (4N_s)^{-\frac{1}{2}}$$

Poiché deve essere soddisfatta la continuità nelle condizioni al contorno, quando $r=r_e$, n(r)=N(r), così si determina l'incognita $(G_n)_{min}$ ed si ricava l'espressione finale di n(r):

$$n(r) = \frac{1}{3\pi r^2 r_{max}} \left(\frac{r}{r_{max}}\right)^{-\frac{2}{3}} \frac{r(r_e - r_{\min})}{r - r_{min}} \frac{A_2 r + A_3}{A_2 r_e + A_3} \exp(B_1 + B_2)$$

in cui

$$B_1 = \frac{A_2}{A_1\chi}\left[\frac{{r_e}^2 - r^2}{2} + r_{min}(r_e - r) - {r_{min}}^2 ln\left(\frac{r - r_{min}}{r_e - r_{min}}\right)\right]$$

$$B_2 = \frac{A_3}{A_1\chi}\left[(r_e - r) - r_{min} ln\left(\frac{r - r_{min}}{r_e - r_{min}}\right)\right]$$

La seconda incognita, χ, si può esprimere come funzione di r_e prendendo la seconda condizione al contorno, $d(\ln(n(r))/d(\ln r) = d(\ln(N(r))/d(\ln r) = -8/3$.

$$\chi = \frac{3{r_e}^2(A_2 r_{e+A_3})^2}{A_1(11A_2{r_e}^2 - 14A_2 r_e r_{min} + 8A_3 r_e - 11A_3 r_{min})}$$

L'andamento della distribuzione della dimensione della goccia in funzione del raggio si può osservare in Grafico 8:

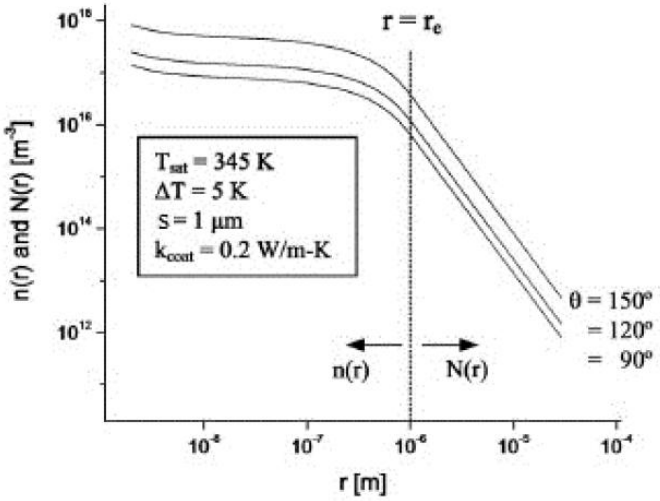


Grafico 8 -– Andamento della densità di popolazione delle gocce sulla superficie al variare della dimensione del raggio.

Fissate le condizioni di temperatura di saturazione, ΔT, lo spessore s del rivestimento e la sua conduttività termica, si nota che la densità di popolazione è più alta per i valori di raggio più basso, ovvero il numero di gocce per unità di superficie che hanno raggi più bassi è più alto, e si vede come invece all'aumentare del raggio il numero diminuisce in virtù del fatto che le gocce più grandi sono soggette a coalescenza e in più si deve considerare anche l'effetto dello sweeping. Inoltre anche l'angolo di contatto e soprattutto l'isteresi hanno una loro influenza, infatti quando l'angolo cresce l'isteresi si abbassa, la forza che tiene vincolata la goccia alla superficie diventa più debole e quindi si hanno raggi massimi di distacco più piccoli e questo si traduce come maggiore area disponibile per la formazione di gocce pertanto si verifica un incremento della densità di popolazione. Il raggio per il quale la densità di popolazione della goccia cala repentinamente è quello di coalescenza per il quale le gocce iniziano ad unirsi.

4.4.3. FLUSSO TERMICO TOTALE

Una volta che si si è determinato il flusso termico che passa attraverso la singola goccia e la densità di popolazione, per determinare il flusso termico totale per unità di superficie (kW m^{-2} K^{-1}) totale si deve integrare dal raggio minimo assunto dalla goccia fino a quello massimo, ovvero:

$$Q = \int_{r_{min}}^{r_e} q_d(r)n(r) + \int_{r_e}^{r_{max}} q_d(r)N(r)$$

Il valore di Q è influenzato dalle condizioni operative, principalmente l'entità del sottoraffreddamento ΔT e la pressione di saturazione e dalle caratteristiche morfologiche della goccia (angolo di contatto e isteresi) nonché dal valore della densità di nucleazione. Nello studio fatto da Liu e Cheng, (Liu) viene proposto l'andamento del flusso termico complessivo Q al variare del ΔT e in funzione dell'angolo di contatto, e si mette anche in evidenza l'influenza dell'angolo di contatto (Grafico 9).

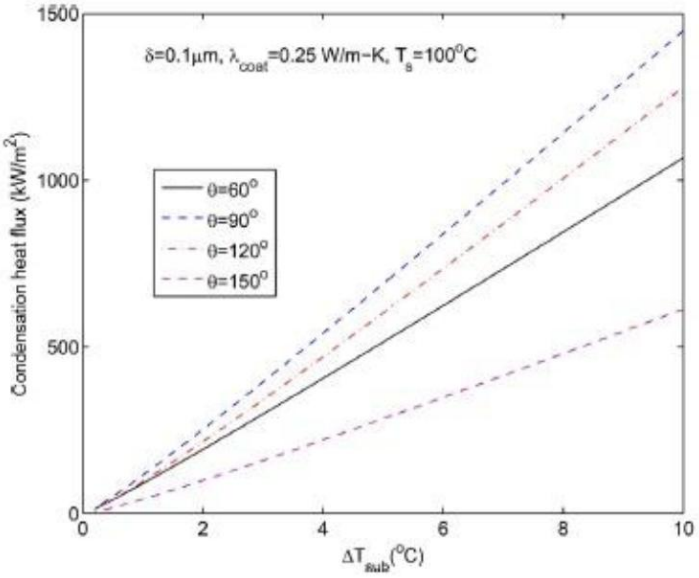


Grafico 9 -– Andamento del flusso termico totale al variare del differenza di temperatura tra quella di saturazione del vapore e quella della superficie.

Si nota come il flusso termico, fissati lo spessore e la conduttività del layer idrofobico e la temperatura di saturazione aumenta all'aumentare del ΔT, e si vede come l'angolo di contatto presenti un ottimo intorno ai 90°.

L'entità dello scambio termico non dipende solo dall'angolo di contatto ma anche dall'isteresi, infatti a basse isteresi viene favorito il distacco della goccia dalla superficie più facilmente e l'effetto viene mostrato in Grafico 10.

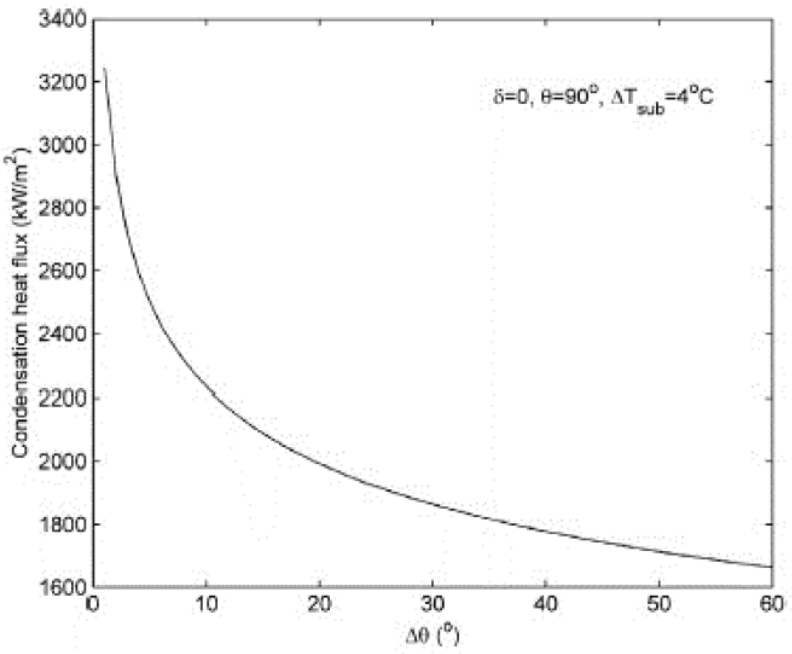


Grafico 10 -– influenza dell'isteresi sul flusso termico scambiato complessivamente dalla goccia.

La conduttività termica e lo spessore del layer incidono sullo scambio termico, all'aumentare dello spessore e al diminuire della conduttività termica infatti si riduce il flusso termico totale.

4.5.MODELLO DI SCAMBIO TERMICO SU SUPERFICI NANOSTRUTTURATE

Non possiamo non considerare lo sviluppo dei materiali nanostrutturati nell'evoluzione dei fenomeni di condensazione ed evaporazione e i loro effetti sulla capacità di scambio termico. Le superficie nanostrutturate hanno una grande influenza sull'idrofobicità di una superficie che conferiscono angoli di contatto molto elevati. Milijkovic, Enright e Wang hanno sviluppato un modello per la condensazione su superfici nanostrutturate che tiene in considerazione le diverse morfologie che la goccia può assumere in relazione a parametri come la rugosità e si valuta come questa influisca nello scambio termico.

Il tipo di superficie studiata è costituita da delle nanocolonne equispaziate tra loro su cui la goccia può assumere tre diverse morfologie W, PW e S. (Figura 29)

Nel caso di morfologia W (wetting) la goccia è assunta riempire completamente gli spazi tra le colonne, PW (partial wetting) la goccia bagna parzialmente la superficie e S (suspended) la goccia rimane sospesa sulle colonne.

L'angolo di contatto che la goccia può assumere in questi casi viene descritto dai modelli di Wenzel e Cassie Baxter.

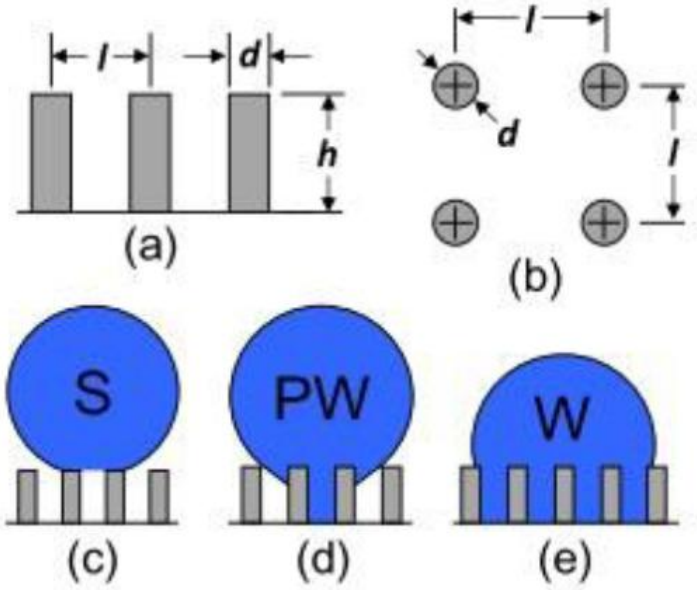


Figura 29– Diverse morfologie che la goccia può assumere su una superficie nanostrutturata, S, PW ,W

Il comportamento dell'angolo di contatto viene stimato nel seguente modo, considerando che esso vari al variare del raggio di curvatura assunto dalla goccia:

$$\vartheta_a \quad se\ R \leq l$$

$$\vartheta_{PW}(r) = \frac{\pi}{2} + \frac{\left(\vartheta_a{}^{CB} - \frac{\pi}{2}\right)}{(R_{max} - l)}(R - l) \quad se\ l < R < R_{max}$$

$$\vartheta_a{}^{CB} \quad se\ R > R_{max}$$

$$\vartheta_W(r) = \vartheta_a \quad se\ R \leq l$$

$$\vartheta_a{}^{W} \quad se\ R > l$$

$$\vartheta_S(r) = \vartheta_a{}^{CB}$$

In cui l è la distanza tra le singole colonne, e $\cos\vartheta_a{}^{CB} = \varphi(\cos\vartheta_a + 1) - 1$, $R_{max} = l/(\sin(\pi - \vartheta_a{}^{CB})$ e $\vartheta_a{}^{W} = r\cos\vartheta_a$ e r è la rugosità definita come $r = 1 + \pi dh/l^2$ e φ la frazione solida $\varphi = \frac{\pi d^2}{4l^2}$ dove h è l'altezza delle colonne e d il diametro.

Il modello di scambio termico totale è simile a quello discusso precedentemente, con la differenza che la goccia incontra delle resistenze termiche aggiuntive date dalla presenza delle nanocolonne e inoltre si deve considerare la variazione dell'angolo di contatto al variare della dimensione della goccia, per le diverse morfologie.

In Figura 30 viene schematizzata la modalità di trasferimento del calore dal vapore alla superficie per una goccia di tipo W, e si mettono in evidenza le resistenze termiche incontrate dalla goccia:

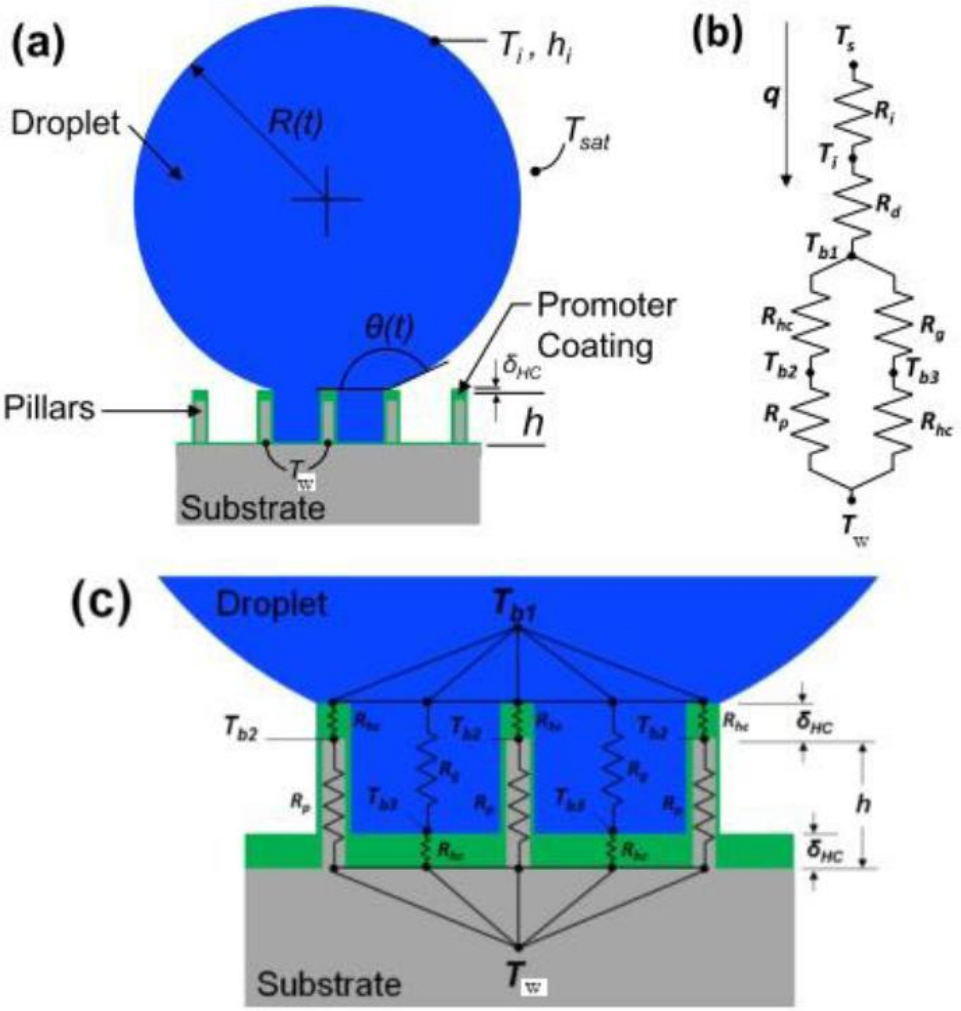


Figura 30– Modello di scambio termico attraverso una singola goccia (W) nel caso di superficie nanostrutturata. Sono messe in evidenza le resistenze al passaggio di calore

Il flusso termico q_d risulta essere uguale a

$$q_d(\mathrm{r},\vartheta) = \frac{\Delta T \pi r^2 (1-\frac{r_{min}}{r})}{\left(\frac{r\vartheta}{4k_W \sin\vartheta} + \frac{1}{2h_i(1-\cos\vartheta)} + \frac{1}{K_{coat}\sin^2\vartheta}\left[\frac{K_p\varphi}{sK_p+hK_{coat}} + \frac{K_W(1-\varphi)}{sK_W+hK_{coat}}\right]^{-1}\right)}$$

Rispetto alla relazione

$$q_d = \frac{\Delta T \pi r^2 (1 - \frac{r_{min}}{r})}{\left(\frac{s}{K_{coat} \sin^2 \vartheta} + \frac{r\vartheta}{4K_W \sin \vartheta} + \frac{1}{2\alpha_i (1 - \cos \vartheta)}\right)}$$

si aggiungono a denominatore i due termini tra parentesi quadrate che rappresentano le resistenze termiche date dalle colonne più quella rappresentata dall'acqua tra le colonne. Nel caso in cui la goccia sia di tipo S allora si ha K_w del termine tra parentesi quadre uguale a zero perché non è presente il ponte di liquido tra due colonne contigue.

La teoria della distribuzione della goccia rimane valida e si ha, per la goccia di tipo W la stessa formulazione per n(r) data dalla

$$n(r) = \frac{(Gn)_{min}}{G} \exp\left(\frac{A_2}{A_1 \chi}\left[\frac{(r - r^2{}_{min})}{2} + 2r_{min}(r - r_{min}) + r^2{}_{min} \ln(r - r_{min})\right] + \frac{A_3}{A_1 \chi}[(r - r_{min}) + r_{min}]\right)$$

con la differenza che cambiano i valori di A_1 A_2 e A_3

$$A_1 = \frac{\Delta T}{h_{lg} \rho_l (1 - \cos \vartheta)^2 (2 + \cos \vartheta)}$$

$$A_2 = \frac{\vartheta}{4K_W \sin \vartheta}$$

$$A_3 = \frac{1}{2\alpha_i (1 - \cos \vartheta)} + \frac{1}{K_{coat} \sin^2 \vartheta}\left[\frac{K_p \varphi}{sK_p + hK_{coat}} + \frac{K_w (1 - \varphi)}{sK_w + hK_{coat}}\right]^{-1}$$

Nel caso in cui si abbiano morfologie di tipo S o PW si determinano i valori di $n_s(r)$ e $n_{pw}(r)$, e il flusso termico considerando che nel caso PW c'è una dipendenza di ϑ dal raggio. Inoltre si deve sottolineare che nel caso di morfologie di tipo S e PW le gocce una volta che si uniscono sulla superficie, possono saltare (jumping droplets) per effetto del rilascio dell'energia che possiedono indipendentemente dalla gravità e questo diventa il meccanismo principale di rimozione dalla superficie. Tuttavia se la frazione solida è troppo elevata questo non succede a causa dell'elevata adesione alla superficie. La stessa cosa può avvenire per le gocce di morfologia tipo PW.
Il calore complessivo scambiato per unità di superficie si calcola ancora una volta integrando dal valore di raggio minimo al raggio massimo, utilizzando per ogni diversa morfologia la rispettiva distribuzione e flusso termico per la singola goccia.
Alcuni dei risultati ottenuti sono riportati in Figura 31.

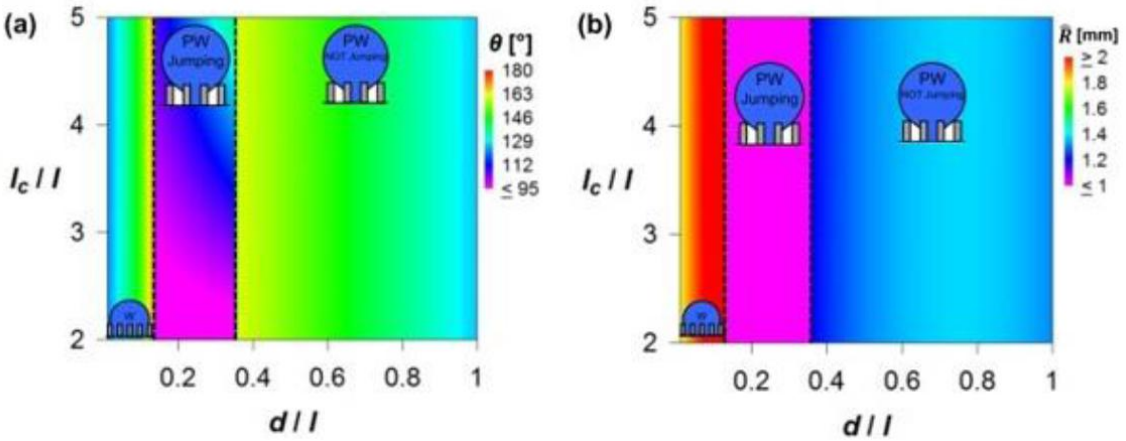


Figura 31– Influenza della geometria della superficie su θ a) e il raggio massimo b)

In a) è messo in risalto l'effetto delle caratteristiche della superficie che possano favorire una certa morfologia della goccia e si vede come al variare dei parametri geometrici delle colonne che costituiscono la superficie via sia la presenza di gocce tipo W o PW jumping o not jumping. In b) invece si evidenzia come varia il valore assunto dal raggio massimo nelle diverse condizioni. Con l_c si intende la distanza tra le singole gocce, pari al doppio del raggio assunto dalla singola goccia.

In Figura 32 si indica come la geometria incide sul flusso termico scambiato.

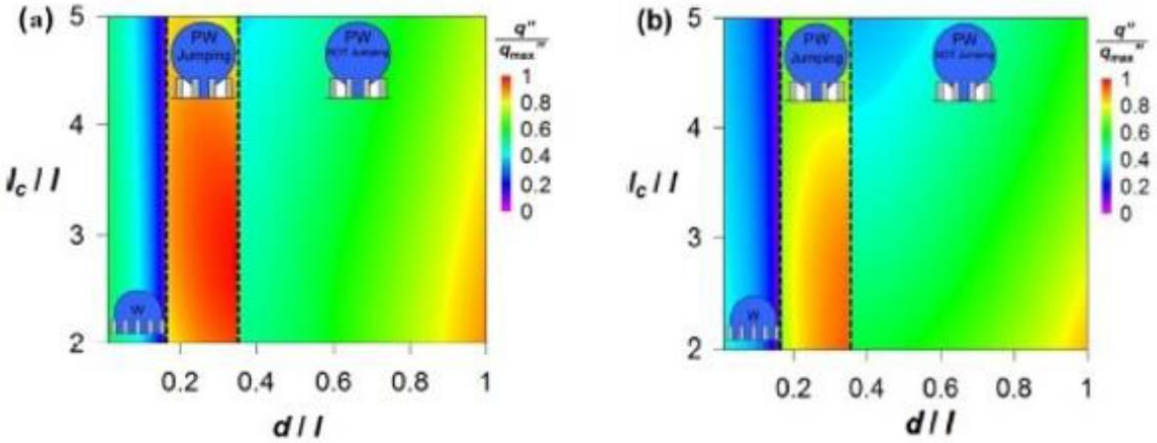


Figura 32 – Influenza della geometria sul flusso termico scambiato per h=2μm a) e h=1μm b)

NOMENCLATURA

A = area, m^2

D = diametro goccia, m

d = diametro nanocolonne, m

D_H = diametro idraulico, m

E = coefficiente, -

F_g = forza di gravità, N

F = coefficiente, -

F_r = numero di Froude, -

G = tasso di crescita goccia, m s^{-1}

g = costante di gravità, m s^{-1}

h = altezza nanocolonne, m

K = conduttività termica, W m^{-1} K^{-1}

h_{lg} = calore latente di vaporizzazione, J kg^{-1}

L = lunghezza parete, m

L_c = lunghezza di coalescenza, m

M = portata specifica bifase, kg m^{-2} s^{-1}

m' = portata di condensato locale per unità di superficie, kg m^{-2} s^{-1}

n = numero di gocce, -

p = pressione, Pa

q = flusso termico della singola goccia, W

Q = flusso termico totale, W m^{-2}

r = raggio goccia, m

rh = rugosità superficiale, -

r_e = raggio di coalescenza, m

R_e = numero di Reynolds, -

s = spessore del rivestimento idrofobico, m

t = tempo, sec

T_G = temperatura di surriscaldamento del vapore, K

T_s = temperatura di saturazione, K

T_v = temperatura del vapore, K

T_w = temperatura di parete, K

u = velocità del vapore, m s^{-1}

v_{lg} = differenza tra volume specifico diliquido e gas, m^3 kg^{-1}

W_e = numero di Weber, -

x = titolo di vapore, -

z = distanza lungo la parete, m

LETTERE GRECHE

α_i = coefficiente di scambio termico interfacciale, W m^{-2} K^{-1}

δ = spessore del film di liquido, m

Δ_r = differenza tra due raggi, m

ΔT = differenza di temperatura, K

Φ = angolo delle superficie isoterme della goccia, °

Φ_{LO} = moltiplicatore bifase, -

Γ = portata di condensato per unità di larghezza, kg m^{-1} s^{-1}

γ = tensione superficiale, N m^{-1}

λ_l = conduttività termica del liquido, W m^{-1} K^{-1}

μ_l = viscosità dinamica del liquido, Pa s^{-1}

μ_v = conduttività dinamica del vapore, Pa s^{-1}

ξ = coefficiente, -

ρ_l = densità del liquido, kg m^{-3}

ρ_v = densità del vapore, kg m^{-3}

σ = coefficiente di condensazione, -

ϑ = angolo di contatto, °

τ_0 = sforzo tangenziale della parete sul liquido, N m^{-2}

τ_i = sforzo tangenziale del vapore sul liquido, N m^{-2}

χ = periodo di rinnovo, sec

PEDICI

a = avanzamento

c = curvatura della goccia

coat = rivestimento idrofol

f = attrito

grav = gravità

H = omogeneo

min = minimo

PW = *partial wetting*

r = recessione

S = *suspended*

ss = *shear stress*

W = *wetting*

5. Evaporatori a Multiplo effetto

Negli impianti di evaporazione/concentrazione il maggior costo di esercizio è costituito dalla produzione di vapore di rete, ottenuto mediante ebollizione in apposite caldaie di acqua demineralizzata, distribuzione del vapore prodotto in rete come vapore saturo secco - in realtà leggermente surriscaldato per evitare la condensazione durante il percorso - recupero e riciclo alla caldaia delle acque di condensa.

In un impianto di evaporazione si definisce efficienza (E) il rapporto tra portata di vapore prodotto e portata vapore di rete consumato:

$$E = \frac{vapore\ prodotto}{vapore\ di\ rete}$$

In un impianto a singolo effetto il valore di E è vicino a 1, cioè per ogni kg di vapore svolto è necessario circa 1 kg di vapore di rete e quindi l'efficienza dell'impianto è modesta, in quanto la produzione di vapore di rete è molto onerosa dal punto di vista energetico, in quanto l'acqua ha un elevato calore latente di evaporazione.

Negli impianti a multiplo effetto, dove sono presenti più evaporatori collegati in serie, si cerca di aumentare il valore di E in modo che: E > 1. Per raggiungere questo obiettivo si utilizza il vapore prodotto V come fluido di riscaldamento per l'operazione di evaporazione anche se non è possibile riscaldare lo stesso effetto che ha prodotto il vapore V in quanto il salto termico utile ΔT_u sarebbe nullo:

$$Q = U_D \cdot A \cdot \Delta T_u = U_D \cdot A \cdot (T_W - T_S)$$

Se T_W (temperatura vapore di riscaldamento) è uguale a T_S (temperatura di ebollizione della soluzione, ovvero temperatura TV del vapore prodotto) allora: $\Delta T_u = 0$ e quindi il calore scambiato Q sarebbe nullo

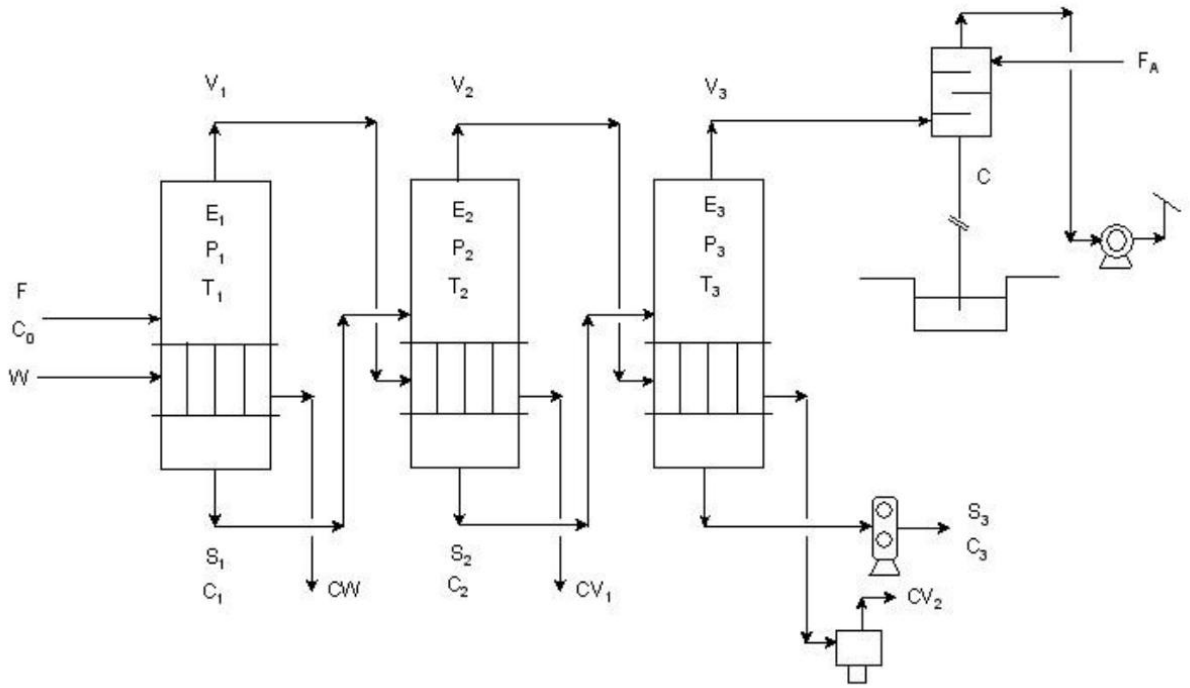
Pertanto il vapore prodotto in un effetto potrà essere utilizzato come fluido di riscaldamento per un secondo evaporatore e così via solo se tra i diversi effetti viene stabilita un differenza di pressione, cioè passando da un effetto al successivo si ha una progressiva diminuzione della pressione e quindi anche della temperatura di ebollizione della soluzione, ovvero del vapore prodotto; in tal modo si avrà sempre un ΔT_u diverso da zero.

Considerazioni economiche legate al costo di impianto limitano il massimo n° di evaporatori di un impianto a multiplo effetto a 4-5, in pratica si hanno impianti a duplice effetto (2 evaporatori) ed a triplice effetto (3 evaporatori).

A seconda del percorso di vapori e soluzioni si hanno due tipi di impianti a multiplo effetto:

- equicorrente: vapori e soluzioni si muovono nell'impianto nella stessa direzione
- controcorrente: vapori e soluzioni si muovono nell'impianto in direzioni opposte

Si consideri lo schema di un impianto a triplice effetto in equicorrente:



In tale impianto si avrà:
- $P_1 > P_2 > P_3$
- $T_1 > T_2 > T_3$ e quindi il ΔT_u in ogni effetto è sempre diverso da zero.

Poiché l'unico effetto alimentato con il vapore di rete W è il 1°, allora l'efficienza E è sicuramente maggiore di 1 in quanto:

$$E = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{W}$$

e ciò permette un consistente risparmio economico nella produzione di W.

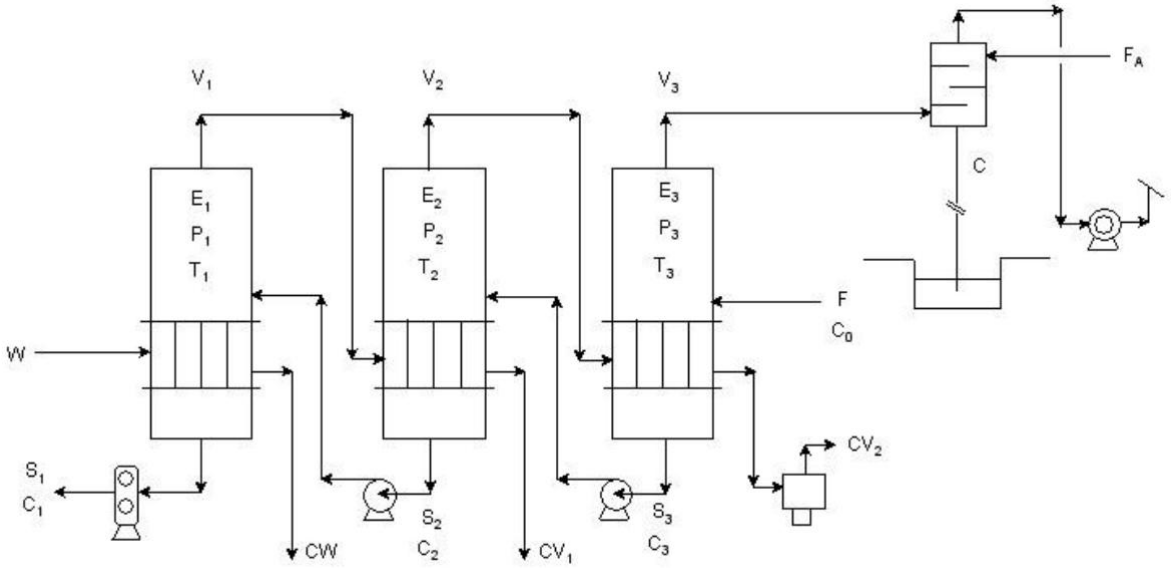
Le caratteristiche del multiplo effetto in equicorrente sono le seguenti:

- le soluzioni si spostano senza bisogno di pompe di circolazione tra gli effetti in quanto si muovono spontaneamente verso ambienti a pressione decrescente e ciò permette di risparmiare nei costi di impianto. Solo in E3 è necessaria una pompa di estrazione della soluzione concentrata, di tipo rotativo e non centrifugo vista l'elevata concentrazione e quindi l'elevata viscosità
- si supponga che: P1 > 1 atm, P2 < 1 atm, P3 < 1 atm, ovviamente PW > 1 atm. Le condense CW e CV1 verranno scaricate spontaneamente alla pressione atmosferica, mentre la condensa CV2 richiederà una pompa di estrazione di solito di tipo alternativo (ad esempio a pistone)
- passano da un effetto al successivo aumenta la concentrazione e diminuisce la temperatura di ebollizione, per cui aumenta la viscosità della soluzione. La diminuzione progressiva della temperatura di ebollizione rende l'equicorrente adatta per la concentrazione di soluzioni con soluti termodegradabili come sostanze organiche in genere (soluzioni zuccherine, succhi di frutta, ecc.).

L'aumento di viscosità ostacola i moti convettivi naturali all'interno dei fasci tubieri degli evaporatori, aumenta la dimensione delle pellicole nel lato interno di tubi, diminuisce i coefficienti di pellicola h e quindi diminuisce progressivamente anche i coefficienti globali di scambio termico U_D dal 1° al 3° effetto, con

peggioramento della capacità di scambio termico e quindi necessità di aumento progressivo delle aree di scambio dei diversi evaporatori.

Nello schema seguente è rappresentato un triplice effetto in controcorrente:



Anche in questo caso viene raggiunto l'obiettivo di avere E > 1 poiché l'unico effetto ad essere riscaldato con il vapore di rete W è E1.
Le caratteristiche di un multiplo effetto in controcorrente sono le seguenti:

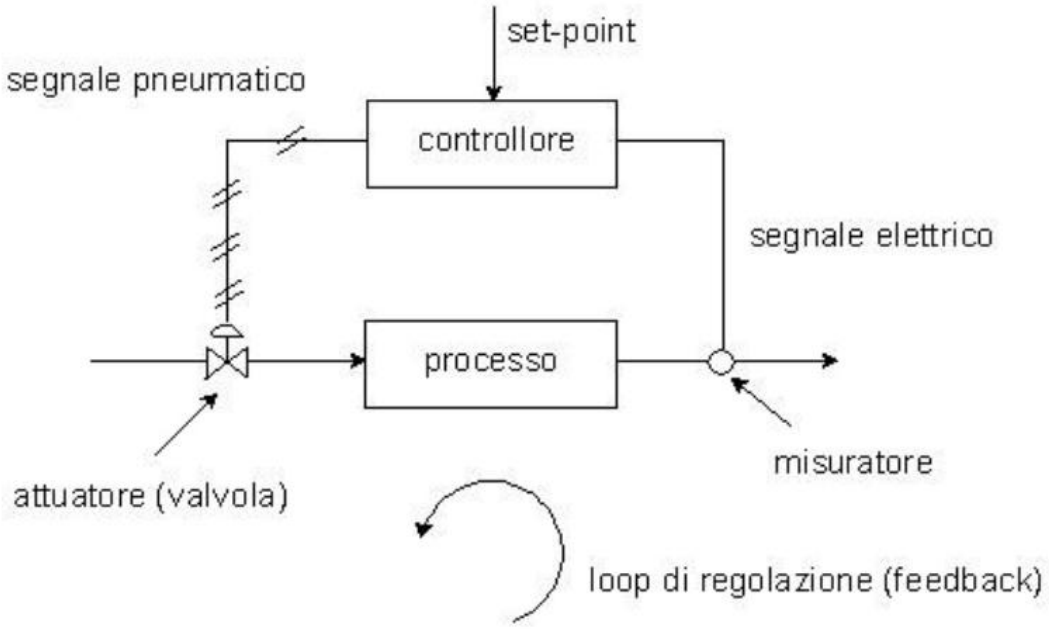
- le soluzioni si muovono verso pressioni crescenti e quindi sono necessarie pompe di circolazione tra i singoli effetti (infra-effetto) per cui l'impianto risulta più costoso
- valgono le stesse considerazioni viste per lo scarico della soluzione concentrata e delle condense
- passando da un effetto al successivo aumenta la concentrazione ma aumenta anche la temperatura di ebollizione della soluzione e ciò permette alla viscosità di rimanere pressoché costante. Di conseguenza la controcorrente è adatta alla concentrazione di soluti non termodegradabili e risulta più efficiente dal punto di vista energetico in quanto i coefficienti di pellicola h dal lato interno dei tubi rimangono costanti, così come i diversi U_D e quindi anche le aree di scambio termico. Pertanto è possibile costruire evaporatori con le stesse dimensioni che scambiano all'incirca la stessa quantità di calore e producono incrementi di concentrazione della soluzione uniformi.

6. Regolazioni negli impianti di evaporazione

Negli impianti di evaporazione, come in tutti gli impianti chimici, si attuano controlli sulle grandezze coinvolte nel processo mediante sistemi di regolazione per:

- garantire la buona riuscita del processo stesso
- mantenere gli adeguati livelli di sicurezza.

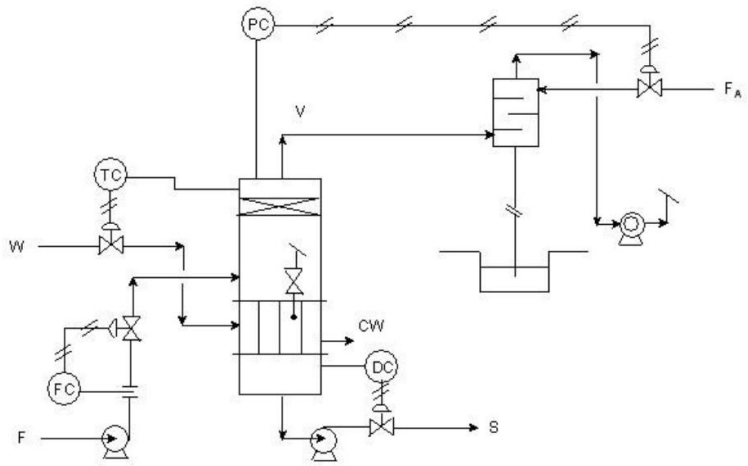
I sistemi di controllo attuano una regolazione continua delle variabili controllate, cioè mantengono il valore prefissato (set-point) agendo in conseguenza delle perturbazioni che si manifestano nell'impianto. Per fare ciò si utilizzano anelli di regolazione in retroazione (loop) che agiscono all'indietro (feedback) come indicato nel seguente schema generico di regolazione:



La misura della grandezza viene effettuata "a valle" del processo dal misuratore (termometro, manometro, ecc.) ed il segnale prodotto (in genere elettrico), viene inviato al controllore, che lo confronta con il valore prefissato della grandezza (set-point); se i valori sono diversi invia un segnale pneumatico (aria compressa) all'attuatore, di solito un valvola a membrana, che si trova " a monte" del processo e che, modificando la portata della corrente, riporta il valore della grandezza controllata nel campo desiderato.
Per un impianto a singolo effetto le variabili da controllare sono:

- portata alimentazione (F)
- portata vapore riscaldamento (W)
- concentrazione soluzione uscente (S)
- grado di vuoto
- portata di acqua al condensatore (FA)

Sono possibili diversi schemi di regolazione, tra i quali il più comune è il seguente, in cui l'evaporatore standard è dotato di materassino anti-trascinamenti e valvola di scarico degli incondensabili sulla parte esterna della calandria:



In questo schema l'alimentazione viene mantenuta costante (FC) mentre la portata del vapore di rete di riscaldamento viene regolata in modo da mantenere costante la temperatura dell'evaporatore (TC). Lo scarico della soluzione concentrata è regolato in base alla densità raggiunta (DC) che dipende dalla concentrazione della soluzione. La portata di acqua al condensatore viene regolata in base alla pressione esistente all'interno dell'evaporatore (PC), in modo da condensare sempre totalmente il vapore svolto; in tal modo si regola anche il grado di vuoto nell'impianto.

Un impianto a multiplo effetto presenta analoghi sistemi di controllo: in tale impianto ogni effetto può essere considerato il condensatore del vapore svolto dall'effetto precedente, mentre il vapore svolto dall'ultimo effetto viene condensato totalmente per non arrivare nel sistema a vuoto.

Bibliografia

- ABPI Guidelines Reaction Hazard Evaluation, 1989.
- ARPA Piemonte, Rapporto sullo Stato dell'Ambiente, pp. 182-183, Torino, 2003
- Benedetti G., "Dalla sentenza Seveso n.2515/2002 la nuova definizione del danno morale", Ambiente e sicurezza n.13, pp.17-20, 9 luglio 2002
- Canonica L., "Seveso: considerazioni e commenti", La Chimica e l'Industria, Vol. 59, No. 2, pp. 87-89, febbraio 1977
- Carberry J., "Un parere sull'esplosione di Seveso", La Chimica e l'Industria, Vol. 61, No. 11, p. 866, novembre 1979
- Cardillo P., Girelli A., "Studio termoanalitico della miscela di Seveso", La Chimica e l'Industria, Vol. 62, No. 9, pp. 651-655, settembre 1980
- Cardillo P., Girelli A., "Comportamento termico di miscele NaOH/glicol etilenico e NaOH/glicol dietilenico", La Chimica e l'Industria, Vol. 64, No. 12, pp. 781-784, dicembre 1982
- Cardillo P., Girelli A., "Calorimetria adiabatica della miscela di Seveso", La Chimica e l'Industria, Vol. 65, No. 10, pp. 611-615, ottobre 1983
- Cardillo P., "Esplosione provocata da una reazione sconosciuta", La Chimica e l'Industria, Vol. 73, No. 5, pp. 695-696, giugno 1991
- Cardillo P., "Incidenti in ambiente chimico. Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive", Stazione Sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 1998
- Coates C.F., Riddell W., "Assessment of thermal hazards in batch processing", Chem. Ind. , p 84. Feb 1997
- Cronin J.L., Nolan P.F., Barton J.A. "A strategy for thermal hazards assessment in batch chemical manufacturing" Hazards from Pressure, p. 113, 1987
- Daubert T.E., Danner R.P. "Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Data compilation", Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989
- Di Alberti L., "Disastro ambientale e risarcibilità del danno morale: il caso Seveso", Ambiente e sicurezza n.15, pp.103-106, 6 agosto 2002
- Ferraiolo G., "Seveso: analisi sulla stabilità del processo in rapporto alle possibili cause chimico-fisiche dell'esplosione", La Chimica e l'Industria, Vol. 61,No. 2, pp. 108-112, febbraio 1979
- Ferraiolo G., "Sul caso Seveso", La Chimica e l'Industria, Vol. 63, No. 10, pp. 687-688, ottobre 1981
- Gibson N., Rogers R.L., Wright T.K., "Chemical Reaction hazards: an integrated approach" Hazards from Pressure, p. 6, 1987
- Grewer T. "Thermal hazard of chemical reactions" Industrial Safety Series, Vol. 4, 1994
- Gustin J.L., "Calorimetry for emergency relief systems design" in Safety of Chemical Batch Reactors and Storage Tanks, Kluwer Academic Publischers, Dordrecht, The Netherlands, 1991

- Gustin J. L. “Thermal stability screening and reaction calorimetry. Application to runaway reaction hazard assessment and process safety management” J. Loss Prev. Process Ind. Vol. 6 N. 5 275-291, 1993
- Kao C.S., Hu K.H., “Acrilic reactor runaway and explosion accident analysis”, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 15, pp. 213-222, 2002
- Kohlbrand H.T., “The relationship between theory and testing in the evaluation of reactive chemical hazards” Preventing Major Accidents, p. 4-15, 1987
- Kopf P.W., Phenolic resins, in Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 11, pp. 45-95, John Wiley&Sons, New York, 1988
- Iwata Y., Koseki H., “Risk evaluation of decomposition of hydroxylammine/water solution at various concentrations”, Process Safety Progress, Vol. 21, No. 2, pp. 136-141, June 2002
- Iwata Y., Koseki H., Hosoya F., “Study on decomposition of hydroxylamine/water solution”, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 16, pp. 41-53, 2003
- Lapierre D., Moro J., “Mezzanotte e cinque a Bhopal”, Mondadori, Milano, 2001
- Lunghi A., Cattaneo M., Cardillo P., “Esplosione in un impianto di distillazione per recupero di solventi”, Fogli d’informazione ISPESL, pp.37-44, gennaio/febbraio 1997
- Lunghi A., Aloni C., Gigante L., Mazzei N., Cardillo P., “Hydroxyurea explosion: a thermoanalytical and calorimetric study”, J. Loss Prev. Process Ind., Vol. 15, pp. 489-495, 2002
- Marshall V.C., “The Seveso disaster: an appraisal of its causes and circumstances”, Loss Prevention Bullettin No. 104, pp. 15-26
- Mocarelli P., “Seveso: a teaching story”, Chemosphere, Vol. 43, pp. 391-402, 2001
- Nebuloni M., “Controllo e prevenzione di reazioni chimiche pericolose”, La Chimica e l’Industria, Vol. 69, No. 3, pp. 44-46, marzo 1987
- Nebuloni M., “Strategy in hazard assessment of chemical reactions at the development stage”, La Chimica e l’Industria, Vol. 81, pp. 69-74, gennaio 1999
- Nomen R., Sempere J., “Thermochemistry: a tool for loss prevention”, La Rivista dei Combustibili, Vol. 49, No. 3, marzo 1995
- O’Brien G.J., Gordon M.D., Hensler C.J., Marcali K. “Thermal stability hazards analysis” Chem. Eng. Prog., 78 (1), 46, 1982
- Partington S., Waldram S.P., “Runaway reaction during production of an azodye intermediate”, Trans IchemE, Vol. 80, pp. 33-39, January 2002
- Piccinini N., Robotto A., Ruggiero G.N., “Analysis of the kinetics of a runaway reaction in a phenol-formaldehyde reactor”, Proceedings of ESREL 1999 (13-17September 1999), pp. 1447-1451
- Piccinini N., Doglione R., Demichela M., “Failure analysis of a phenolformaldehyde synthesis reactor”, Proceedings of ESREL 1999 (13-17September 1999), pp. 1452-1459
- Poteet C.S., Banks M.L., “An example of a test method for vent sizing –OPPSD/SPI methodology”, Process Safety Progress, Vol. 21, No. 2, pp. 85-96,June 2002
- Ramondetta M., Repossi A., “Seveso vent’anni dopo. Dall’incidente al bosco delle querce”, Fondazione Lombardia per l’Ambiente, Milano, 1998

- Reza A., Kemal A., Markey P.E., “Runaway reactions in aluminum, aluminum chloride, hydrogen chloride and steam: an investigation of the 1998 CONDEA
- Vista explosion in Maryland”, Process Safety Progress, Vol. 21, No. 3, pp. 261-267, September 2002
- Ruggiero R., “Scoppio e incendio di un serbatoio con perossido organico”,Antincendio, pp. 39-47, gennaio 2003
- Stoessel F., “Organic Process Research & Development”, 1, p 428-434, 1997Theofanous T.G., “The physicochemical origins of the Seveso accident – I: initial heatup”, Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 10, pp. 1615-1629, 1983
- Theofanous T.G., “The physicochemical origins of the Seveso accident – II:induction period”, Chem. Eng. Sci., Vol. 38, No. 10, pp. 1631-1636, 1983
- US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, “Explosion and fire at Morton Interbational – description of the incident”, Loss Prevention Bulletin No.160, pp. 14-20, August 2001
- US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, “Explosion and fire at Morton Interbational – analysis, causes and recommendations”, Loss Prevention Bulletin No. 161, pp. 10-20, October 2001
- US Chemical Safety and Hazard Investigation Board, “Thermal decomposition incident”, Loss Prevention Bulletin No. 170, pp. 4-7, April 2003
- Van Gils E., “Evaluation and assessment of runaway reactions hazards – an inspector’s point of view” Safety and Runaway Reactions - Joint Research Centre, European Commission, 1997.
- S. Zheng, C. Li, Q. Fu, M. Li, W. Hu, Q. Wang, M. Du, X. Liu, and Z. Chen, “Surface & Coatings Technology Fabrication of self-cleaning superhydrophobic surface on aluminum alloys with excellent corrosion resistance,” Surf. Coat. Technol., vol. 276, pp. 341–348, 2015.
- A. V. Rao, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, and C. Kappenstein, “Applied Surface Science Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol – gel coatings on copper substrate,” Appl. Surf. Sci., vol. 257, no. 13, pp. 5772–5776, 2011.
- C. Liu, F. Su, J. Liang, and P. Huang, “Surface & Coatings Technology Facile fabrication of superhydrophobic cerium coating with micro-nano fl ower-like structure and excellent corrosion resistance,” Surf. Coat. Technol., vol. 258, pp. 580–586, 2014.
- J. S. Coursey and J. Kim, “International Journal of Heat and Fluid Flow Nanofluid boiling : The effect of surface wettability,” Int. J. Heat Fluid Flow, vol. 29, no. 6, pp. 1577–1585, 2008.
- P. Reviewed, “Previously Published Works UCLA,” 2006.
- S. J. Kim, I. C. Bang, J. Buongiorno, and L. W. Hu, “Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux,” vol. 50, pp. 4105–4116, 2007.
- Yunus Cengel, John Cimbala “Fluid Mechanics, Fundamentals and Applications” McGraw Hill, Science-Engineering-Math (2013)
- Y. Yuan and T. R. Lee, Surface Science Techniques, vol. 51. 2013.
- T. Young, “An Essay on the Cohesion of Fluids,” no. January, pp. 65–87, 1805.

- D. Quéré, “Rough ideas on wetting,” Phys. A Stat. Mech. its Appl., vol. 313, no. 1–2, pp. 32–46, 2002.
- C. Meneghini and F. Bruni, “Tensione Superficiale e capillarità : osservazioni pratiche e misure sperimentali.”
- D. Quéré, “Non-sticking drops,” Reports Prog. Phys., vol. 68, no. 11, pp. 2495–2532, 2005.
- A. Ulman and K. Loos, “Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Ultrasmooth Gold Do Not Exhibit Contact-Angle Hysteresis,” no. February 2016,
- M. Nosonovsky and B. Bhushan, “Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering,” Curr. Opin. Colloid Interface Sci., vol. 14, no. 4, pp. 270–280, 2009.
- A. Published, C. Link, and D. Terms, “Accessed Contact angle hysteresis : A review of fundamentals and applications,” 2016.
- K. J. Kim, “Dropwise condensation modelling suitable for Superhydrophobic surphaces,” vol. 133, no. August 2011, pp. 1–8, 2014.
- F. M. Fowkes, “Contact Angle , Wettability , and Adhesion The Kendall Award Symposium honoring William A . Zisman sponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry at the 144th Meeting of the American Chemical Society Los Angeles , Calif ., April 2-3 , IN CHEMISTRY AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,” 1963.
- G. Whyman, E. Bormashenko, and T. Stein, “The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon,” Chem. Phys. Lett., vol. 450, no. 4–6, pp. 355–359, 2008.
- Geoffrey Hewitt, G.L. Shires, T. Reg Bott “Process Heat Transfer” Hardcover, 1994
- S. G. Kandlikar “Handbook of Phase Change Boiling and Condensation,” Taylor & Francis (1999).
- John G. Collier, John R. Thome “Convective Boiling and Condensation,” Clarendon Press (1994).
- S. Vemuri and K. J. Kim, “An experimental and theoretical study on the concept of dropwise condensation,” vol. 49, pp. 649–657, 2006.
- Nusselt W., “Die Oberflaechenkondensation des Wasserdampfes,” Zeitschrift VDI 60, (27), 1916, 541–546, 569–575.
- Baehr H., D., Stephan K., “Wärme und Stoffübertragung,” Aufl. Springer Verlag, 2004.
- Depew C. A., Reisbig R. L., “Vapor condensation on a horizontal tube using teflon to promote dropwise condensation,” I&EC Process Des. Develop., ., 1964, 3 (4), 365–369.
- Rose J. W., “Laminar film condensation of pure vapors, ” in: Kandlikar S. G., Shoji M., Dhir V. K., 1999, Handbook of Phase Change: Boiling and Condensation, Taylor & Francis, Philadelphia, 523–536.
- Carpenter E. F., Colburn A. P., “The effect of vapour velocity on condensation inside tubes,” Proc. Of General Discussion on Heat Transfer, 1951, 20-26, ASME.
- Friedel L., “Improved friction pressure drop correlations for horizontal and vertical two phase pipe flow,” European two phase flow group meeting, 1979,Ispra, Italy, Paper E2.
- Butterworth D., 1983, “Film Condensation of Pure Vapor, Heat Exchanger Design Handbook,”.

- “MATHEMATICAL MODELLING AND SIMULATION OF DROPWISE CONDENSATION AND INCLINED,” pp. 978–981, 2010.
- Leach R., N. Stevens, F. Langford, S. C., and Dickinson, 2006, “Dropwise Condensation: experiments and Simulations of Nucleation and Growth of water in a Cooling Systems,” Langimur 22 (211) pp. 8864-8872
- Le Fevre, E., J. and Rose, J.W., 1966, “A theory of Heat Tranfer by Dropwise Condensation,” Proceedings of the Third International Heat Transfer Conference, Chicago, 12, vol. , pp. 362-375.
- T. Kan and T. Kan, “Mathematical modelling of dropwise condensation on textured surfaces,” no. February 2016, 2013.
- N. Miljkovic, R. Enright, and E. N. Wang, “Modeling and Optimization of Superhydrophobic Condensation,” J. Heat Transfer, vol. 135, no. 11, p. 111004, 2013.
- J. W. Rose, “Dropwise condensation theory and experiment: a review,” Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy, vol. 216, no. 2, pp. 115–128, 2005.
- X. Liu and P. Cheng, “International Journal of Heat and Mass Transfer Dropwise condensation theory revisited : Part I . Droplet nucleation radius,” Int. J. Heat Mass Transf., vol. 83, pp. 833–841, 2015.
- X. Liu and P. Cheng, “International Journal of Heat and Mass Transfer Dropwise condensation theory revisited Part II . Droplet nucleation density and condensation heat flux,” Int. J. Heat Mass Transf., vol. 83, pp. 842–849, 2015.
- C. Favaro, “Sviluppo e taratura di un apparato sperimentale innovativo per lo studio dello scambio termico bifase su superfici nanostrutturate,” 2014.
- “Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement,” no. September, 2008.
- R. Parin “,Experimental and theoretical analysis of condensation over nanoengineered surfaces”
- D. Torresin, M. K. Tiwari, D. Del Col, and D. Poulikakos, “Flow Condensation on Copper-Based Nanotextured Superhydrophobic Surfaces,” 2013.
- Ravindra R. Kaleshb “Comparative studies of the physical and hydrophobic properties of TEOS based silica aerogels using different co-precursors”, 2003;
- L.J. McCormick, J.W. Westwater, Nucleation sites for dropwise condensation, Chem. Eng. Sci. 20 (1965) 1021–1036.

EPIQ S.r.l.
mail info.epiq@gmail.com; cell. +39 335 7616360
Via Soella n.21 36066 Sandrigo (VI) - Italia