



Politecnico di Torino

COLLEGIO DI INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Il degasaggio di una bibita acquosa carbonatata:
individuazione dei meccanismi chimico-fisici
e sviluppo di un modello di base.**

Candidato:
Giuseppe Pietricola

Relatore:
prof. Marco Vanni

**Anno Accademico 2017-2018
Sessione di Marzo 2018**

Indice

Introduzione	1
1 Il bilancio di popolazione	3
1.1 Descrizione matematica	5
1.1.1 Volume totale di gas nel liquido	7
1.2 Risoluzione numerica	8
2 Le cinetiche di processo	11
2.1 La velocità di risalita	11
2.1.1 Il numero di Reynolds	11
2.1.2 Il coefficiente di trascinamento	12
2.1.3 Forze agenti su una particella immersa in liquido	17
2.1.4 Valutazione del tempo caratteristico	19
2.2 Velocità di accrescimento	20
2.2.1 Equilibrio CO_2 -acqua	20
2.2.2 Mass transfer gas-liquido	25
2.2.3 Velocità di accrescimento e mass transfer	28
2.3 La velocità di nucleazione	30
2.3.1 Teoria classica della nucleazione	30
2.3.2 Nucleazione da cavità di gas pre-esistenti	32
3 Lo sviluppo del modello	35
3.1 Dati sperimentali a disposizione	35
3.1.1 Proprietà del sistema	38
3.2 Caratterizzazione dell'accrescimento	39
3.2.1 Espansione isoterma con mass transfer	40
3.2.2 Espansione adiabatica con mass transfer	45
3.2.3 Equazione di Rayleigh-Plesset	49
3.3 Caratterizzazione della nucleazione	53
3.4 Il modello completo	53
Conclusioni	65
Il codice Matlab utilizzato	67

Elenco delle tabelle

2.1	Costanti d'equilibrio del sistema CO_2 -acqua al variare della temperatura, [13].	22
3.1	Proprietà chimico-fisiche del sistema	39

Elenco delle figure

1.1	Sistema preso in esame	4
1.2	Discretizzazione del bilancio di popolazione.	9
2.1	Forma delle bolle, in libera risalita o caduta, al variare di Re , Mo e EO . [3, p.27]	14
2.2	Coefficiente di trascinamento in funzione di Re . [3, p.171]	15
2.3	Transizioni di flusso per una bolla.	16
2.4	Forze agenti su una bolla immersa in un fluido	17
2.5	Velocità di risalita di bolle d'aria in acqua a 20°C.	18
2.6	Velocità di risalita nel range di interesse.	19
2.7	Variazione della curva di saturazione al variare della pressione	21
2.8	Frazione α di CO_2 non reagita al variare di P_{CO_2}	23
2.9	Frazione α al variare del pH, per $P_{CO_2} = 1$ atm	24
2.10	Espressioni di Sh al variare di Re	27
2.11	Meccanismo della nucleazione eterogenea, [4]	32
2.12	Meccanismi di nucleazione classica,[7]	33
2.13	Meccanismi da cavità di gas preesistenti [7].	33
3.1	Andamento della pressione in funzione del tempo	36
3.2	Velocità di accrescimento sperimentale, parte centrale della fase liquida.	37
3.3	Velocità di accrescimento sperimentale, parte superiore della fase liquida.	37
3.4	Variazione dell'altezza dell'interfaccia della fase liquida.	38
3.5	Andamento della pressione 'modificata' in funzione del tempo	40
3.6	Confronto con equazione (2.62), parte centrale del fluido.	42
3.7	Confronto con equazione (2.62), parte superiore del fluido.	43
3.8	Confronto pressioni ottenute dall'equazione (3.3) dal valore iniziale(a), dal valore finale (b)	44
3.9	Confronto con equazione (2.65), parte centrale del fluido.	46
3.10	Confronto con equazione (2.65), parte superiore del fluido.	47
3.11	Confronto pressioni ottenute dall'equazione (3.4)	48
3.12	Confronto con equazione (2.66), parte centrale del fluido.	50
3.13	Confronto con equazione (2.66), parte superiore del fluido.	51
3.14	Confronto delle pressioni P_B e P_{CO_2} , ricavato dall'equazione (2.66) fino a 0.4 s.	52
3.15	Condizione iniziale del bilancio di popolazione	54
3.16	Funzione densità di numero a $t = 0.42$ s e $z = 0.1$ m	55
3.17	Innalzamento del livello di liquido confrontato con i dati sperimentali.	56
3.18	Funzione densità di numero a $t = 0.4$ s per differenti altezze	59
3.19	Funzione densità di numero a $t = 1.3$ s per differenti altezze	60

3.20	Funzione densità di numero a $t = 5.4$ s per differenti altezze	61
3.21	Diametro medio $\langle L \rangle$ in funzione dell'altezza z , a diversi tempi.	62
3.22	Frazione di gas ϕ in funzione dell'altezza z , a diversi tempi.	62
3.23	Fotografie del sistema in esame a diversi tempi [12]	63

Elenco dei simboli

$[A]$	Molarità,	mol/L
c	Concentrazione di una sostanza,	mol/m ³
c_{ad}	Costante dell'adiabatica,	K · m ^{0.9}
C_D	Coefficiente di trascinamento,	-
D	Diffusività di materia,	m ² /s
EO	Numero di Eötvös, $g\Delta\rho L^2/\sigma$,	-
f	Funzione densità di numero,	particelle/m ³ · m
F_H	Fattore di Henry,	-
F_d	Forza di trascinamento,	N
F_g	Forza di gravità,	N
F_b	Forza di galleggiamento,	N
g	Accelerazione gravitazionale,	m/s ²
G	Velocità di accrescimento,	m/s
Gr	Numero di Grashof, $L^3\rho\Delta\rho g/\mu^2$	-
H	Costante di Henry,	atm
J_n	Velocità di nucleazione,	nuclei/(m ³ · s)
J_r	Flusso di materia radiale,	mol/(m ² · s)
k	Rapporto di viscosità, μ_p/μ ,	-
k_{mt}	Coefficiente di mass transfer,	m/s
K_H	Costante di Henry,	mol/(L · atm)
K_S	Parametro di Sechenov,	L/atm
L	Diametro della particella,	m
Mo	Numero di Morton, $g\mu^4\Delta\rho/\rho^2\sigma^3$,	-
n_{CO_2}	Numero di moli di CO_2 ,	mol
n	Numero particelle per unità di volume,	particelle/m ³
n_{tot}	Numero totale particelle,	particelle
p	Pressione del liquido,	Pa
P_{CO_2}	Pressione parziale della CO_2 ,	atm
P_B	Pressione interna alla bolla,	atm
M	Peso molecolare,	g/mol
R (o C_G)	Costante dei gas perfetti,	(L · atm)/(mol · K)
R	Raggio della bolla,	m
Re	Numero di Reynolds, $Lv_T\rho/\mu$,	-
S	Grado di saturazione, $c_{CO_2}/c_{CO_2,eq}$,	-
Sc	Numero di Schmidt, ν/D	-
Sh	Numero di Sherwood, $k_{mt}L/D$	-
t	Tempo,	s
T	Temperatura,	K
v_T	Modulo della velocità terminale,	m/s

\mathbf{v}	Velocità,	m/s
V_L	Volume fase liquida,	m ³
V_{gas}	Volume particelle fluide,	m ³
x	Frazione molare,	-
x, y, z	Coordinate rettangolari,	m
w	Frazione massica,	-
γ	Coefficiente di dilatazione adiabatica,	-
μ	Viscosità dinamica del fluido,	Pa s
ρ	Densità del fluido,	Kg/m ³
ρ_p	Densità particellare,	Kg/m ³
σ	Tensione superficiale,	N/m
ϕ	Frazione di gas	-

Introduzione

Comprendere a fondo i sistemi gas-liquido è estremamente importante in molti processi dell'industria alimentare, chimica, biochimica e farmaceutica. Basti pensare a processi quali l'assorbimento o il desorbimento, alle reazioni di ossidazione fino ad arrivare ai processi di fermentazione. La descrizione dipende fortemente dalle proprietà chimico-fisiche del sistema: pressione, solubilità del gas nel liquido, fluidodinamica, ecc. per cui è molto complicato considerare tutte le variabili in gioco.

In questo lavoro di tesi viene studiato il degasaggio di bevande acquose carbonatate. La caratterizzazione completa di questo fenomeno è di fondamentale importanza nel processo di riempimento di bevande gassate, costituito da tre passaggi. La bottiglia viene riempita di anidride carbonica fino alla pressione di saturazione (circa 5.6 bar), successivamente viene introdotta la fase liquida satura di gas. Dopo un certo intervallo di tempo la pressione viene fatta decrescere fino ad arrivare a quella ambiente, in modo da poter staccare la bottiglia dall'imbottigliatrice e tapparla [12].

Il degasaggio è la causa principale del fenomeno di formazione della schiuma, e ridurla il più possibile è essenziale per l'ottimizzazione di questo processo.

L'obiettivo di questa tesi è l'individuazione dei meccanismi chimico-fisici che sono alla base della formazione e della crescita delle bolle di anidride carbonica in soluzione e lo sviluppo di un modello di base che descriva quantitativamente la produzione di gas in questo processo.

Dato l'elevato numero di particelle, per descrivere il fenomeno viene utilizzato un bilancio di popolazione. In questo modo si può descrivere completamente la fase discontinua, costituita dalle particelle fluide presenti nel sistema, osservare come le particelle siano distribuite al variare della loro dimensione e inoltre valutare la frazione di gas nel liquido [6].

Il bilancio verrà applicato al sistema descritto sperimentalmente da Salerno et al. [11, 12]. Il sistema considerato è una bottiglia al cui interno è presente una fase liquida trasparente in equilibrio con una fase gas costituita solamente da anidride carbonica. La pressione nel gas è stata fatta variare in modo da simulare il processo di depressurizzazione che segue il riempimento della bottiglia. In seguito alla decompressione si osserva uno sviluppo della fase dispersa, poiché la fase liquida si ritrova ad essere sovrasatura di anidride carbonica. La particolare geometria del sistema permette l'utilizzo di approssimazioni matematiche essenziali per la risoluzione del bilancio di popolazione.

Per formulare il bilancio è necessaria la conoscenza di tre cinetiche di processo: la velocità di risalita delle bolle nel liquido, la velocità di accrescimento dimensionale delle bolle e quella di nucleazione.

La caratterizzazione della velocità di risalita delle particelle fluide è stata effettuata utilizzando solamente la letteratura a disposizione. È infatti un problema che nel corso dell'ultimo secolo è stato molto studiato. Esiste una soluzione analitica solamente in regime di Stokes. Dunque nei restanti casi vengono utilizzate correlazioni empiriche per

determinarla. Questa velocità risente, inoltre, anche della contaminazione del liquido, che contiene zuccheri e altre sostanze organiche [3].

Lo studio della velocità di risalita è necessario anche per formulare un'espressione della velocità di accrescimento, che dipende dai fenomeni di mass-transfer e dalla solubilità dell'anidride carbonica in soluzione. Anche per quanto riguarda i meccanismi di mass-transfer esistono soluzioni analitiche solamente in casi particolari. Si utilizzano perciò correlazioni sperimentali presenti in letteratura. Questi coefficienti di mass-transfer dipendono dalla fluidodinamica (quindi dalla velocità di risalita) e dalle proprietà dei fluidi presenti, quindi dal numero di Reynolds e da quello di Schimdt [10].

Bisogna inoltre valutare l'effetto delle condizioni operative (P , T , quantità di zuccheri disciolti) sulla solubilità e il contributo ad essa delle varie forme in cui l'anidride carbonica può trovarsi in soluzione acquosa (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3) [13].

Un elemento molto importante da considerare è la variazione di densità delle bolle con la pressione, non potendo assumere l'incomprimibilità della fase dispersa. La variazione della pressione influenza fortemente la cinetica di accrescimento delle particelle fluide.

Sono state ricavate diverse possibili formulazioni della velocità di accrescimento. Nell'approccio più semplice si è assunta l'espansione quasi-statica, trascurando l'inerzia del liquido spostato dall'espansione della bolla. Questo fenomeno viene invece tenuto in conto dall'equazione di Rayleigh-Plesset. In entrambi i casi si sono considerate le due condizioni estreme termicamente, ovvero espansione isoterma e adiabatica.

Si è studiata infine la velocità di nucleazione, esaminando i meccanismi possibili. Le riprese sperimentali mostrano che la nascita delle bolle avviene prevalentemente nella massa nel liquido. Per questo motivo lo studio si è focalizzato sui processi nucleativi di *bulk*, tralasciando invece l'analisi dei fenomeni che hanno luogo alla superficie della bottiglia.

I risultati sono stati ottenuti attraverso simulazioni in Matlab (il codice è presente in appendice) e sono confrontati con i dati sperimentali a disposizione [11, 12]. I dati sono stati ottenuti utilizzando due fotocamere NanoSense MkIII CMOS, che hanno permesso l'acquisizione di 200 immagini al secondo.

In particolare è effettuato un confronto tra la velocità di accrescimento calcolata e quella sperimentale, valutando la migliore delle cinetiche di accrescimento proposte.

Inserendo le tre cinetiche proposte all'interno del bilancio di popolazione è possibile effettuare una risoluzione numerica, da cui viene ricavato il volume totale di gas che si sviluppa nella fase liquida. Da questo risultato è possibile calcolare la variazione del livello di liquido in funzione del tempo e verificare da cosa dipenda il livello massimo e il tempo in cui si verifica.

Dalla risoluzione del bilancio si ottengono inoltre le funzioni di densità di probabilità, con le quali è possibile osservare come le particelle siano distribuite al variare della loro dimensione e posizione all'interno del sistema.

In questo lavoro ci si è focalizzati sulla caratterizzazione della fase dispersa all'interno di quella liquida. Questo lavoro può essere una base di partenza per lo studio delle cinetiche di formazione della schiuma che caratterizzano i processi di riempimento di bevande carbonatate.

Capitolo 1

Il bilancio di popolazione

Si consideri un sistema costituito da una fase liquida in equilibrio con una fase gassosa contenente solamente anidride carbonica. La fase liquida è costituita da acqua in cui sono disciolti zuccheri, acidi organici (come acido citrico) e altre sostanze tipiche della composizione di una bevanda gassata commerciale. È inoltre satura di anidride carbonica. Il sistema è utilizzato per simulare il processo di riempimento di bevande carbonatate ed è contenuto all'interno di una bottiglia di plastica. Dato che la bevanda è satura di CO_2 il processo di riempimento è costituito da tre passaggi. In primo luogo la bottiglia è riempita di anidride carbonica fino alla pressione di saturazione (circa 5.6 bar), successivamente è introdotta la fase liquida satura di gas e dopo un certo intervallo di tempo la pressione viene fatta decrescere fino ad arrivare a quella ambiente. A questo punto la bottiglia può essere staccata dalla imbottigliatrice e tappata [12].

A causa della decompressione la fase liquida diventa sovrassatura di anidride carbonica. Questo causa la nascita e la crescita di un gran numero di bolle di gas e successivamente della schiuma, creata dalle stesse particelle fluide in libera risalita arrivate sul pelo libero della soluzione acquosa. La fase liquida può essere considerata stagnante, per cui la fluidodinamica del sistema è completamente governata dalla libera risalita delle particelle fluide.

All'inizio del processo di depressurizzazione possono essere già presenti bolle nel sistema, anche non visibili, create durante il riempimento. Le cause principali sono l'*entrainment* e l'*entrapment* [11, 12]. Con il primo meccanismo si ha la formazione di bolle nella massa del sistema a seguito del getto di liquido utilizzato per riempire la bottiglia. Il secondo meccanismo è causato da cavità microscopiche presenti sulle pareti del contenitore, da cui il getto liquido non riesce a rimuovere l'aria e che agiscono successivamente come siti di nucleazione. Le particelle fluide vanno a costituire una fase dispersa all'interno di quella continua. La caratterizzazione della fase dispersa è effettuata utilizzando un bilancio di popolazione. In questo modo si può effettuare una descrizione statistica dell'intero sistema. Utilizzando le funzioni di densità di numero, ricavabili dal bilancio stesso, è possibile valutare la concentrazione di particelle aventi una determinata dimensione e posizione all'interno della bottiglia.

I meccanismi chimico-fisici alla base del passaggio di materia dalla fase continua a quella dispersa sono la nucleazione e l'accrescimento.

La fase liquida prima del processo di decompressione è in equilibrio con una fase gas contenente solamente CO_2 , e quindi può essere considerata satura di anidride carbonica. Nel momento in cui inizia la fase di decompressione la curva d'equilibrio varia. Come si vedrà la solubilità di CO_2 all'equilibrio è determinata dalla legge di Henry. In particolare, abbassando la pressione, la quantità massima di CO_2 che è possibile trovare all'equilibrio



Figura 1.1: Sistema preso in esame

si abbassa. Il sistema diventa quindi sovrassaturo e parte della CO_2 presente, fino a quando si è raggiunto il nuovo equilibrio, passa dalla soluzione alla fase dispersa.

Il nucleo è la particella più piccola stabile termodinamicamente. La nucleazione può essere vista come un'aggregazione a livello molecolare. Questa aggregazione è un processo instabile, infatti se la dimensione dell'*aggregato* è minore di quella critica, cioè la dimensione del nucleo, le molecole di soluto si ridisciolgono nel solvente. La velocità di nucleazione è la velocità con cui si formano nuove particelle stabili, aventi cioè dimensione maggiore di quella critica. Sia la velocità di nucleazione che la dimensione del nucleo dipendono dal grado di sovrassaturazione.

Superata la dimensione critica entra in gioco l'accrescimento: molecole di soluto continuano ad arrivare sulla superficie della particella fluida e vengono inglobate all'interno di bolle già formate, contribuendo all'accrescere della loro dimensione. L'accrescimento dipende dal profilo di concentrazione che si genera tra bulk liquido e interfaccia della particella, e dalla fluidodinamica del sistema.

Per descrivere correttamente il bilancio di popolazione è necessaria una formulazione esaustiva della velocità di accrescimento e di quella di nucleazione.

Dalla figura 1.1 si può vedere la conformazione fisica del sistema studiato sperimentalmente. Nei test la bottiglia è stata riempita solo in parte. Il suo contenuto può essere assimilato ad un cilindro, per cui il sistema studiato può essere considerato assialsimmetrico, approssimazione che permette di semplificare molto il bilancio di popolazione, permettendo l'utilizzo di una sola coordinata per identificare la posizione di una particella. Le particelle fluide sono invece approssimabili a sfere. Ciò permette l'utilizzo di una sola grandezza (il diametro) per caratterizzare la dimensione di una particella.

I risultati ottenuti dalla risoluzione del modello saranno poi confrontati con i dati sperimentali a disposizione. Sono disponibili delle curve di accrescimento di particelle fluide aventi differente dimensione iniziale, riferite sia alla porzione centrale che a quella superiore del liquido. È inoltre disponibile una curva che descrive l'innalzamento dell'interfaccia della fase liquida a seguito dello sviluppo della fase dispersa, dovuto alla formazione e

all'accrescimento delle particelle fluide all'interno della fase continua.

1.1 Descrizione matematica

Per la formulazione del bilancio di popolazione è necessario introdurre un sistema di coordinate $\boldsymbol{\xi}=(\xi_1, \xi_2, \dots)$ che descriva lo stato di una particella (posizione, dimensione, composizione, ecc.). L'unica condizione che esse devono rispettare è la possibilità di scrivere, per ogni coordinata ξ_i , l'equazione:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = u_i(\boldsymbol{\xi}, t) \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

che descrive come la ξ_i varia nel tempo. Se questa condizione è rispettata per ogni coordinata è possibile chiudere il sistema di equazioni differenziali ordinarie [6].

Le coordinate possono essere divise in esterne e interne. Quelle esterne $\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, x_3)$ permettono di identificare la posizione della particella nello spazio, mentre quelle interne $\boldsymbol{r} = (r_1, r_2, \dots)$ permettono di descrivere tutte le altre proprietà. Con le coordinate esterne è possibile esprimere la velocità della particella:

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{r}, t) \quad i = 1, 2, 3; \quad (1.2)$$

si noti che la velocità dipende anche dalle coordinate interne (si vedrà che è fortemente influenzata dalla dimensione della particella).

Con le coordinate interne è possibile rappresentare la dimensione delle particelle. In questo caso la loro velocità di accrescimento assume la seguente forma:

$$\frac{dr_j}{dt} = G_j(c(\boldsymbol{x}, t), T(\boldsymbol{x}, t), \boldsymbol{r}) \quad j = 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

Si noti che la velocità con cui la dimensione di una generica particella varia nel tempo dipende dalla concentrazione c del soluto, dal profilo di temperatura T (entrambi nella fase continua) e dalle coordinate interne \boldsymbol{r} (si vedrà che dipende dalla pressione interna e dalla dimensione della particella).

Definito il sistema di coordinate è possibile dare una definizione alla funzione di densità di numero $f(\boldsymbol{\xi}, t)$, a partire dalla quantità:

$$f(\boldsymbol{\xi}, t)|d\xi| \quad (1.4)$$

che rappresenta la concentrazione di particelle nel sistema al tempo t , le cui coordinate sono contenute in un intorno infinitesimo di $\boldsymbol{\xi}$.

Descrivendo con le coordinate esterne solamente la posizione e con quelle interne solamente il diametro delle particelle, l'equazione (1.4) corrisponde alla concentrazione di particelle contenute nel volume infinitesimo $d\boldsymbol{x} = dx_1 dx_2 dx_3$ (che identifica la sua posizione nello spazio) e avente diametro $L \pm dL/2$ (dove dL rappresenta lo spazio della coordinata interna L) [6].

Si introduce una funzione $h(\boldsymbol{\xi}, t)$ definita in modo tale che:

$$h(\boldsymbol{\xi}, t)|d\xi| \quad (1.5)$$

rappresenti il numero di particelle generate nel sistema nell'unità di tempo, anch'essa con le sue coordinate in un intorno infinitesimo di $\boldsymbol{\xi}$. L'equazione (1.5) rappresenta tutte le

particelle che appaiono o scompaiono in una data zona dello spazio, per fenomeni che non dipendono dall'accrescimento di una particella o dal suo movimento.

L'accrescimento e la velocità della particella dipendono infatti dalle coordinate $\boldsymbol{\xi}$, interne e esterne. Nella funzione h può invece essere inclusa la velocità di nucleazione, cioè la nascita di nuove particelle dalla fase liquida, e l'aggregazione.

Considerando un volume infinitesimo e le equazioni (1.2), (1.3) e (1.5) si ottiene il seguente bilancio:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial [u_i(\boldsymbol{\xi}, t), f]}{\partial \xi_i} = h(\boldsymbol{\xi}, t); \quad (1.6)$$

che rappresenta la conservazione delle particelle in un intorno infinitesimo di $\boldsymbol{\xi}$.

Separando le coordinate interne \mathbf{r} da quelle esterne \mathbf{x} , e considerando le forme esplicite delle equazioni (1.2) e (1.3) (con le coordinate esterne si identifica solo la posizione e con quelle interne solamente la dimensione) si ottiene l'equazione del bilancio di popolazione:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial [v_i(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) f]}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial [G_j [c(\mathbf{x}, t), T(\mathbf{x}, t), \mathbf{r}] f]}{\partial r_j} = h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t). \quad (1.7)$$

La funzione $h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ può assumere forme differenti a seconda dei fenomeni in gioco (nucleazione, aggregazione, ...). Considerando solamente la velocità di nucleazione si ottiene:

$$h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = B[c(\mathbf{x}, t), T(\mathbf{x}, t), \mathbf{r}]. \quad (1.8)$$

La velocità di nucleazione B dipende, come la velocità di accrescimento G , dai profili di concentrazione e temperatura della fase continua e dalla dimensione delle particelle, in questo caso quella del nucleo [6].

A questo punto è necessario effettuare una semplificazione a partire dalla geometria del sistema. Come già detto precedentemente, il sistema può essere considerato assialsimmetrico ed è quindi necessaria solamente una coordinata per identificare la posizione della particella all'interno della bottiglia. Si utilizza perciò la coordinata z , avente la direzione dell'asse con verso dal basso verso l'alto ($z = 0$ corrisponde alla base della bottiglia).

La particella fluida è invece considerata sferica ed è quindi possibile descrivere completamente la sua dimensione con la coordinata L , corrispondente al suo diametro.

Il bilancio di popolazione diviene quindi:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial (vf)}{\partial z} + \frac{\partial (Gf)}{\partial L} = B. \quad (1.9)$$

Si tiene conto del contributo della velocità di nucleazione utilizzando opportune condizioni al contorno e ponendo $B = 0$ all'interno della (1.9).

Si utilizza la seguente condizione iniziale:

$$f(z, L, t)|_{t=0} = C(L); \quad (1.10)$$

e le seguenti condizioni al contorno:

$$f(z, L, t)|_{z=0} = 0; \quad (1.11)$$

$$f(z, L, t)|_{L=0} = J_n/G(0); \quad (1.12)$$

La (1.10) dipende dal numero e dalla dimensione delle particelle fluide presenti al tempo iniziale. Con la (1.11) si afferma che ad un'altezza $z = 0$ non sono presenti bolle. Infine la velocità di nucleazione è inserita nella (1.12), dove J_n corrisponde al numero di particelle generate per unità di tempo e di volume, mentre $G(0)$ corrisponde alla velocità di accrescimento dei nuclei, cioè le particelle con la dimensione più piccola possibile.

La densità di numero f è funzione di t , z e L . Poiché la fase continua non ha un suo profilo di velocità che alteri il moto delle particelle in libera risalita e l'inerzia delle bolle è trascurabile si può affermare che la velocità v di una generica particella è uguale alla sua velocità terminale e dipende solamente dalla dimensione L . La velocità di accrescimento di una particella fluida G dipende dalla sua dimensione e dal gradiente di concentrazione in prossimità della sua superficie. Poiché la pressione della fase liquida non varia lungo l'altezza del recipiente si può affermare che la velocità di accrescimento non dipende dalla coordinata z ; infatti la concentrazione di anidride carbonica in prossimità della superficie della particella dipende dalla sua pressione interna che, come si vedrà, è considerata uguale alla pressione esterna. Se dunque quest'ultima è funzione solamente del tempo e non della coordinata z , allora anche la pressione interna delle particelle fluide è funzione solamente del tempo.

Per la corretta risoluzione dell'equazione (1.9) è necessaria una esaustiva formulazione matematica delle tre cinetiche di processo considerate, v , G e J_n , che sarà sviluppata nel capitolo 2.

1.1.1 Volume totale di gas nel liquido

Dalla risoluzione dell'equazione (1.9) è possibile ottenere la funzione densità di numero $f(L, z, t)$, tramite la quale è possibile osservare come ad una determinata altezza vari la concentrazione delle particelle in funzione della loro dimensione, oppure valutare come il sistema evolve all'avanzare del tempo.

Il volume totale della fase dispersa all'interno della fase continua, determinato a partire dalla funzione f , varia continuamente nel tempo, e dipende dal numero di bolle presenti e dalla loro dimensione. La presenza di una fase gas (all'interno della fase liquida), il cui volume totale $V_{gas}(t)$ varia nel tempo, causa un innalzamento $\Delta h(t)$ dell'interfaccia del liquido (variabile nel tempo) rispetto al volume di liquido puro che può essere visto come:

$$\Delta h(t) = V_{gas}(t)/S; \quad (1.13)$$

dove S corrisponde alla sezione della bottiglia, perpendicolare alla direzione di z .

Come già scritto precedentemente, con l'equazione (1.4) è possibile calcolare la concentrazione in numero di bolle presenti nel sistema.

Ad ogni tempo t e posizione z è possibile ricavare la densità di numero f in funzione di L . La concentrazione in numero di bolle (al tempo t e alla posizione z) corrisponde all'area sottesa alla curva che si ottiene.

In generale la concentrazione in numero alla posizione z e al tempo t fissati è definita come segue:

$$n(z, t) = \int_0^{L_{max}} f(L, z, t) dL. \quad (1.14)$$

Si integra tra 0 e L_{max} per considerare tutte le particelle che possono essere presenti all'interno del sistema (L_{max} è la dimensione massima assunta dalle particelle fluide). Si noti che dalla condizione al contorno (1.11), si ha $n(0, t) = 0$, per ogni tempo considerato.

Per ottenere il numero totale di bolle nell'intero volume ad un tempo t fissato è necessario integrare lungo tutta l'altezza del recipiente. Il volume della bottiglia è pari a $V_L = Sz_{max}$. La sezione della bottiglia non varia lungo l'altezza z , quindi non serve inserirla nell'integrale per calcolare il numero totale di bolle e il loro volume complessivo.

Il numero totale di bolle (per unità di superficie) è definito da:

$$n_{tot}(t)/S = \int_0^{z_{max}} n(z, t) dz; \quad (1.15)$$

Effettuando questa operazione ad ogni tempo t si può vedere come il numero totale di bolle vari nel tempo.

Per calcolare il volume totale di gas il procedimento è analogo. Modificando l'equazione (1.14) si ha:

$$\phi(z, t) = \int_0^{L_{max}} f(L, z, t) \frac{\pi L^3}{6} dL; \quad (1.16)$$

dove $\phi(z, t)$ corrisponde al rapporto tra il volume di gas e quello totale (di liquido) all'altezza z e al tempo t .

Il volume totale di gas (per unità di superficie) è ottenuto integrando ϕ lungo tutta l'altezza della bottiglia. Si ottiene:

$$V_{gas}(t)/S = \int_0^{z_{max}} \phi dz; \quad (1.17)$$

Anche in questo caso è possibile ottenere l'andamento del volume totale in funzione del tempo t .

Per ottenere il volume totale della fase dispersa si dovrebbe moltiplicare la quantità V_{gas}/S per la sezione della bottiglia perpendicolare all'asse. Dall'equazione (1.13), si nota che per ottenere la variazione del livello si dovrebbe dividere il volume totale della fase dispersa per la stessa quantità S . Si è scelto quindi di utilizzare una sezione unitaria poiché il suo valore è ininfluenza ai fini del calcolo.

1.2 Risoluzione numerica

Non è possibile risolvere analiticamente l'equazione (1.9) per velocità di risalita o accrescimento generiche, per cui è necessaria una risoluzione numerica. Viene utilizzato il metodo delle differenze finite sulle derivate parziali rispetto a z e L . In particolare su entrambe le derivate è effettuata un'approssimazione del primo ordine. In questo modo è possibile risolvere un sistema di equazioni differenziali ordinarie, poiché l'unica derivata ancora presente è quella rispetto al tempo.

Ogni equazione del sistema è posizionata su un nodo i, j della figura 1.2. Con $i = 1, 2, \dots, m$ si identifica la discretizzazione sulla coordinata z , mentre con $j = 1, 2, \dots, n$ la discretizzazione sulla coordinata L . La prima riga e la prima colonna (caratterizzate da $j = 0$ e $i = 0$) non vengono considerate nella risoluzione del sistema, ma sono utilizzate per descrivere le condizioni al contorno. Gli intervalli Δz e ΔL sono assunti costanti.

Si ha che in ogni punto i, j la derivata rispetto a z risulta essere:

$$\frac{\partial(vf)}{\partial z} = \frac{v_j(f_{i,j} - f_{i-1,j})}{\Delta z}; \quad (1.18)$$

mentre quella rispetto a L diventa invece:

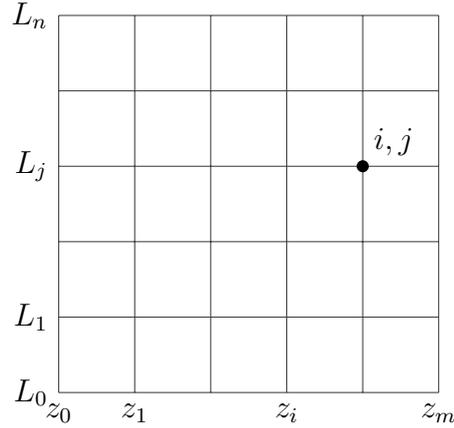


Figura 1.2: Discretizzazione del bilancio di popolazione.

$$\frac{\partial(Gf)}{\partial L} = \frac{G_j f_{i,j} - G_{j-1} f_{i,j-1}}{\Delta L}. \quad (1.19)$$

Si osservi che v e G dipendono solamente da j , cioè dalla coordinata con cui si esprime il diametro.

L'equazione (1.9), avendo precedentemente posto $B = 0$, in un punto generico i, j diviene quindi:

$$\frac{df_{i,j}}{dt} = -\frac{v_j(f_{i,j} - f_{i-1,j})}{\Delta z} - \frac{G_j f_{i,j} - G_{j-1} f_{i,j-1}}{\Delta L}; \quad \begin{cases} i = 2, 3, \dots, m \\ j = 2, 3, \dots, n \end{cases} \quad (1.20)$$

Si tiene conto delle condizioni al contorno modificando leggermente l'equazione (1.20) quando $i = 1$ o $j = 1$. In particolare per $i = 1$ si utilizza la seguente equazione:

$$\frac{df_{1,j}}{dt} = -\frac{v_j f_{1,j}}{\Delta z} - \frac{G_j f_{1,j} - G_{j-1} f_{1,j-1}}{\Delta L}; \quad j = 2, 3, \dots, n \quad (1.21)$$

che racchiude la condizione (1.11), $f_{0,j} = 0$.

Per $j = 1$:

$$\frac{df_{i,1}}{dt} = -\frac{v_1(f_{i,1} - f_{i-1,1})}{\Delta z} - \frac{G_1 f_{i,1} - Jn}{\Delta L}; \quad i = 2, 3, \dots, m \quad (1.22)$$

dove si è tenuto conto della condizione (1.12), $f_{i,0} = Jn/G_0$.

Il punto ($i = 1, j = 1$) risente di entrambe le condizioni e pertanto l'equazione risulta:

$$\frac{df_{i,1}}{dt} = -\frac{v_1 f_{i,1}}{\Delta z} - \frac{G_1 f_{i,1} - Jn}{\Delta L}; \quad (1.23)$$

Il sistema di equazioni differenziali ordinarie è risolto utilizzando un nuovo indice $k = i + (j - 1) \cdot m$. In questo modo si ha un *vettore* di equazioni, e al posto delle $f_{i,j}$ si hanno delle f_k . Osservando la figura 1.2, le equazioni sono ordinate da sinistra a destra e dal basso verso l'alto. Ad esempio se si è scelto $m = 20$ dopo il nodo ($i = 20, j = 1$) corrispondente a $k = 20$, si passa al nodo ($i = 1, j = 2$) corrispondente a $k = 21$.

Impostato il problema, è necessario scegliere il numero di equazioni che vanno a costituire il sistema da risolvere: è variabile e dipende da n e m , cioè dal numero di intervalli in cui le due derivate parziali sono state discretizzate.

Inserendo la condizione iniziale, (1.10), è quindi possibile risolvere il sistema di equazioni ed ottenere $f(z, L, t)$ in tutto il sistema fisico considerato. Le condizioni al contorno sono già state inserite nel sistema, utilizzando le equazioni (1.21), (1.22) e (1.23).

Capitolo 2

Le cinetiche di processo

Per la risoluzione del bilancio di popolazione è essenziale una descrizione matematica delle tre cinetiche di processo da inserire all'interno della (1.9):

- v : velocità di risalita;
- G : velocità di accrescimento;
- J_n : velocità di nucleazione.

2.1 La velocità di risalita

La fase dispersa del sistema gas-liquido considerato è costituita da particelle di anidride carbonica, all'interno di una fase liquida continua assimilabile ad acqua. Le dimensioni delle particelle fluide vanno da $L \simeq 10$ nm, ordine di grandezza dei nuclei, a $L \simeq 4$ mm. Particelle leggermente più grandi (fino a $L \simeq 4.85$ mm) possono essere presenti nei primissimi istanti del processo ma sono subito inglobate all'interno della schiuma [12]. All'interno di questo campo dimensionale per le particelle più piccole è possibile trovare un'espressione analitica della velocità di risalita poiché è valida l'approssimazione del regime di Stokes, mentre per quelle più grandi è necessario l'utilizzo di correlazioni sperimentali.

La fase liquida può essere considerata stagnante per cui il moto delle particelle non è influenzato da un campo di moto esterno. In generale la libera risalita delle particelle è influenzata solamente dalle proprietà fisiche delle due fasi e dalla dimensione delle particelle stesse. Le proprietà fisiche della fase continua non differiscono da quelle dell'acqua, per cui i valori di densità e viscosità sono i medesimi.

La velocità di risalita dipende anche dal livello di contaminazione, cioè dalla presenza di sostanze all'interno della fase liquida che si accumulano all'interfaccia tra fase dispersa e continua. La fase liquida è una bevanda carbonatata commerciale per cui al suo interno sono presenti zuccheri e altri contaminanti. Può essere quindi assimilabile ad un sistema contaminato.

2.1.1 Il numero di Reynolds

Si consideri un elemento infinitesimo della fase liquida considerata, avente densità ρ e viscosità μ . Il fluido considerato può essere definito Newtoniano e incomprimibile, in quanto sia la densità che la viscosità sono valori costanti, pari a quelli dell'acqua. Se

l'unica forza di volume agente su di esso è la forza di gravità, allora l'equazione che ne descrive il moto è quella di Navier-Stokes:

$$\rho D\mathbf{v}/Dt = \rho\mathbf{g} - \nabla p + \mu\nabla^2\mathbf{v}. \quad (2.1)$$

La derivata sostanziale può essere espressa come:

$$D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla, \quad (2.2)$$

e rappresenta la somma della derivata parziale rispetto al tempo, in una posizione fissata, e del termine convettivo che descrive una variazione muovendosi con la velocità del fluido. Questo secondo termine è costituito dal prodotto scalare tra velocità e gradiente della grandezza che varia, in questo caso di nuovo il vettore velocità. La forza di gravità (su base volumica) è rappresentata dal termine $\rho\mathbf{g}$, mentre gli ultimi due termini rappresentano le forze di superficie.

Adimensionalizzando l'equazione (2.1) si ottiene:

$$D\mathbf{v}'/Dt' = -\nabla'p'_m + 1/Re(\nabla')^2\mathbf{v}', \quad (2.3)$$

ottenuta scegliendo opportunamente una dimensione caratteristica L , una velocità caratteristica v_T e una pressione caratteristica p_0 .

Le grandezze adimensionali utilizzate sono le seguenti:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}/v_T. \quad (2.4)$$

$$x' = x/L; \quad y' = y/L; \quad z' = z/L; \quad t' = tv_T/L. \quad (2.5)$$

$$p'_m = (p - p_0 - \rho gh)/\rho v_T^2. \quad (2.6)$$

dove h è una coordinata diretta verticalmente, verso l'alto.

Nei sistemi dispersi il numero adimensionale di Reynolds è normalmente riferito alla particella ed è definito come:

$$Re = \frac{L\rho v_T}{\mu}; \quad (2.7)$$

dove L può corrispondere al diametro della particella fluida e v_T alla sua velocità terminale, mentre ρ e μ sono densità e viscosità della fase continua. Può essere visto come il rapporto tra le forze di inerzia e quelle viscosi agenti sulla particella.

La velocità terminale viene definita come la velocità massima che una particella immersa in un fluido può presentare e viene raggiunta dopo un transitorio iniziale, dopo il quale la forza di trascinamento eguaglia le forze di volume agenti sulla particella e il valore della velocità rimane costante.

2.1.2 Il coefficiente di trascinamento

Il coefficiente di trascinamento (drag) è una grandezza adimensionale essenziale per esprimere la forza di trascinamento, forza che si oppone al movimento della particella nel fluido e che permette di calcolarne la velocità terminale.

Soluzioni nel regime di Stokes

Per una particella (rigida o fluida) esistono soluzioni analitiche del coefficiente di trascinamento solamente nel cosiddetto regime di Stokes, cioè per $Re \ll 1$. A questi valori di Re , anche per forze di tensione superficiale molto piccole, le particelle fluide possono essere considerate sferiche. Si introducono i seguenti numeri adimensionali:

$$Eo = \frac{g\Delta\rho L^2}{\sigma}; \quad (2.8)$$

$$Mo = \frac{g\mu^4\Delta\rho}{\rho^2\sigma^3}. \quad (2.9)$$

Il numero di Eötvös rappresenta il rapporto tra le forze di galleggiamento e forze di tensione superficiale, mentre con il numero di Morton si possono esprimere le proprietà delle due fasi. Dalla figura 2.1 si vede che per $Re \rightarrow 0$ le bolle sono sferiche. Si possono, inoltre, determinare le diverse forme delle bolle al variare dei numeri adimensionali. La figura mostra anche che i tre numeri non sono indipendenti, ma esiste una relazione funzionale $Re = f(Eo, Mo)$, ovvero una relazione che lega la velocità terminale (funzione di Re) a Eo e Mo . Ad esempio per una particella di CO_2 in acqua avente $L = 1$ mm, si ha $Eo \simeq 0.13$ e $\log(Mo) \simeq -10$. Per cui dalla figura 2.1 si vede che $Re \simeq 10^2$.

Per $Re \rightarrow 0$, dall'equazione (2.3), l'equazione del moto all'esterno della particella diventa:

$$\nabla p_m = \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (2.10)$$

dove $p_m = p - p_0 - \rho gh$ è la pressione modificata. Nella (2.10) non appare più il termine convettivo, eliminando quindi i problemi della non linearità dell'equazione di Navier-Stokes, mentre il numero di condizioni al contorno necessarie per risolvere l'equazione rimane invariato.

Con l'ipotesi di un'interfaccia completamente libera da contaminanti, in modo da avere una tensione superficiale costante, in letteratura esiste una soluzione, quella di Hadamard-Rybczynski, che permette di calcolare l'andamento delle pressioni, all'interno e all'esterno della particella fluida, e l'espressione analitica del coefficiente di trascinamento per una bolla immersa in un liquido, [3]. I risultati ottenuti sono in funzione del parametro $k = \mu_p/\mu$, rapporto tra la viscosità del fluido nella particella e quello esterno. Il coefficiente di trascinamento risulta:

$$C_D = \frac{8}{Re} \frac{2 + 3k}{1 + k}; \quad (2.11)$$

Per una bolla, ponendo $k = 0$, si ha:

$$C_D = \frac{16}{Re}. \quad (2.12)$$

Per una particella rigida la soluzione è stata ricavata da Stokes. È possibile ottenerla imponendo la velocità tangenziale del fluido pari a zero in prossimità della particella (per una bolla o una goccia si impone, invece, che le velocità tangenziali dei fluidi siano uguali tra di loro), oppure facendo tendere a infinito il valore k . Il coefficiente di trascinamento in questo caso diventa:

$$C_D = \frac{24}{Re}. \quad (2.13)$$

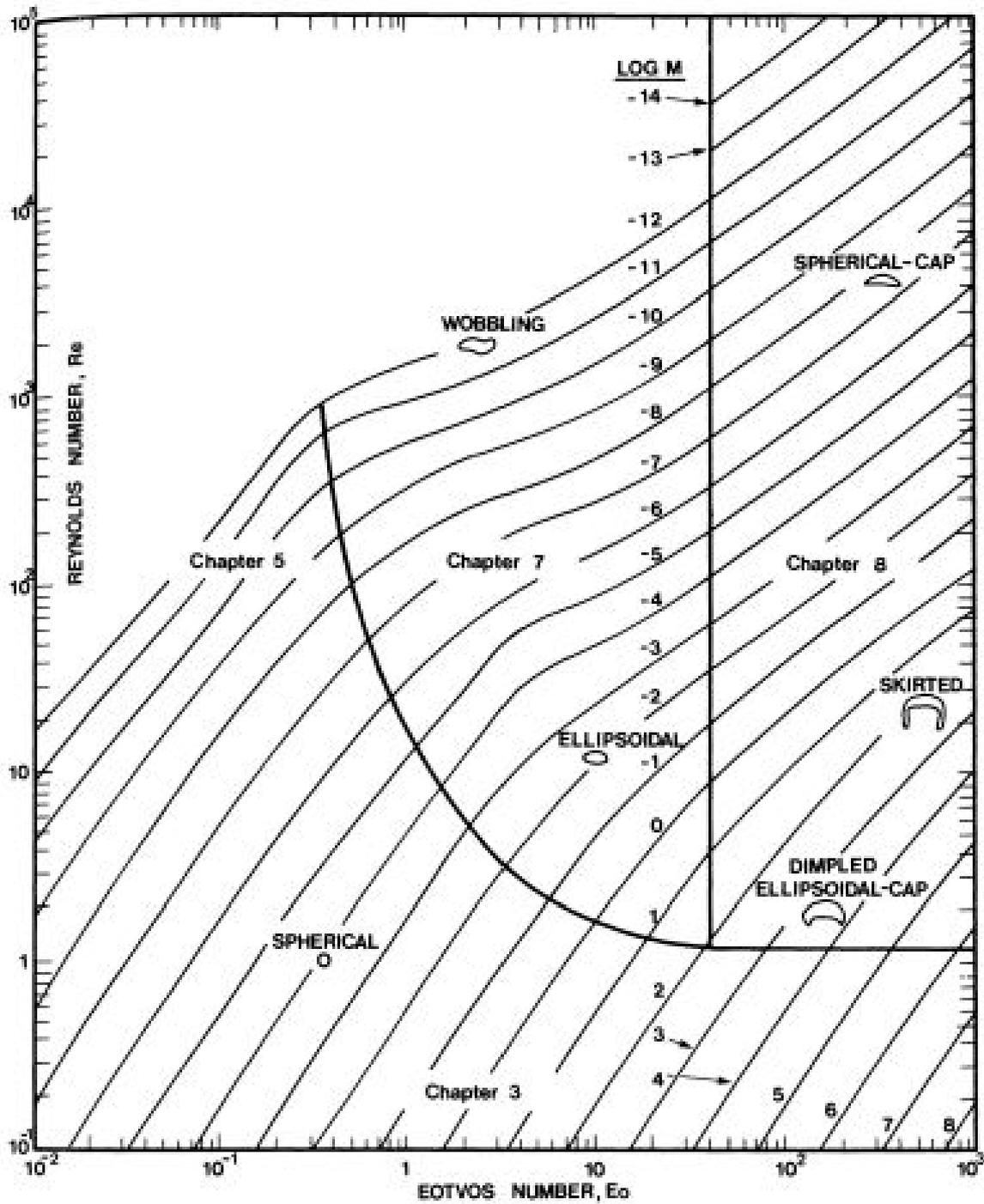


Figura 2.1: Forma delle bolle, in libera risalita o caduta, al variare di Re , Mo e Eo . [3, p.27]

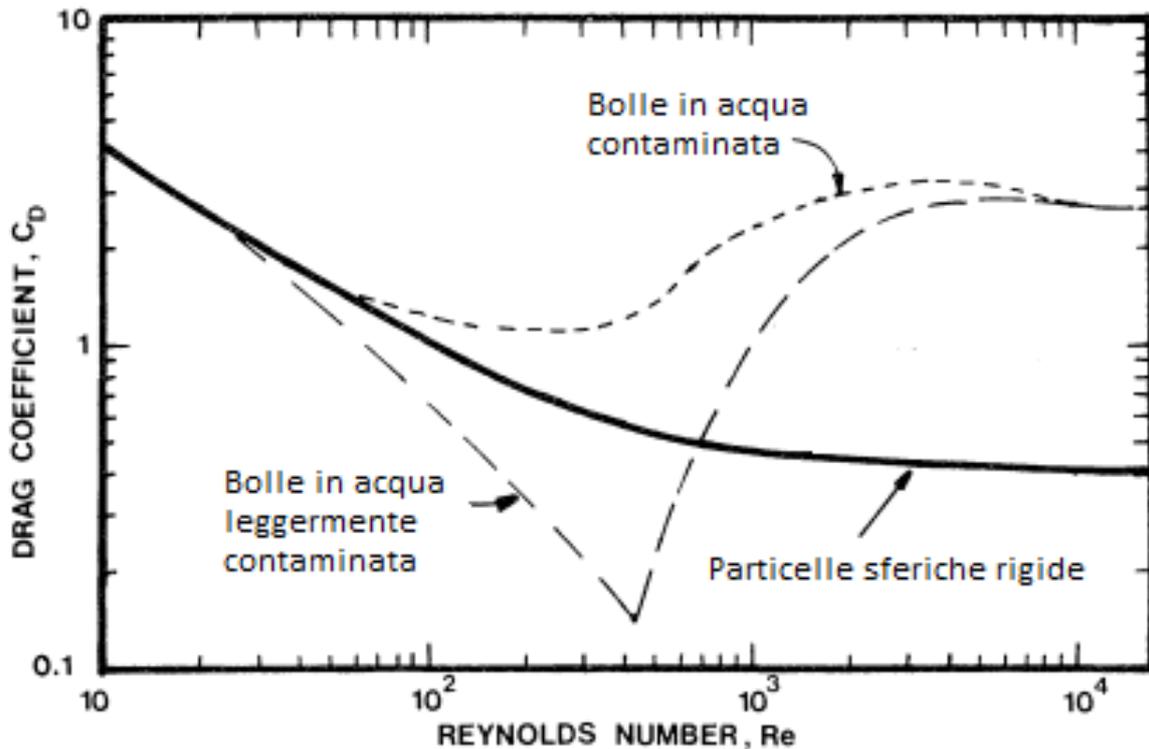


Figura 2.2: Coefficiente di trascinamento in funzione di Re . [3, p.171]

In un mezzo a alta tensione superficiale come l'acqua l'equazione (2.12) di fatto, è verificata solo se il solvente è purificato in maniera estrema (pluridistillato o ultrafiltrato). È più facile invece operare in questo regime con solventi organici di purezza standard, mentre le bolle di gas in acqua tendono ad obbedire alla legge di Stokes. La migliore spiegazione di questo fenomeno è stata data da Frumkin e Levich, secondo i quali sostanze tensioattive, che sono presenti in quantità sufficienti anche in acqua distillata, si accumulano all'interfaccia tra i due fluidi e ne riducono la tensione superficiale [5]. Per una particella in movimento questi vengono accumulati nella parte posteriore, creando un gradiente tangenziale della tensione superficiale che rende la bolla rigida. Più la bolla è piccola, più risente di questo effetto [3].

Soluzioni per valori di Re maggiori

Per valori più grandi del numero di Reynolds le forze di inerzia possono diventare importanti e devono essere considerate. Non si può più assumere la sfericità della bolla, che dunque deve essere valutata. In generale si ha una forma ellissoidale per $1 < L < 15$ mm.

Al di fuori del regime di Stokes non esistono soluzioni analitiche in quanto bisognerebbe risolvere l'equazione (2.1). È quindi necessario utilizzare correlazioni empiriche o semi-empiriche e grafici per esprimere il coefficiente di trascinamento.

Per le bolle con diametri inferiori a 0.3 mm (aventi $Re < 10$) è possibile utilizzare la relazione seguente:

$$C_D = 2 + \frac{24}{Re}. \quad (2.14)$$

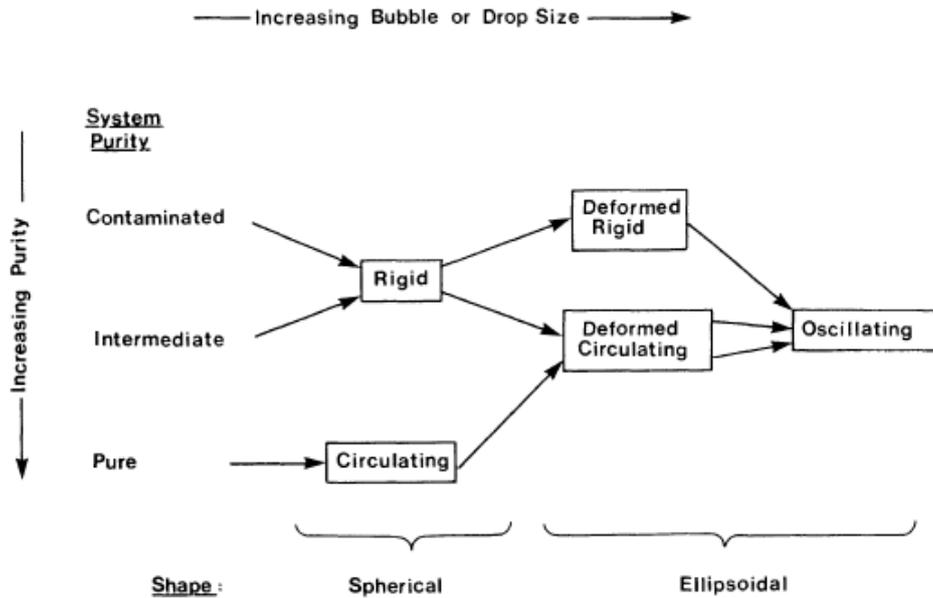


Figura 2.3: Transizioni di flusso per una bolla.
[3, p.190]

Questa espressione per il coefficiente di trascinamento è valida per sfere rigide fino a $Re = 10$. Può essere utilizzata anche per bolle, quando l'interfaccia è contaminata per cui le particelle fluide possono essere assimilate a particelle rigide.

Per valori ancora maggiori del numero di Reynolds ($10 < Re < 10^4$) è possibile utilizzare la figura 2.2 che riporta il coefficiente di trascinamento per bolle di aria in acqua.

Soluzioni per differenti livelli di purezza del liquido

Nel caso aria-acqua il liquido contaminato può corrispondere all'acqua di rubinetto (a causa della notevole quantità di sostanze che si possono trovare disciolte) e quindi comprende la stragrande maggioranza dei casi di interesse. Un liquido non contaminato corrisponde invece ad acqua distillata almeno 2-3 volte, mentre un liquido leggermente contaminato è il caso intermedio tra i due. In particolare il comportamento di bolle in acqua distillata o deionizzata rientra in questo caso secondo il gruppo di Tomiyama [14]. Il coefficiente di trascinamento può essere espresso in forma analitica in questi tre casi come:

$$C_D = \max \left[\min \left[\frac{16(1 + 0.15Re^{0.687})}{Re}, \frac{48}{Re} \right], \frac{8Eo}{3(Eo + 4)} \right], \quad (2.15)$$

per un liquido puro,

$$C_D = \max \left[\min \left[\frac{24(1 + 0.15Re^{0.687})}{Re}, \frac{72}{Re} \right], \frac{8Eo}{3(Eo + 4)} \right], \quad (2.16)$$

per un liquido leggermente contaminato e

$$C_D = \max \left[\frac{24(1 + 0.15Re^{0.687})}{Re}, \frac{8Eo}{3(Eo + 4)} \right], \quad (2.17)$$

per liquidi contaminati.

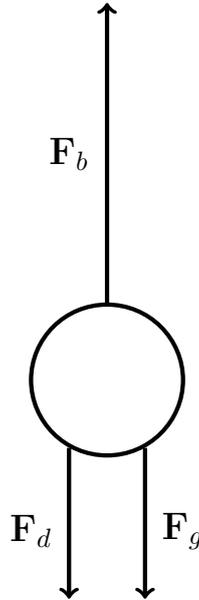


Figura 2.4: Forze agenti su una bolla immersa in un fluido

Queste relazioni sono valide per $10^{-3} < Re < 10^5$, $10^{-14} < Mo < 10^7$, $10^{-2} < Eo < 10^3$. Come già scritto sopra una particella di CO_2 in acqua avente $L = 1$ mm presenta $Eo \simeq 0.13$ e $Mo \simeq 2.5 \cdot 10^{-11}$.

In sistemi contaminati le bolle sferiche e quelle ellissoidali non oscillanti possono essere effettivamente considerate come particelle rigide fino a $Re = 200$, dopo questo valore è presente del movimento del fluido interno, che si verifica a causa di oscillazioni di forma [3].

Dalla figura 2.3 si può notare come viene considerata una bolla, al variare della sua dimensione e della contaminazione del liquido. In sistemi puri la circolazione del fluido all'interno della particella è sempre presente, e la velocità interna diminuisce all'aumentare del rapporto di viscosità k . Quando $Re > 1000$, anche in questo caso sono presenti delle oscillazioni di forma. Per sistemi leggermente contaminati la circolazione del fluido interno aumenta all'aumentare del diametro e le oscillazioni di forma sono presenti per $Re > 200$. In questo caso la transizione da una particella rigida a una con fluido interno circolante dipende dal livello di contaminazione del liquido.

2.1.3 Forze agenti su una particella immersa in liquido

Su una bolla che si muove con velocità relativa \mathbf{v} in un liquido stagnante agisce la forza di trascinamento, avente verso opposto alla velocità stessa, e definita come:

$$\mathbf{F}_d = -C_D \frac{A \rho \mathbf{v} |v|}{2}. \quad (2.18)$$

dove $A = \pi(L/2)^2$ rappresenta la proiezione della sfera su un piano normale alla direzione della velocità.

Agiscono, inoltre, anche le forze di gravità e di galleggiamento, la prima con medesimo verso e direzione dell'accelerazione di gravità, la seconda invece ha stessa direzione ma verso opposto, come si vede nella figura 2.4. I moduli delle due forze sono:

$$\mathbf{F}_g = \frac{\pi L^3 \rho}{6} \mathbf{g} \quad (2.19)$$

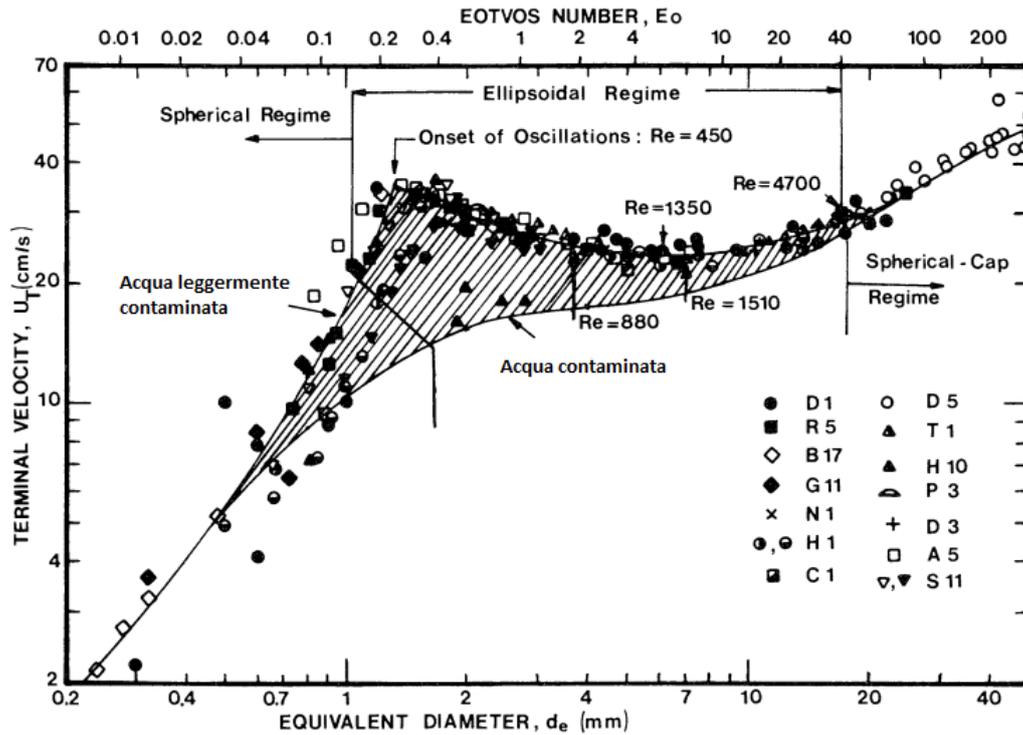


Figura 2.5: Velocità di risalita di bolle d'aria in acqua a 20°C.
[3, p.173]

$$\mathbf{F}_b = -\frac{\pi L^3 \rho_p}{6} \mathbf{g} \quad (2.20)$$

Man mano che la velocità della particella aumenta, cresce anche il modulo della forza di trascinamento fino ad arrivare a un valore tale per cui questa forza bilancia esattamente le forze di volume (galleggiamento e gravità). La velocità terminale di una particella immersa in un liquido si ottiene, dunque, ponendo a zero la somma delle tre forze.

Per una bolla, che ha densità molto minore di quella del liquido circostante, il verso della velocità è opposto all'accelerazione di gravità. Il contrario può accadere invece per una goccia liquida (se ha densità maggiore di quella dell'acqua circostante) o una particella rigida.

In regime di Stokes, utilizzando l'equazione (2.13), si ha:

$$v_T = \frac{gL^2 \Delta\rho}{18\mu}. \quad (2.21)$$

Si utilizza l'espressione del coefficiente di trascinamento per una particella rigida, poiché la fase continua è considerata contaminata. Questa correlazione è usata fino a $L = 5.87 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ ($Re < 0.1$).

Per $5.87 \cdot 10^{-5} < L < 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ($0.1 < Re < 10$) viene utilizzato il coefficiente di trascinamento espresso nell'equazione (2.14), da cui si ottiene:

$$v_T^2 + \frac{12\mu}{\rho L} v_T - \frac{2g\Delta\rho L}{3\rho} = 0. \quad (2.22)$$

È quindi necessario risolvere un'equazione di secondo grado in questo per ottenere la velocità di risalita nel range $0.1 < Re < 10$.

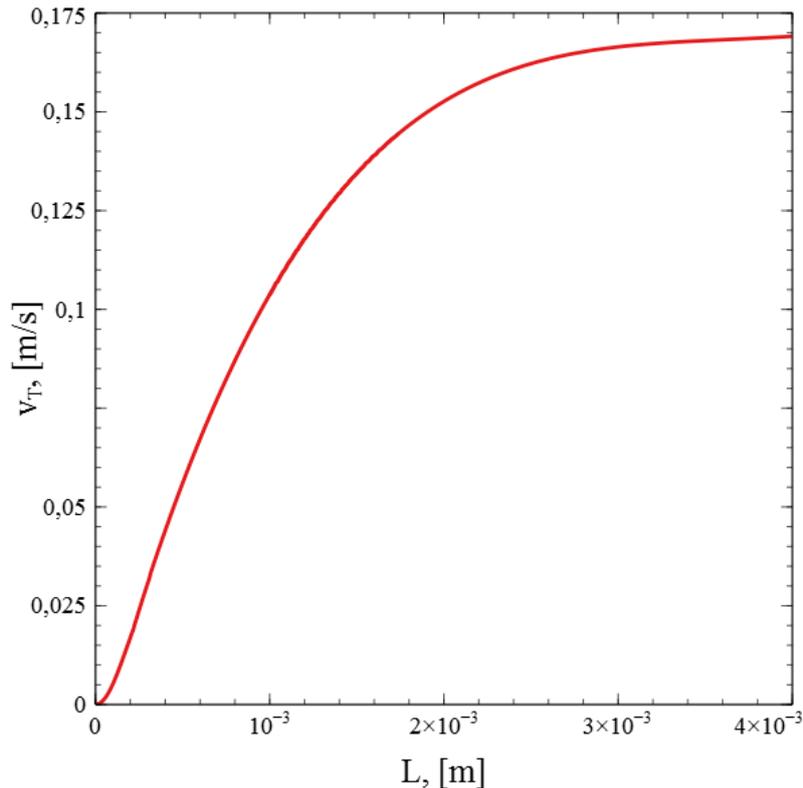


Figura 2.6: Velocità di risalita nel range di interesse.

Nel regime ellissoidale e nelle parti adiacenti ad esso, cioè da 0.3 mm a 40 mm ($Re > 10$), la velocità di risalita può essere approssimata dal grafico 2.5, da cui si può vedere che le due curve, corrispondenti ad acqua leggermente contaminata e contaminata, presentano differenze solamente nel range 0.5 – 20 mm. Infatti, per diametri minori di 0.5 mm, anche in acqua distillata, ci sono contaminanti in concentrazione sufficiente da prevenire la circolazione interna mentre, per diametri maggiori di 20 mm, le forze capillari diventano trascurabili [3]. La velocità di risalita che si ottiene dalla figura 2.5 corrisponde a quella che si otterrebbe utilizzando il coefficiente di trascinamento della figura 2.2.

Utilizzando una polinomiale di quinto grado, per la condizione di acqua contaminata si ottiene:

$$v_T = 9 \cdot 10^{10} L^5 - 10^9 L^4 + 10^7 L^3 - 59695 L^2 + 168.53 L - 0.0147; \quad (2.23)$$

esprimendo L in m e v_T in m/s. Quest'equazione è valida per $0.3 < L < 4$ mm cioè per $10 < Re < 700$.

Dalle equazioni (2.21), (2.22), (2.23) si ottiene il grafico 2.6.

All'interno del bilancio di popolazione è inserita la velocità terminale della particella ottenuta dalle relazioni (2.21), (2.22), (2.23).

2.1.4 Valutazione del tempo caratteristico

Come già scritto la velocità terminale è il valore massimo che la velocità può raggiungere quando la somma delle tre forze agenti sulla particella diventa uguale a zero.

La velocità effettiva è invece valutabile dal secondo principio della dinamica, considerando anche l'accelerazione della particella:

$$m_p \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_g + \mathbf{F}_b + \mathbf{F}_d; \quad (2.24)$$

m_p corrisponde alla massa della particella.

In regime di Stokes la velocità di risalita, avente direzione z , per una particella fluida assimilabile ad una rigida è espressa da:

$$v_z = \frac{gL^2 \Delta\rho}{18\mu} \left(1 - \exp\left(-\frac{18\mu}{\rho_p L^2} t\right) \right). \quad (2.25)$$

dove ρ_p è la densità della particella.

Il tempo caratteristico è la quantità:

$$\tau = \frac{\rho_p L^2}{18\mu} \quad (2.26)$$

da cui è possibile valutare in quanto tempo la velocità diventa quella terminale. Il termine all'interno dell'esponenziale va immediatamente a zero, e l'equazione (2.25) diventa la (2.21). È possibile utilizzare la velocità terminale al posto di quella effettiva in quanto le differenze sono trascurabili, anche all'interno degli altri regimi di velocità. Per una particella di CO_2 di diametro $L = 4$ mm, τ è dell'ordine di 10^{-3} .

2.2 Velocità di accrescimento

2.2.1 Equilibrio CO_2 -acqua

La legge di Henry

Si consideri una fase acquosa in equilibrio con una fase gas contenente solamente CO_2 . Una certa quantità di anidride carbonica passa dalla fase gas a quella liquida secondo la legge di Henry:

$$[CO_2] = K_H P_{CO_2}; \quad (2.27)$$

dove $[CO_2]$ è la molarità della CO_2 in soluzione, K_H la costante di Henry espressa in mol/L · atm e P_{CO_2} la pressione parziale della CO_2 espressa in atm.

La legge di Henry è valida alle pressioni utilizzate in questo processo ($P_{max} \simeq 6$ bar) e dunque la concentrazione di CO_2 che si discioglie all'equilibrio in acqua varia linearmente con la pressione parziale del suo gas; la legge di Henry è valida solamente per sistemi diluiti e secondo la tabella [10, 2-128 p.2-131] la linearità la si ha, almeno, fino a 36 bar.

La costante di Henry per la dissoluzione di CO_2 in acqua pura in funzione della temperatura è espressa dalla relazione (2.28) [15].

$$K_H = 1000 \cdot \exp[2119.05/T - 17.4141]; \quad (2.28)$$

dove si può notare, come la costante di Henry vari con la temperatura secondo una legge esponenziale.

Dalla figura (2.7) è possibile notare come, mantenendo fissa la temperatura, un punto che prima era sulla curva d'equilibrio (sistema saturo) a $P_{CO_2} = 5$ bar si ritrova ad essere nella zona di sovraturazione a $P_{CO_2} = 1$ bar, cioè nella zona sopra la curva di equilibrio. Quando il sistema diventa sovraturato entrano in gioco i processi di nucleazione e accrescimento.

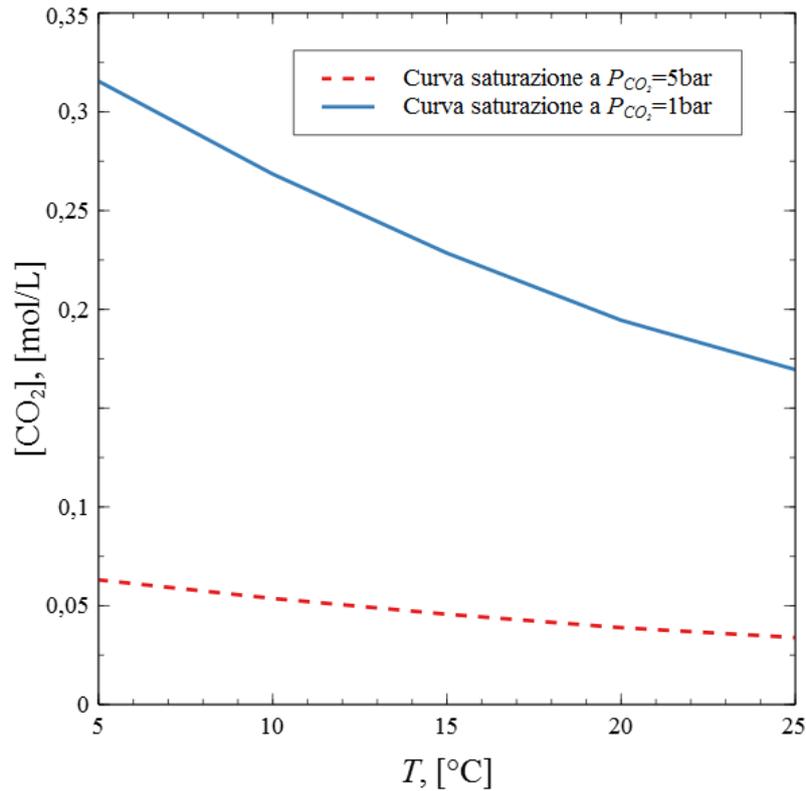


Figura 2.7: Variazione della curva di saturazione al variare della pressione

Equilibri chimici in soluzione

La legge di Henry descrive solamente l'equilibrio fisico fra CO_2 gassosa e disciolta. Quest'ultima può essere soggetta a ulteriori reazioni chimiche che spostano l'equilibrio di dissoluzione. Quando della CO_2 si scioglie in acqua, dalla reazione tra soluto e solvente si generano una serie di composti, le cui concentrazioni sono governate dalle rispettive leggi di equilibrio e di dissociazione. I composti che si formano sono i seguenti:

- $CO_2(aq)$
- H_2CO_3
- HCO_3^-
- CO_3^{2-}
- OH^-
- H^+

e il sistema è descritto completamente da sei equazioni (quattro relazioni di equilibrio e due equazioni di conservazione, della concentrazione totale e della elettroneutralità). Può essere introdotta la specie fittizia $H_2CO_3^*$, la cui concentrazione è la somma delle concentrazioni di H_2CO_3 e $CO_2(aq)$, [13]. In questo modo il numero di equazioni necessarie scende a cinque. Le costanti di equilibrio, funzioni solamente della temperatura, sono definite dalle seguenti equazioni:

$$[CO_2(aq)]/[H_2CO_3] = K; \quad (2.29)$$

T C°	K_1 mol/L	K_2 mol/L	K_W [mol/L] ²	K_H mol/[L · atm]
5	$3.02 \cdot 10^{-7}$	$2.75 \cdot 10^{-11}$	$1.86 \cdot 10^{-15}$	$6.31 \cdot 10^{-2}$
10	$3.47 \cdot 10^{-7}$	$3.24 \cdot 10^{-11}$	$2.95 \cdot 10^{-15}$	$5.37 \cdot 10^{-2}$
15	$3.81 \cdot 10^{-7}$	$3.72 \cdot 10^{-11}$	$4.57 \cdot 10^{-15}$	$4.57 \cdot 10^{-2}$
20	$4.17 \cdot 10^{-7}$	$4.17 \cdot 10^{-11}$	$6.91 \cdot 10^{-15}$	$3.89 \cdot 10^{-2}$
25	$4.47 \cdot 10^{-7}$	$4.68 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$3.39 \cdot 10^{-2}$
40	$4.47 \cdot 10^{-7}$	$6.03 \cdot 10^{-11}$	$2.95 \cdot 10^{-14}$	$2.29 \cdot 10^{-2}$

Tabella 2.1: Costanti d'equilibrio del sistema CO_2 -acqua al variare della temperatura, [13].

$$[H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3^*] = K_1; \quad (2.30)$$

$$[H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = K_{H_2CO_3}; \quad (2.31)$$

$$[H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = K_2; \quad (2.32)$$

$$[H^+][OH^-] = K_W. \quad (2.33)$$

Per descrivere completamente il sistema è necessaria un'ultima equazione, quella del bilancio delle cariche:

$$[H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] = 0. \quad (2.34)$$

La costante K_1 è una combinazione delle costanti K e $K_{H_2CO_3}$.

$$K_1 = K_{H_2CO_3}/[1 + K]; \quad (2.35)$$

In generale K è molto maggiore di uno, circa 650 a 298 K, e quindi $K_1 \simeq K_{H_2CO_3}/K$. In generale si ha anche che molta della CO_2 presente non reagisce ma rimane in acqua come $CO_2(aq)$.

Si può inoltre scrivere anche la legge di Henry in funzione della specie fittizia $H_2CO_3^*$:

$$[H_2CO_3^*] = K_H P_{CO_2}; \quad (2.36)$$

Nella tabella 2.1 sono presentati i valori delle costanti al variare della temperatura, [13].

Risolvendo il sistema costituito dalle equazioni (2.30), (2.32), (2.33), (2.34) e (2.36) si può descrivere completamente il sistema e vedere come variano le concentrazioni al variare delle sue proprietà, ad esempio P_{CO_2} o pH. Si hanno infatti cinque equazioni in cinque incognite, considerando $H_2CO_3^*$ al posto di $CO_2(aq)$ e H_2CO_3 . È importante studiare come varia la frazione di CO_2 , ovvero il rapporto tra la CO_2 presente in acqua e tutte le specie in cui essa può trovarsi, al variare di queste proprietà. In questo modo si può vedere quanta CO_2 , di quella passata dalla fase gas alla liquida, non ha reagito e possa ancora essere considerata effettivamente CO_2 . Questa frazione è identificata con il coefficiente α :

$$\alpha = \frac{[CO_2(aq)]}{[CO_2(aq)] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad (2.37)$$

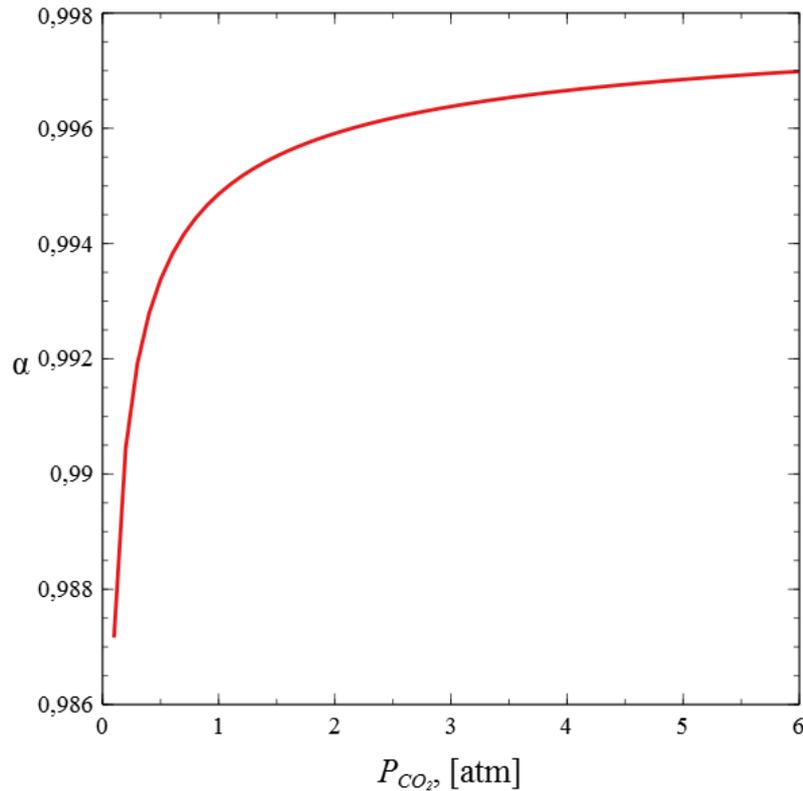


Figura 2.8: Frazione α di CO_2 non reagita al variare di P_{CO_2}

Facendo variare la P_{CO_2} , e non agendo sul pH , si ottiene il grafico 2.8, da cui si può vedere che a $P_{CO_2} = 1$ atm, la pressione più bassa a cui si arriva nella procedura sperimentale, la percentuale di CO_2 che non reagisce è circa il 99.5%. In questo caso si ha che il pH varia tra 4.4 e 3.5.

Se invece si fa variare il pH , aggiungendo, ad esempio, un acido o una base forte al sistema, si ottiene il grafico 2.9 calcolato per $P_{CO_2} = 1$ atm, da cui si può notare che per un $pH < 4$ si ha quasi completamente CO_2 non reagita. In generale i risultati che si ottengono da questo grafico sono indipendenti dalla pressione applicata: cambiano le concentrazioni, ma il valore α non varia.

Si può affermare quindi che a $pH < 4$ e $P_{CO_2} > 1$ atm nel sistema è presente quasi esclusivamente CO_2 non reagita.

Presenza di contaminanti

In soluzione possono essere presenti anche delle altre sostanze, oltre alla sola CO_2 . Nelle bevande gassate si possono infatti trovare degli zuccheri, acidi, ecc., che possono causare una variazione nella solubilità della CO_2 .

In presenza zuccheri quali saccarosio, fruttosio e glucosio, la solubilità può essere espressa come:

$$[CO_2]_m = [CO_2] - 1000 \cdot w^{1.2} \exp[3958.91/T - 23.2453], \quad (2.38)$$

dove $[CO_2]$ è la solubilità espressa dalla (2.27) e w corrisponde alla frazione massica di zucchero in soluzione. La temperatura è espressa in K.

Questa espressione è stata ricavata con $P_{CO_2} = 1$ atm e una frazione massica di zuccheri che varia tra 0 e 0.15, [15].

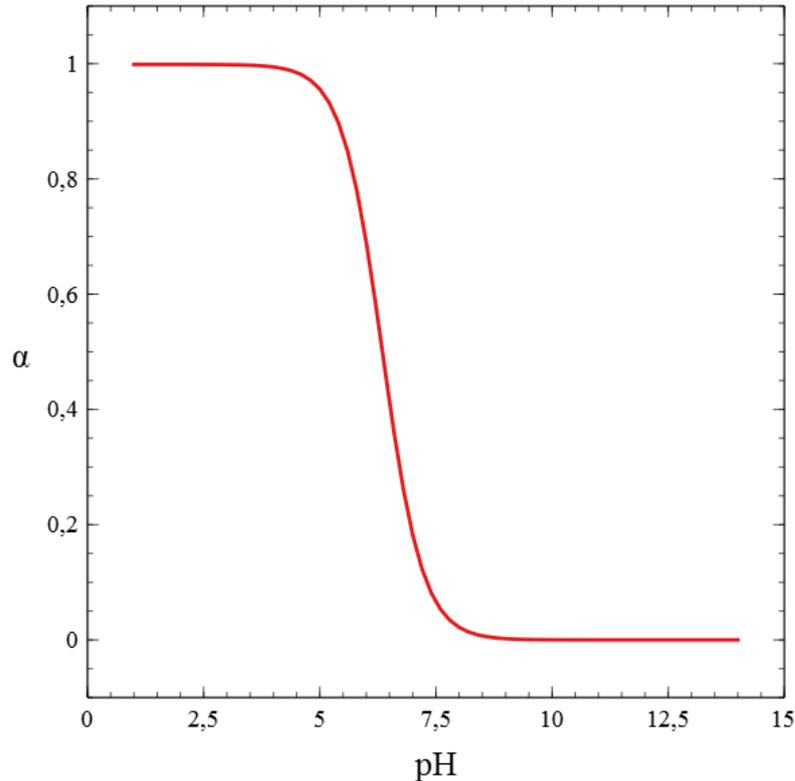


Figura 2.9: Frazione α al variare del pH, per $P_{CO_2} = 1$ atm

Esprimendo questa solubilità in mol/L, si può trovare, dall'equazione (2.27), una nuova costante di Henry che tiene conto della presenza di zuccheri; infatti anche in questo caso, per sistemi diluiti, la costante non dipende dalla pressione esercitata.

In presenza di elettroliti può essere usata la relazione di Sechenov:

$$\log([CO_2]/[CO_2]_m) = c \cdot K_S \quad (2.39)$$

dove $[CO_2]$ e $[CO_2]_m$ corrispondono rispettivamente alle solubilità della CO_2 in acqua pura e in quella con elettroliti, c è la concentrazione di elettrolita e K_S è il parametro di Sechenov. Se c è espressa in mol/m³, allora la costante K_S è espressa in m³/mol e in generale la sua unità di misura dipende da quella di c .

I valori di K_S possono essere trovati nel database:

https://srdata.nist.gov/solubility/sol_detail.aspx?sysID=62_73

in cui sono indicate anche le temperature, le pressioni parziali di CO_2 e i range di concentrazione dell'elettrolita in cui l'equazione (2.39) è valida.

Talvolta è usata la forza ionica al posto della concentrazione dell'elettrolita, espressa come:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N c_i z_i^2; \quad (2.40)$$

dove c_i è la concentrazione dello ione i -esimo e z_i la sua carica. La somma è estesa a tutti gli ioni in soluzione. Per un'elettrolita 1-1, cioè una sostanza che si dissocia in due ioni di carica uno, la forza ionica è uguale alla sua concentrazione. Per elettroliti 2-1 e 1-2, si ha invece $\mu = 3 \cdot c$. In questo modo si può valutare come varia la solubilità anche con diversi elettroliti in soluzione, la cui presenza è identificata solamente dalla forza ionica complessiva.

2.2.2 Mass transfer gas-liquido

Il flusso di materia dalla fase continua a quella dispersa è espresso utilizzando dei coefficienti di mass-transfer. Quando questa approssimazione è valida si ha che la concentrazione di soluto varia solamente in prossimità della particella, mentre nel bulk liquido è costante. Il flusso radiale può dunque essere espresso come:

$$J_r = k_{mt,l}(c_{b,l} - c_{s,l}); \quad (2.41)$$

dove $c_{b,l}$ e $c_{s,l}$ sono rispettivamente le concentrazioni di CO_2 nel bulk e in prossimità della superficie della particella (entrambe nel liquido). In questo modo utilizzando delle correlazioni sperimentali per esprimere il coefficiente di mass-transfer k_{mt} è immediato calcolare il flusso, avendo bisogno solamente delle concentrazioni di soluto in prossimità della particella e nel bulk liquido. Utilizzando i coefficienti di mass-transfer inoltre si valuta empiricamente il flusso dovuto oltre alla diffusione, anche alla convezione o alla turbolenza che si sviluppa in prossimità della superficie della particella. Ci sono varie teorie alla base dell'utilizzo di questo coefficiente. La prima è quella del doppio film fittizio dove il coefficiente è proporzionale alla diffusività. Secondo la teoria della penetrazione, il coefficiente è invece proporzionale alla radice della diffusività.

Si può trovare, inoltre, un coefficiente di mass transfer relativo alla fase gassosa che permette di ricavare il flusso riferito alla fase gas:

$$J_r = k_{mt,g}(c_{s,g} - c_{b,g}); \quad (2.42)$$

In quest'ultima equazione le concentrazioni e il coefficiente sono riferiti alla fase gas.

I flussi dati dalle equazioni (2.41) e (2.42) sono uguali, assunta valida l'equazione di continuità.

$$J_r = k_{mt,g}(c_{s,g} - c_{b,g}) = k_{mt,l}(c_{b,l} - c_{s,l}). \quad (2.43)$$

Le concentrazioni che appaiono nella (2.43) dipendono dalle condizioni del sistema. In particolare la concentrazione $c_{b,l}$ è ricavata utilizzando la pressione iniziale della procedura sperimentale, e la si considera costante per tutto il processo mentre si assume che $c_{b,g}$ corrisponda a CO_2 pura. Le concentrazioni $c_{s,l}$ e $c_{s,g}$ sono valutate assumendo la condizione di equilibrio (definita dalla legge di Henry) all'interfaccia.

Resistenza controllante

Si introduce il fattore di Henry adimensionale, definito come:

$$F_H = c_{s,l}/c_{s,g} = K_H RT; \quad (2.44)$$

In questo modo si può scrivere una concentrazione all'interfaccia in funzione dell'altra ($c_{s,g} = c_{s,l}/F_H$) e quindi esprimere il flusso in funzione delle sole concentrazioni di bulk:

$$J_r = \frac{1}{1/k_{mt,l} + F_H/k_{mt,g}}(c_{b,l} - F_H c_{b,g}); \quad (2.45)$$

Si può trovare un coefficiente di mass transfer generico K_0 , il cui inverso è definito come:

$$1/K_0 = 1/k_{mt,l} + F_H/k_{mt,g}; \quad (2.46)$$

si noti che $1/K_0$, misura della resistenza complessiva al mass transfer, è costituito da due resistenze in serie, una in fase gas e l'altra in fase liquida. In questo modo il flusso risulta essere:

$$J_r = K_0(c_{b,l} - F_H c_{b,g}); \quad (2.47)$$

Per sistemi in cui $F_H < 5$ si ha come resistenza controllante quella in fase liquida [13]. Per la CO_2 , a 298K, risulta:

$$F_H = K_H RT = 3.39 \cdot 10^{-2} \cdot 0.082 \cdot 298 = 0.828; \quad (2.48)$$

Si può assumere dunque che all'interno della bolla il profilo di concentrazione sia piatto e non vari tra l'interno e la superficie. Nel caso in cui la resistenza controllante è quella in fase liquida, la velocità di mass-transfer dipende molto dalla fluidodinamica del solvente. Per l' O_2 il valore F_H risulta essere:

$$F_H = K_H RT = 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot 0.082 \cdot 298 = 0.03; \quad (2.49)$$

e per l' N_2 ancora più basso.

Dunque anche se nelle bolle si trova una certa quantità di inerti, la resistenza controllante è sempre quella nel lato liquido.

Coefficienti di mass transfer

In letteratura è possibile reperire correlazioni sperimentali per trovare il coefficiente di mass transfer, specifiche per ogni condizione operativa. Vengono riportate di seguito correlazioni valide per particelle fluide e rigide [10].

È necessario definire il numero di Schmidt:

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (2.50)$$

il numero di Sherwood

$$Sh = \frac{k_{mt}L}{D}, \quad (2.51)$$

e quello di Grashof:

$$Gr = \frac{L^3 \rho (\rho - \rho_p) g}{\mu^2}. \quad (2.52)$$

Per una particella rigida vengono utilizzate le seguenti correlazioni:

$$Sh = [4 + 1.21(ReSc)^{2/3}]^{1/2}, \quad (2.53)$$

valida per $ReSc < 10000$ e $Re < 1$ e

$$Sh = 2 + 0.95Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad (2.54)$$

valida per $2 < Re < 1000$.

Per avere un'espressione del numero di Sherwood anche nel range $1 < Re < 2$, viene mantenuto fisso il numero di Schmidt al valore $Sc = 469.9$, tipico della diffusione di CO_2 in acqua, e si diagramma quello di Sherwood in funzione del numero di Reynolds. Come si vede nella figura 2.10 si osserva un'intersezione della (2.53) e (2.54) per $Re = 0.3$, dunque si può utilizzare la prima fino a $Re = 0.3$ e la seconda per valori successivi.

Per una particella fluida vengono invece utilizzate le seguenti correlazioni:

$$Sh = 2 + 0.31(GrSc)^{1/3}, \quad (2.55)$$

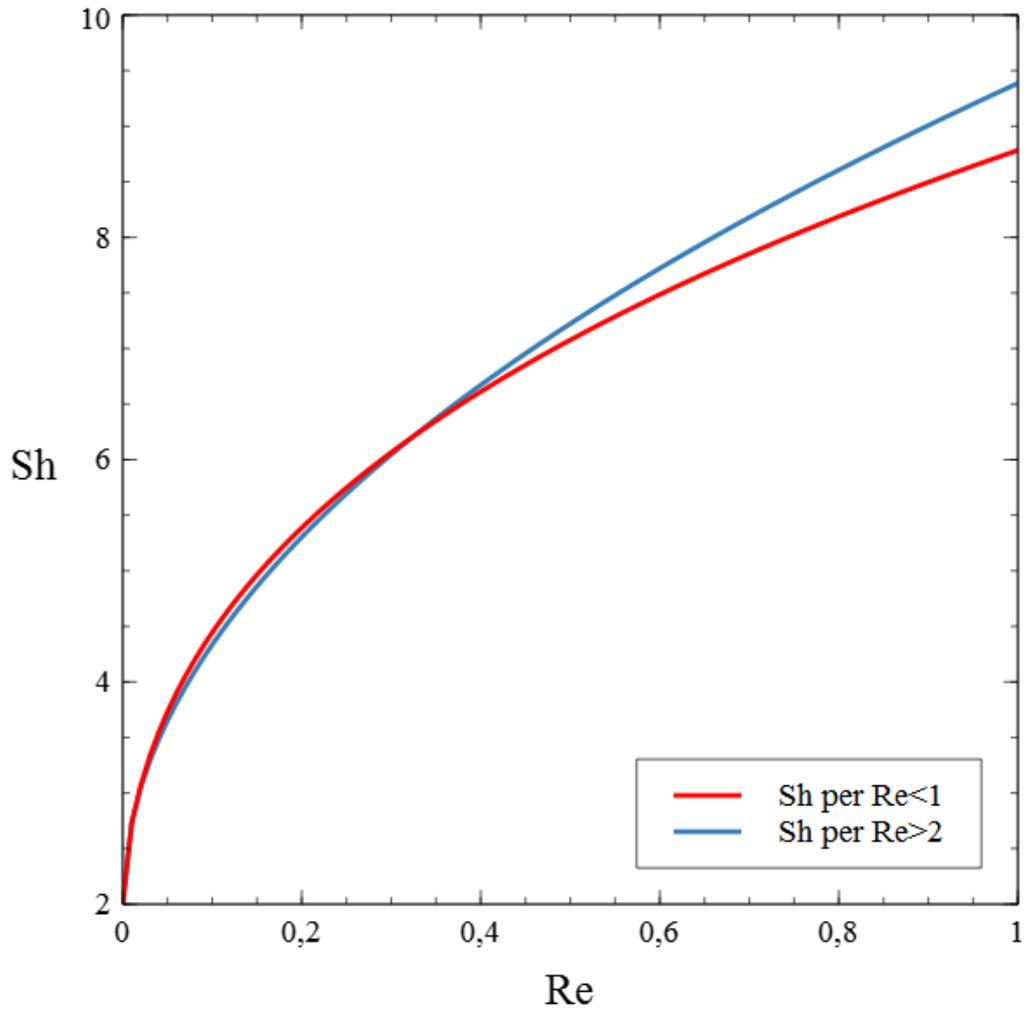


Figura 2.10: Espressioni di Sh al variare di Re .
[3, p.190]

valida per $L < 0.25\text{cm}$ e

$$Sh = 0.42Gr^{1/3}Sc^{1/2}, \quad (2.56)$$

valida per $L > 0.25\text{cm}$.

Trovato il numero di Sherwood, è possibile trovare il coefficiente di mass transfer dalla definizione del numero adimensionale stesso.

2.2.3 Velocità di accrescimento e mass transfer

In generale, la velocità di accrescimento dipende da due fenomeni in serie:

1. Mass transfer dal bulk liquido alla superficie della bolla;
2. Incorporazione superficiale.

L'incorporazione superficiale è importante quando si considera la crescita di particelle solide (es. cristalli), mentre nel caso di particelle fluide questo fenomeno è trascurabile; dunque la velocità di accrescimento dipende solamente dal mass transfer.

Il flusso di molecole che arrivano sulla superficie della bolla è definito dalla relazione (2.41). La variazione nel tempo del numero di moli all'interno della bolla è ottenuta moltiplicando il flusso per la superficie della bolla:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = J_{CO_2}S = k_{mt}[c_{CO_2,b} - c_{CO_2,s}]\pi L^2. \quad (2.57)$$

Le concentrazioni presenti in questa equazione vengono espresse utilizzando la legge di Henry.

$$c_{CO_2,b} = K_H P_{CO_2}(0); \quad (2.58)$$

Questa concentrazione rappresenta la concentrazione di bulk e viene assunta costante, in quanto dipende solamente dalla pressione iniziale esercitata sul liquido che determina la dissoluzione della CO_2 in soluzione.

Il termine

$$c_{CO_2,s} = K_H P_B(t) \quad (2.59)$$

rappresenta invece la concentrazione in prossimità della superficie della bolla. Essa dipende dalla pressione interna alla bolla, e quindi dal tempo, poiché in questo caso si assume che vari come la pressione esterna.

La velocità di accrescimento è stata studiata inizialmente assumendo una espansione quasi-statica delle bolle, trascurando l'inerzia del liquido spostato dalla dilatazione della particella. Riguardo allo scambio termico interfacciale, si sono considerati i due casi estremi di scambio termico infinitamente rapido (espansione isoterma) e infinitamente lento (espansione adiabatica).

Espansione isoterma

Si utilizza la legge dei gas perfetti per esprimere il numero di moli di CO_2 all'interno di una bolla:

$$n_{CO_2} = \frac{P_B V}{RT} = \frac{P_B}{RT} \frac{\pi L^3}{6}; \quad (2.60)$$

Si noti che sia la pressione interna alla bolla P_B che il diametro della bolla L dipendono dal tempo.

Dall'equazione 2.60 la variazione, nel tempo, del numero di moli è espressa come:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{\pi P_B}{6RT} \frac{dL^3}{dt} + \frac{\pi L^3}{6RT} \frac{dP_B}{dt} = \frac{\pi P_B L^2}{2RT} \frac{dL}{dt} + \frac{\pi L^3}{6RT} \frac{dP_B}{dt}. \quad (2.61)$$

Eguagliando le equazioni (2.57) e (2.61), modificando il tutto per avere a sinistra il termine dL/dt , si ottiene l'espressione della velocità di accrescimento:

$$\frac{dL}{dt} = 2k_{mt}K_H \frac{(P_{CO_2}(0) - P_B)}{P_B} RT - \frac{L}{3P_B} \frac{dP_B}{dt}. \quad (2.62)$$

La costante universale dei gas perfetti è espressa come $R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. In questo modo è coerente con l'unità di misura della costante di Henry ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), permettendo di esprimere il tutto in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, unità di misura del coefficiente di mass transfer.

Espansione adiabatica

In questo caso la temperatura all'interno della bolla è definita da:

$$TV^{\gamma-1} = c_{ad}; \quad (2.63)$$

dove V è il volume della bolla e $\gamma = 1.3$ è il coefficiente adiabatico per la CO_2 , rapporto tra calore specifico a P e V costante [10, p.2-182].

La costante c_{ad} è diversa a seconda del diametro iniziale, e ricavata questa (dai valori iniziali di volume e temperatura) si può vedere come varia la temperatura al variare del volume. La sua unità di misura è $\text{K} \cdot \text{m}^{0.9}$.

L'andamento della temperatura è inserito nell'equazione di stato dei gas perfetti che diviene:

$$n_{CO_2} = \frac{P_B V^\gamma}{R c_{ad}}; \quad (2.64)$$

Derivando, come nel caso precedente, la pressione e il diametro nel tempo e poi uguagliando il tutto alla variazione nel tempo del numero di moli derivante dal mass transfer, espresso dall'equazione (2.57), si ottiene la velocità di accrescimento per una espansione adiabatica:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\pi c_{ad} R}{3\gamma(\pi/6)^\gamma} L^{3(1-\gamma)} k_{mt} K_H \frac{(P_{CO_2}(0) - P_B)}{P_B} - \frac{L}{3\gamma P} \frac{dP_B}{dt}. \quad (2.65)$$

Anche in questo caso le concentrazioni di bulk e in prossimità della superficie della bolla sono espresse dalle equazioni (2.58) e (2.59). La costante R è espressa in $\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e la costante di Henry in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ per ottenere un risultato espresso in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Equazione di Rayleigh-Plesset

Se l'espansione della bolla è rapida occorre considerare l'effetto dell'inerzia del liquido e non si può più assumere l'eguaglianza fra la pressione nella bolla e quella nel cuore del liquido. Questa situazione è descritta dall'equazione di Rayleigh-Plesset. È una equazione differenziale ordinaria che descrive la crescita o il collasso di una bolla immersa in un liquido, il quale è sottoposto all'azione di una pressione esterna, [2], in questo caso $P_{CO_2}(t)$. Assume la forma:

$$\frac{P_B(t) - P_{CO_2}(t)}{\rho} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\nu}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\sigma}{\rho R}; \quad (2.66)$$

La temperatura del fluido è assunta costante, ρ e ν rappresentano rispettivamente la densità e la viscosità cinematica del liquido circostante la bolla, mentre σ corrisponde alla tensione superficiale del liquido al contatto con il gas della bolla.

Da questa equazione è quindi possibile ricavare l'andamento del raggio della bolla $R(t)$ in funzione del tempo, supponendo di conoscere la pressione interna alla bolla $P_B(t)$. Questa equazione è stata ricavata in assenza di trasporto di materia attraverso l'interfaccia, e generalmente la pressione interna è descritta da una politropica, a cui è sommata la pressione di vapore del solvente:

$$P_B(t) = P_V(T_B) + P_{G0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3k}; \quad (2.67)$$

dove P_{G0} è la pressione iniziale della bolla e k è il coefficiente di espansione politropica, che può variare da $k = 1$ (espansione isoterma) a $k = \gamma$ (espansione adiabatica).

Nel nostro caso l'equazione (2.67) non può essere utilizzata, poiché il mass transfer è presente. Questo rende la pressione interna alla bolla maggiore di quella che si avrebbe se fosse descritta solamente dall'equazione della politropica. Si sceglie quindi di associare alla (2.66) l'equazione (2.62) per espansione isoterma, scritta in funzione del raggio (e non più del diametro) e in cui, a primo membro, è presente il termine dP_B/dt . L'equazione (2.62) diviene quindi:

$$\frac{dP_B}{dt} = \frac{3k_{mt}K_H(P_{CO_2}(0) - P_B)C_G T}{R} - \frac{3P_B}{R} \frac{dR}{dt}. \quad (2.68)$$

La costante dei gas perfetti è stata identificata con C_G per distinguerla dal raggio R . Anche in questo caso, il termine $P_{CO_2}(0)$ rappresenta la pressione iniziale di CO_2 esercitata sul liquido, ed è quindi costante. Una procedura analoga può essere condotta per il caso adiabatico, associando alla (2.66) la (2.65).

Per ottenere l'andamento del raggio della bolla in funzione del tempo, le equazioni (2.66) e (2.68) vengono risolte contemporaneamente. In questa sezione non si assume quindi che la pressione interna alla bolla abbia lo stesso andamento della pressione esterna, ma viene ricavata risolvendo il sistema costituito dalle due equazioni.

2.3 La velocità di nucleazione

Come già scritto precedentemente, la fase liquida prima del processo di decompressione è in equilibrio con una fase gas contenente solamente CO_2 , che quindi può essere considerata satura di anidride carbonica. Nel momento in cui inizia la fase di decompressione la curva d'equilibrio si sposta verso il basso come si è visto nella figura 2.7. La solubilità di CO_2 all'equilibrio è determinata dall'equazione (2.27); nel momento in cui si passa da una pressione $P_{CO_2} \simeq 5.5$ bar a $P_{CO_2} \simeq 1$ bar la quantità di CO_2 che è possibile mantenere disciolta in condizioni di equilibrio si abbassa di circa cinque volte. Il sistema diventa quindi sovrassaturo e parte della CO_2 presente, fino a quando si è raggiunto il nuovo equilibrio, passa dalla soluzione alla fase dispersa. Si parla di nucleazione quando vengono create nuove bolle a partire da un'aggregazione di molecole di soluto, si ha cioè la formazione di nuovi nuclei stabili termodinamicamente.

2.3.1 Teoria classica della nucleazione

Si definisce il grado di sovrassaturazione come:

$$S = c_{CO_2}/c_{CO_2,eq}; \quad (2.69)$$

dove c_{CO_2} corrisponde alla concentrazione di CO_2 nel sistema, che nel nostro caso ha un valore costante derivante dalla condizione di equilibrio iniziale, mentre $c_{CO_2,eq}$ varia a seconda della pressione applicata.

Il raggio del nucleo è definito da:

$$R_{cr} = \frac{2\sigma\tilde{V}}{RT\ln S}; \quad (2.70)$$

derivante dall'equazione di Kelvin-Ostwald, dove σ corrisponde alla tensione superficiale del liquido a contatto con la fase gassosa e \tilde{V} identifica il volume molare del soluto.

A seguito della formazione di un nuovo nucleo si ha una variazione di energia libera di bulk ΔG , che può essere vista come:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S; \quad (2.71)$$

cioè la somma della variazione di energia riferita alla variazione di volume e di superficie della particella fluida.

La sua derivata parziale rispetto al raggio della bolla presenta un massimo a $R = R_{cr}$, [4].

$$\Delta G_{cr} = \frac{4\sigma\pi R_{cr}^2}{3} \quad (2.72)$$

è la barriera energetica da superare affinché si abbia la nucleazione spontanea di particelle fluide.

La velocità di nucleazione è definita come:

$$J_n = \alpha \exp\left[\frac{-\Delta G_{CR}}{k_B T}\right]; \quad (2.73)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann.

Questa descrizione è valida solamente quando il grado di saturazione S è molto elevato.

Quando nel sistema sono presenti delle interfacce, quali possono essere delle particelle solide sospese, si può avere un meccanismo più veloce di nucleazione, quella eterogenea.

In questo caso si ha:

$$\Delta G_{cr}^{et} = \phi \Delta G_{cr}^{om}; \quad (2.74)$$

dove ϕ è un valore compreso tra zero e uno, e dipende dall'angolo di contatto nel punto in cui si incontrano solido, liquido e gas come si vede nell'immagine 2.11, [4].

La barriera energetica da superare è quindi più bassa.

La velocità di nucleazione diventa:

$$J_n = \alpha^* \exp\left[\frac{-\phi \Delta G_{CR}}{k_B T}\right]. \quad (2.75)$$

La cinetica derivante dall'equazione (2.73) è valutata definendo la velocità di nucleazione come:

$$J_n = J_0 \exp\left(-\frac{k}{(\ln S)^2}\right). \quad (2.76)$$

La velocità di nucleazione eterogenea è invece definita da:

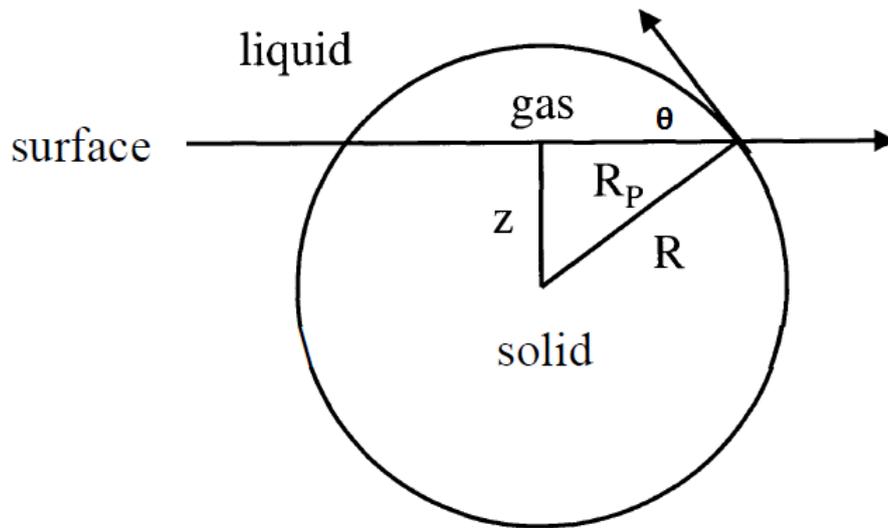


Figura 2.11: Meccanismo della nucleazione eterogenea, [4]

$$J_n = J_0^* \exp\left(-\frac{\phi k}{(\ln S)^2}\right). \quad (2.77)$$

In generale, a seconda del grado di sovrasaturazione, una delle due cinetiche prevale largamente sull'altra. In questo caso, poiché il grado di sovrasaturazione non è molto elevato, si tratta della nucleazione eterogenea.

I due tipi di nucleazione classica sono schematizzati nella figura 2.12 [7].

2.3.2 Nucleazione da cavità di gas pre-esistenti

Nelle bevande carbonatate esistono meccanismi addizionali di generazione di bolle rispetto alla nucleazione classica, dovuti alla presenza di cavità di gas sulla parete del recipiente [8, 11].

Se il raggio della cavità è minore del raggio critico R_{cr} si parla di nucleazione pseudo-classica: è ancora presente una barriera energetica da superare ma questa volta è molto più bassa. Se il raggio della cavità è invece maggiore di R_{cr} non si ha più nessuna barriera, quindi permette una maggiore velocità di formazione di nuove bolle. Le cavità di gas sono formate in seguito al fluire del liquido all'interno della bottiglia, dove era già presente della CO_2 . Una parte del gas rimane quindi intrappolata all'interno di cavità (*entrapment*), la cui dimensione può essere inferiore al micrometro, presenti sulle pareti. I due tipi di nucleazione sono schematizzati nella figura 2.13 [7].

Nei primi istanti della decompressione possono essere presenti anche delle bolle di dimensioni maggiori formate a seguito del processo di riempimento della fase liquida. A causa del getto che arriva sul pelo libero della soluzione liquida può essere inglobato del gas esterno, (*entrainment*). Possono essere inoltre presenti delle bolle non visibili, aventi dimensione di qualche micrometro, formate anch'esse a seguito del riempimento. Queste bolle vengono considerate nella condizione iniziale del bilancio di popolazione, equazione (1.10).

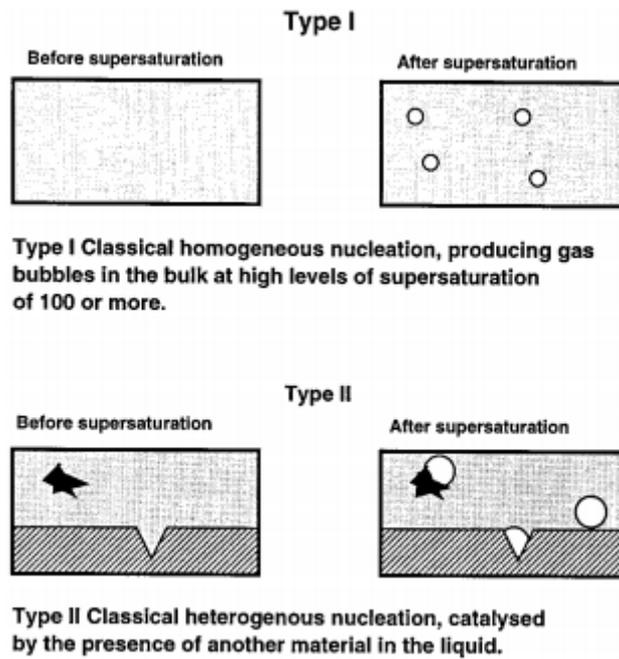


Figura 2.12: Meccanismi di nucleazione classica,[7]

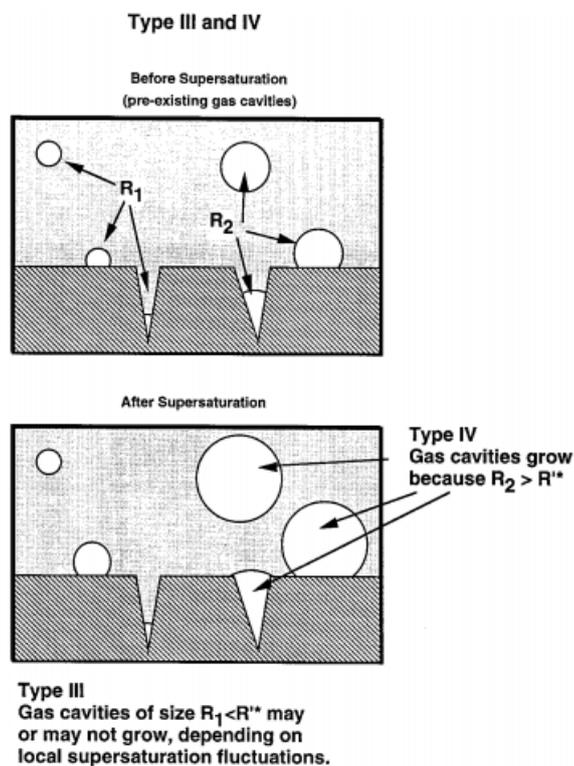


Figura 2.13: Meccanismi da cavità di gas preesistenti [7].

Capitolo 3

Lo sviluppo del modello

La convalida del modello è effettuata utilizzando alcuni dati sperimentali forniti dall'azienda Sidel. Questi dati sono relativi alla procedura sperimentale presentata nei lavori [12] e [11].

In particolare è necessario valutare quale sia la velocità di accrescimento che caratterizza effettivamente il processo in esame e successivamente appurare la correttezza del bilancio di popolazione, con il quale viene valutato l'innalzamento dell'interfaccia della fase liquida a seguito dello sviluppo della fase dispersa al suo interno.

Anche la formulazione della velocità di nucleazione è effettuata a partire dall'innalzamento del liquido; diventa importante da considerare nell'intervallo di tempo nel quale non sono più presenti le particelle fluide che costituivano la condizione iniziale per la risoluzione del bilancio di popolazione, cioè le particelle che caratterizzano l'equazione (1.10).

3.1 Dati sperimentali a disposizione

Il processo di riempimento è costituito da tre passaggi. In primo luogo la bottiglia è riempita a di anidride carbonica fino alla pressione di saturazione (circa 5.6 bar), successivamente è introdotta la fase liquida satura di gas fino a riempire metà della bottiglia. Dopo un certo intervallo di tempo la pressione viene fatta decrescere fino ad arrivare a quella ambiente. A questo punto la bottiglia può essere staccata dalla imbottigliatrice e tappata [12]. La storia della pressione è descritta dalla figura 3.1.

La pressione iniziale è $P_{CO_2}(0) = 5.63$ bar, che subito decresce di 2.5 bar in 80 ms. L'espressione analitica di questo andamento della pressione è:

- $P_{CO_2} = -31.357 \cdot t + 5.6314$ per $t < 0.1$ s;
- $P_{CO_2} = 10.128 \cdot t^3 - 6.4152 \cdot t^2 - 2.7295 \cdot t + 2.8071$ per $0.1 \leq t < 0.6$ s;
- $P_{CO_2} = 1.01325$ per $0.6 \leq t < 1$ s;
- $P_{CO_2} = -0.0725 \cdot t^2 + 0.4511 \cdot t + 0.6511$ per $1 \leq t < 3.39$ s;
- $P_{CO_2} = 1.36$ per $3.39 \leq t \leq 4$ s;
- $P_{CO_2} = 0.6422 \cdot t^2 - 6.0465 \cdot t + 15.247$ per $4 < t < 4.6$ s;
- $P_{CO_2} = 1.01325$ per $4.6 \leq t \leq 8$ s;

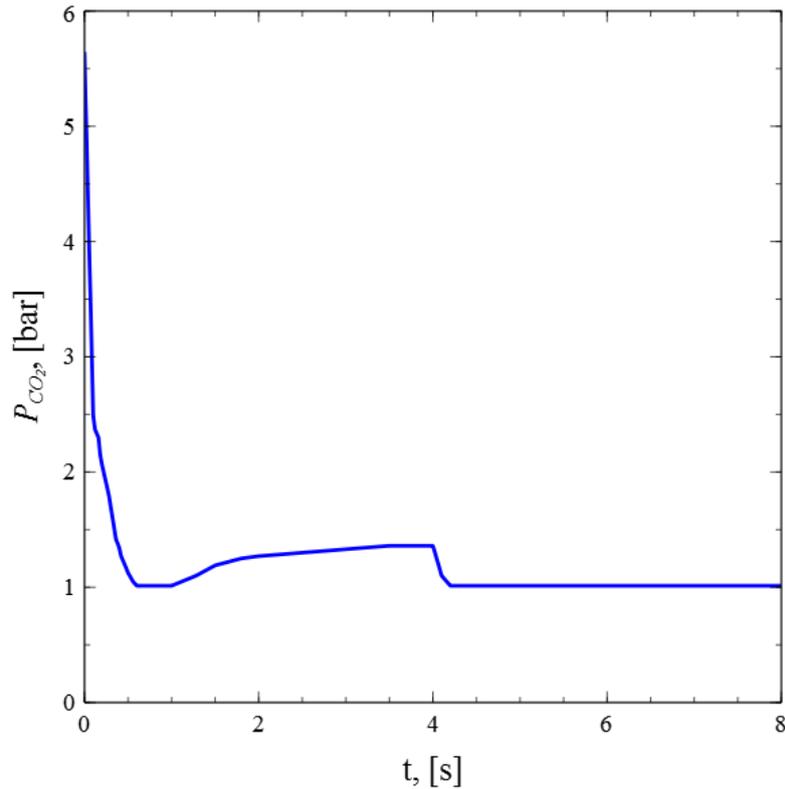


Figura 3.1: Andamento della pressione in funzione del tempo

La temperatura è costante ed è pari a $T = 290.65$ K.

La velocità di accrescimento è studiata utilizzando i dati presenti nelle figure 3.2 e 3.3, da cui è possibile osservare come il diametro di una particella fluida vari nel tempo a seguito della variazione di pressione. Il grafico 3.2 è riferito alla parte centrale della fase continua, mentre i dati della figura 3.3 sono stati presi nella parte superiore della bottiglia. Per quanto riguarda la parte centrale i diametri iniziali delle bolle sono:

- $L_0 = 0.3$ mm;
- $L_0 = 0.7$ mm;
- $L_0 = 1.3$ mm.

Nella parte superiore, invece, i diametri iniziali sono:

- $L_0 = 0.6$ mm;
- $L_0 = 1.0$ mm;
- $L_0 = 1.4$ mm;
- $L_0 = 2.5$ mm.

Per la valutazione della velocità di nucleazione e del bilancio di popolazione è utilizzata la figura 3.4, in cui si nota come l'interfaccia del liquido varia a seguito della formazione di una fase dispersa al suo interno.

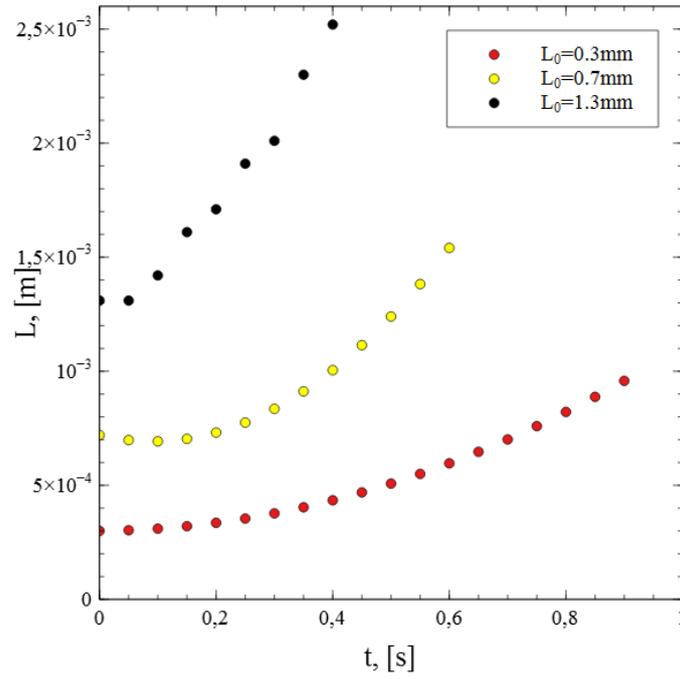


Figura 3.2: Velocità di accrescimento sperimentale, parte centrale della fase liquida.

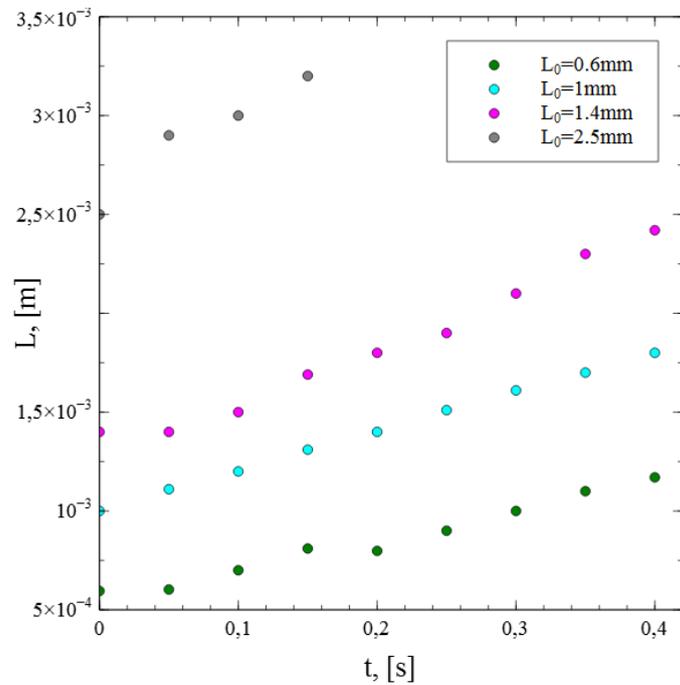


Figura 3.3: Velocità di accrescimento sperimentale, parte superiore della fase liquida.

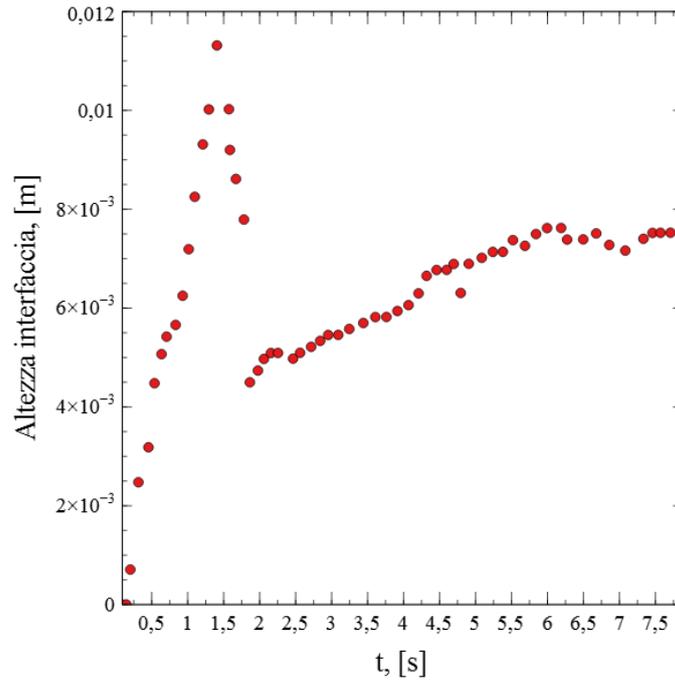


Figura 3.4: Variazione dell'altezza dell'interfaccia della fase liquida.

3.1.1 Proprietà del sistema

Per descrivere il sistema sono necessarie le seguenti proprietà:

- Diffusività della CO_2 in acqua;
- Densità della CO_2 ;
- Peso molecolare della CO_2 ;
- Densità del liquido;
- Viscosità del liquido;
- Costante di Henry;
- Velocità di risalita;
- Coefficienti di mass transfer;

La diffusività della CO_2 in acqua è ricavata utilizzando la relazione di Stokes-Einstein:

$$D_{CO_2} = \frac{k_B T}{6\pi\mu l} = 2,128 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}; \quad (3.1)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$) e l è il raggio idrodinamico della CO_2 (10^{-10} m) [9].

Come densità e viscosità del liquido si utilizzano i valori $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$ e $\mu = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, corrispondenti a quelli dell'acqua. Per il fluido interno alla bolla la densità la si esprime utilizzando la legge dei gas perfetti:

$$\rho_{CO_2} = \frac{M_{CO_2} \cdot P_B}{R \cdot T}; \quad (3.2)$$

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Temperatura	T	290.65	K
Pressione iniziale	P_0	5.63	bar
Diffusività	D_{CO_2}	$2.128 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Densità liquido	ρ	998	kg/m^3
Viscosità liquido	μ	10^{-3}	$Pa \cdot s$
Costante di Henry	K_H	$3.95 \cdot 10^{-2}$	$mol/(L \cdot bar)$

Tabella 3.1: Proprietà chimico-fisiche del sistema

dove $M_{CO_2} = 44.01 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}$ è il peso molecolare della CO_2 . In questo modo si può valutare come la densità vari in funzione della pressione applicata.

Dall'equazione (2.28) si ricava il valore della costante di Henry alla temperatura di 290.65 K, $K_H = 0.04 \text{ mol}/(L \cdot atm)$.

Nella tabella 3.1 sono riassunti i principali valori utilizzati.

La velocità di risalita delle bolle è espressa utilizzando le equazioni (2.21), (2.22) e (2.23).

Il coefficiente di mass transfer è espresso utilizzando le equazioni (2.53) e (2.54).

Sia la velocità di risalita che i coefficienti di mass transfer sono riferiti a particelle fluide approssimabili a particelle rigide.

3.2 Caratterizzazione dell'accrescimento

Di seguito sono presentati i confronti tra i dati sperimentali presenti nelle figure 3.2 e 3.3 e i risultati ottenuti dalle equazioni (2.62), (2.65) e (2.66).

Per ogni caso vengono effettuati sette confronti: tre di essi caratteristici della parte centrale della bottiglia, mentre gli altri quattro sono riferiti alla parte superiore. I dati sperimentali sono rappresentati dai punti in blu mentre i risultati ricavati sono rappresentati dalla funzione continua in rosso. Nel caso di espansione isoterma e adiabatica l'andamento della pressione utilizzato è quello presente nella figura 3.5, che differisce dalla 3.1 solamente per il primissimo tratto, quello per $t < 0.1 \text{ s}$. Nella figura 3.1 la pressione passa molto velocemente da 5.63 bar a 3.13 bar e questo causa dei problemi numerici nel calcolare il diametro della bolla in funzione del tempo. Si è deciso quindi di porre al tempo $t = 0 \text{ s}$ anche il valore di pressione $P = 3.13 \text{ bar}$, e di utilizzare una derivata della pressione che non presenti discontinuità.

L'espressione della derivata della pressione utilizzata è la seguente:

- $dP_{CO_2} = 19.844 \cdot t - 11.476$ per $t < 0.6 \text{ s}$;
- $dP_{CO_2} = 0$ per $0.6 \leq t < 1 \text{ s}$;
- $dP_{CO_2} = -2 \cdot 0.0725 \cdot t + 0.4511$ per $1 \leq t < 3.39 \text{ s}$;
- $dP_{CO_2} = 0$ per $3.39 \leq t \leq 4 \text{ s}$;
- $dP_{CO_2} = 2 \cdot 0.6422 \cdot t - 6.0465$ per $4 < t < 4.68 \text{ s}$;
- $dP_{CO_2} = 0$ per $4.68 \leq t \leq 8 \text{ s}$;

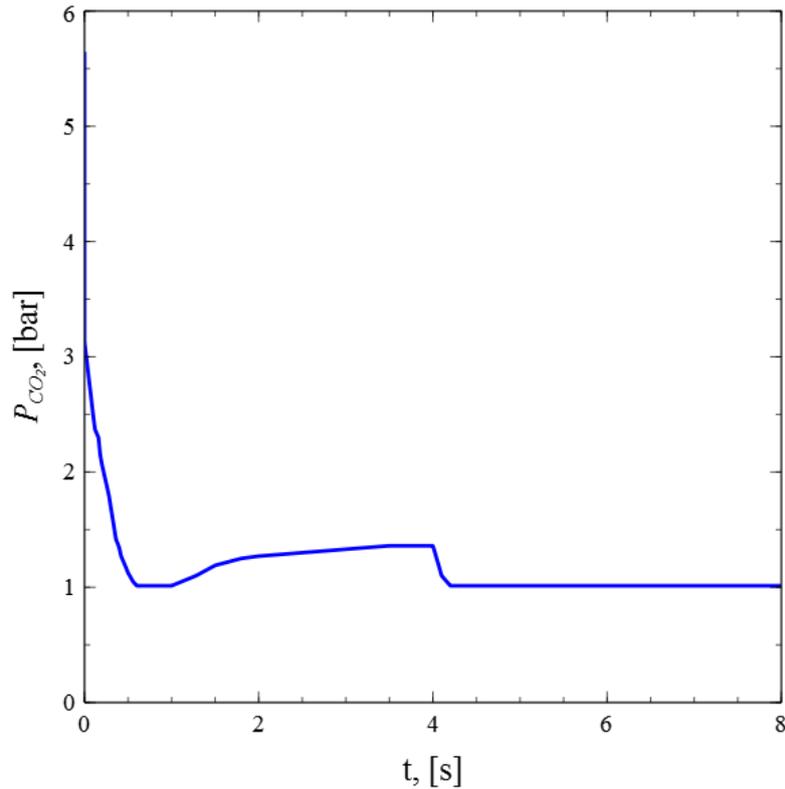


Figura 3.5: Andamento della pressione 'modificata' in funzione del tempo

Quando è effettuato il confronto utilizzando l'equazione di Rayleigh-Plesset è utilizzata la pressione effettiva, cioè quella della figura 3.1.

Dato che la più piccola bolla studiata ha un diametro $L_0 = 0.3$ mm, per esprimere la velocità di risalita viene utilizzata la relazione (2.23). La velocità di risalita iniziale per questa particella assume il valore $v_T = 0.03$ m/s.

Il coefficiente di mass transfer utilizzato è quello dell'equazione (2.54), valido per $Re > 0.3$ per una particella rigida o, come in questo caso, per una particella fluida in un sistema contaminato. Il valore iniziale del numero di Reynolds per la particella avente $L_0 = 0.3$ mm è $Re \simeq 9.3$.

3.2.1 Espansione isoterma con mass transfer

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti dall'equazione (2.62).

Nelle figure 3.6 e 3.7 sono presentate le simulazioni condotte. Nei grafici 3.6(a) e 3.6(b) è presente una pendenza molto bassa all'inizio, non osservata negli altri grafici, che non permette di descriverne molto bene il comportamento. Gli altri grafici sono invece descritti sufficientemente bene. I risultati sono stati ottenuti utilizzando il codice Matlab *accrescimentoisot* presente in appendice.

Dall'equazione (2.62), isolando a sinistra il termine dP/dt , si ottiene anche l'equazione da integrare per ottenere l'andamento della pressione in funzione del tempo

$$\frac{dP_B}{dt} = \frac{6k_{mt}K_H(P_{CO_2}(0) - P_B)RT}{L} - \frac{3P_B}{L} \frac{dL}{dt}. \quad (3.3)$$

Questa volta, come dati di input, sono inserite le curve dei diametri in funzione del tempo, interpolanti i dati sperimentali e non più l'andamento della pressione.

Nella figura 3.8(a) le pressioni ottenute vengono confrontate con la pressione sperimentale della figura 3.1. Anche in questo caso vengono riscontrati dei problemi per le curve con diametro iniziale $L_0 = 0.3$ mm e $L_0 = 0.7$ mm, e l'andamento della pressione nel tratto iniziale ha addirittura una concavità diversa rispetto a tutti gli altri casi, che si avvicinano molto alla pressione sperimentale. Entrambe le curve sono riferite alla parte centrale del liquido. La curva riferita a $L_0 = 1.3$ mm, anch'essa caratteristica della parte centrale del liquido, nell'ultimo tratto si discosta dalla pressione sperimentale, arrivando a $P \simeq 1$ bar a $t = 0.4$ s mentre le altre (quelle della parte superiore del liquido), sono molto più vicine alla pressione effettiva. Tutte le curve hanno come valore iniziale di integrazione $P_0 = 5.63$ bar. I tempi finali sono diversi a seconda dei tempi considerati nella procedura sperimentale.

Nel grafico 3.8(b) sono stati ricavati gli andamenti delle pressioni, risolvendo l'equazione (3.3), partendo però dal valore finale effettivo di pressione. Non è stato possibile ricavare la curva riferita a $L_0 = 0.3$ mm, poiché presentava valori senza senso fisico, mentre quella riferita a $L_0 = 0.7$ mm assume lo stesso andamento del caso precedente. Si noti come quella riferita a $L_0 = 1.3$ mm, che nel caso precedente arrivava a $P \simeq 1$ bar a $t = 0.4$ s, con questo procedimento presenta un valore iniziale di pressione decisamente più alto di quello delle bolle della parte superiore del liquido.

I risultati sono stati ottenuti utilizzando il codice Matlab *Paccrisot*, presente in appendice.

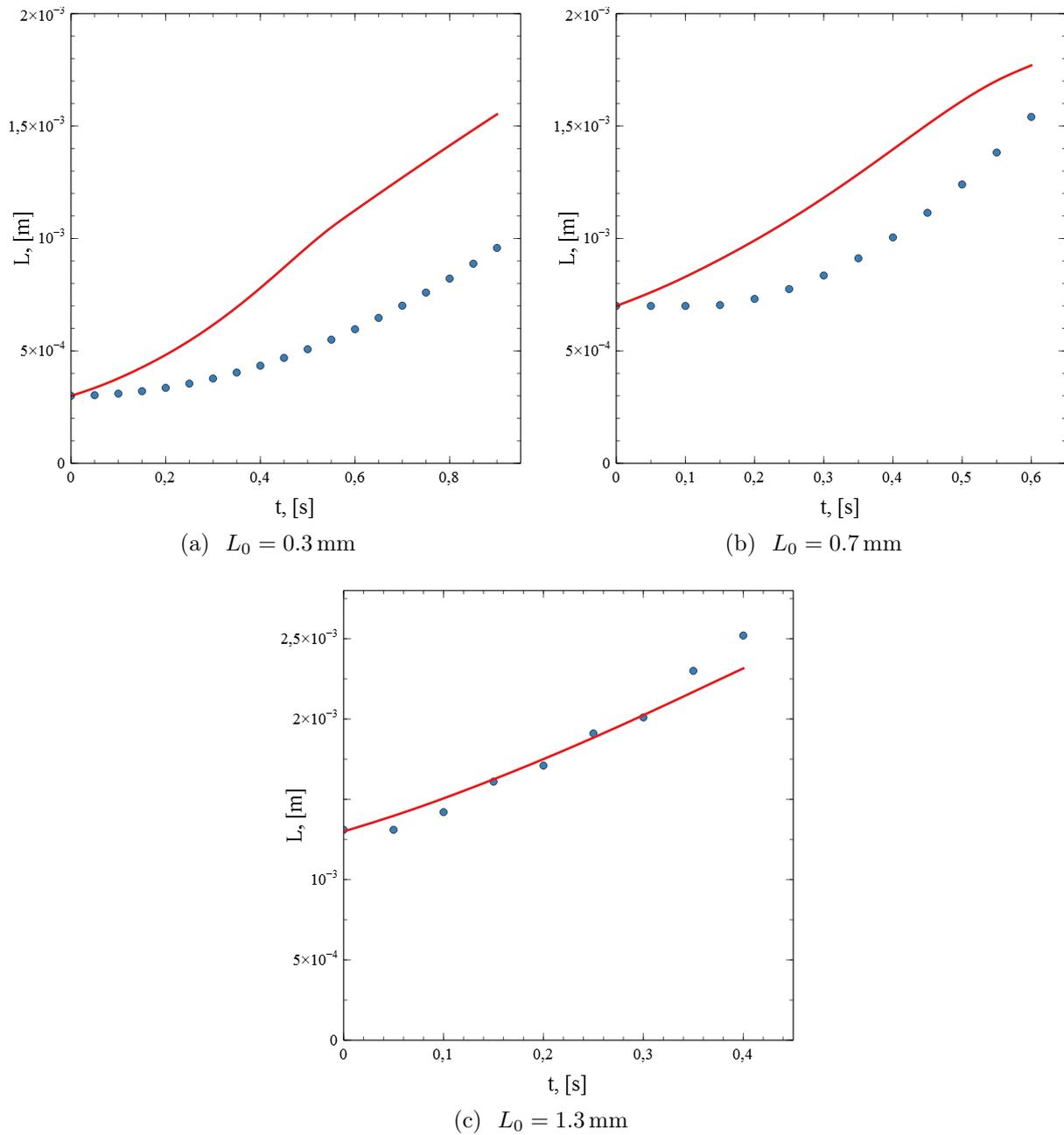
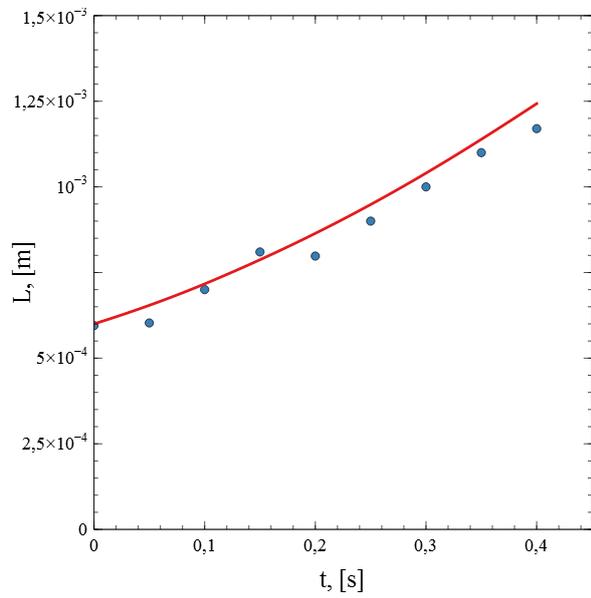
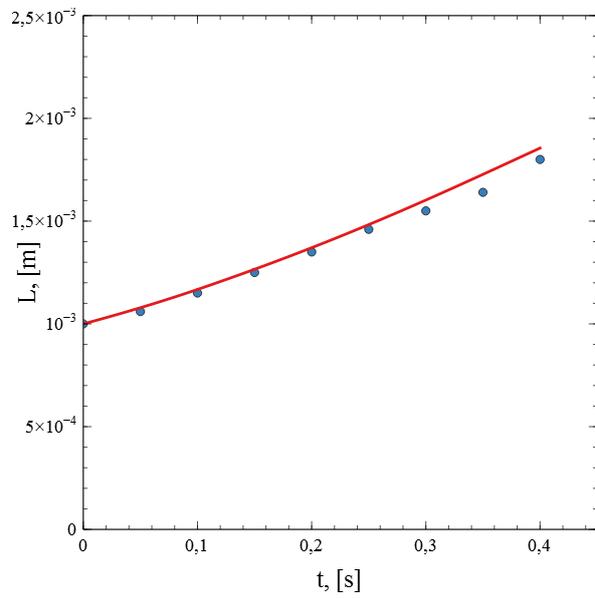


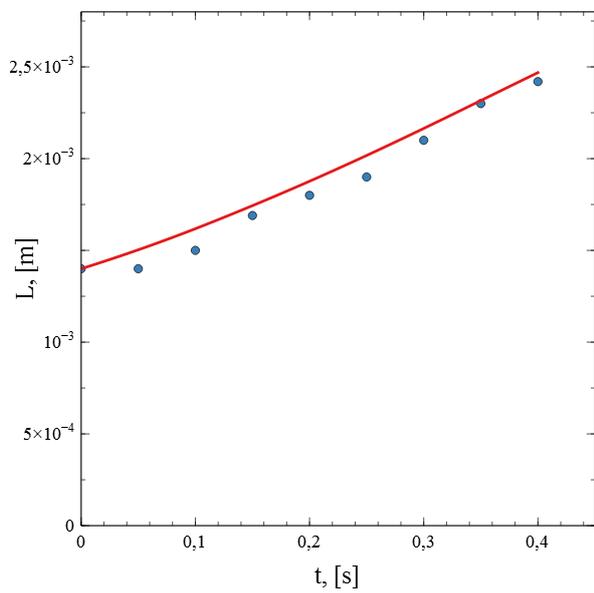
Figura 3.6: Confronto con equazione (2.62), parte centrale del fluido.



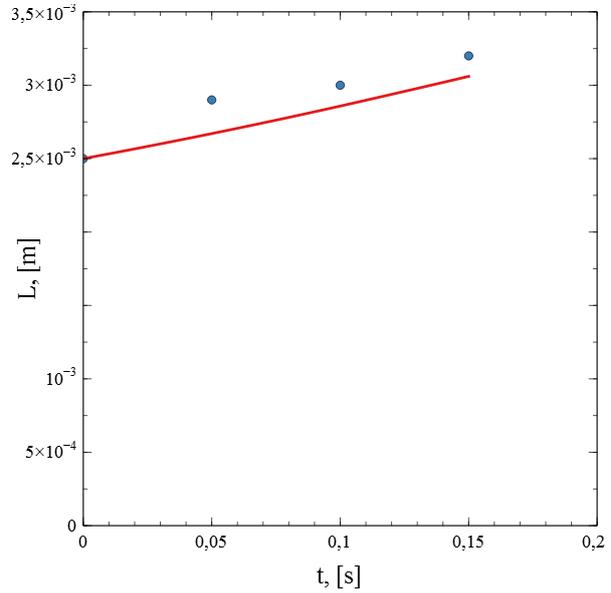
(a) $L_0 = 0.6$ mm



(b) $L_0 = 1.0$ mm

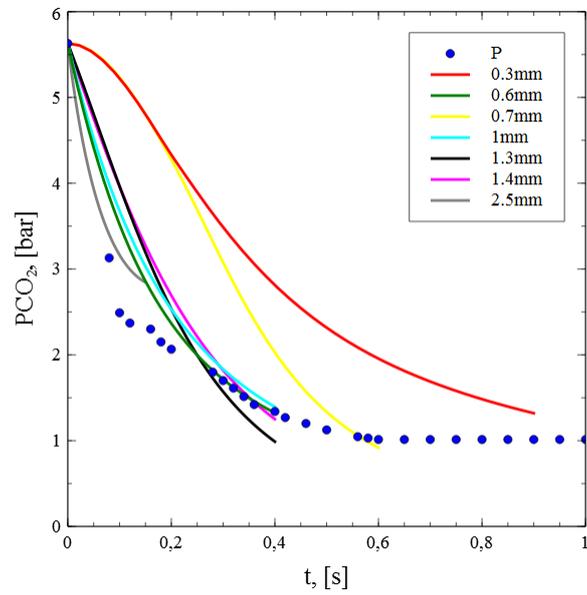


(c) $L_0 = 1.4$ mm

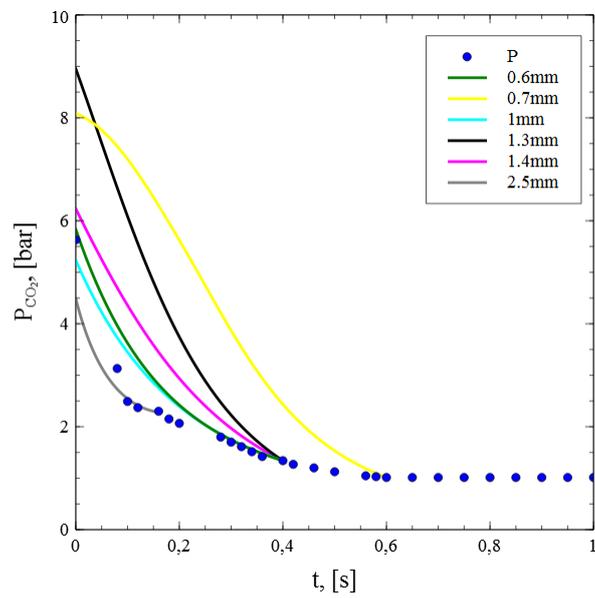


(d) $L_0 = 2.5$ mm

Figura 3.7: Confronto con equazione (2.62), parte superiore del fluido.



(a)



(b)

Figura 3.8: Confronto pressioni ottenute dall'equazione (3.3) dal valore iniziale(a), dal valore finale (b)

3.2.2 Espansione adiabatica con mass transfer

In questo caso è utilizzata l'equazione (2.65).

I grafici ottenuti, per la stessa serie di dati del caso precedente, sono presentati nelle figure 3.9 e 3.10.

Anche in questo caso le curve corrispondenti a $L_0 = 0.3 \text{ mm}$ e $L_0 = 0.7 \text{ mm}$ non vengono descritte bene. Negli altri casi le curve ottenute dall'equazione (2.65) presentano una pendenza più bassa di quelle ottenute dalla (2.62). Questo permette di descrivere meglio il primissimo tratto, ma al tempo finale l'errore è maggiore. I risultati sono ottenuti con il codice Matlab *accrescimentoadiab*, presente in appendice.

Dalla (2.65), mettendo in evidenza il termine dP/dt , si ricava l'andamento della pressione in funzione del tempo:

$$\frac{dP_B}{dt} = \frac{\pi c_{ad} R}{(\pi/6)^\gamma} L^{2-3\gamma} k_{mt} K_H (P_{CO_2}(0) - P_B) - \frac{3P_B \gamma}{L} \frac{dL}{dt}. \quad (3.4)$$

Nel grafico 3.11 sono presentati i risultati ottenuti. Come nel caso precedente, anche qui le curve che rappresentano gli andamenti della pressione ottenute da $L_0 = 0.3 \text{ mm}$ e $L_0 = 0.7 \text{ mm}$ hanno andamenti completamente diversi dalle altre. Le altre curve differiscono tra di loro per il valore della pressione finale, ma presentano lo stesso andamento. I risultati sono ricavati con il codice *Paccr radiab*, presente in appendice.

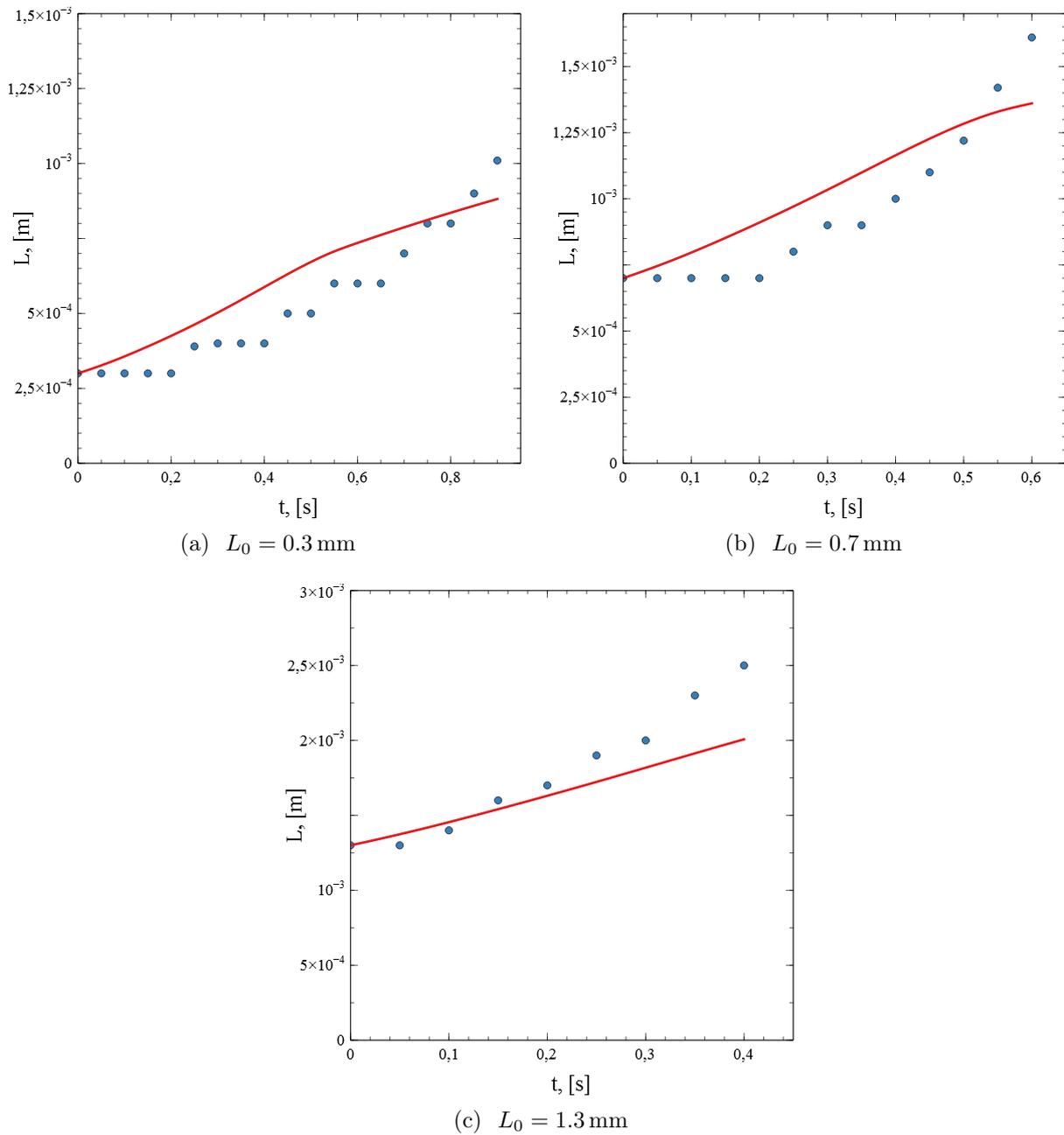
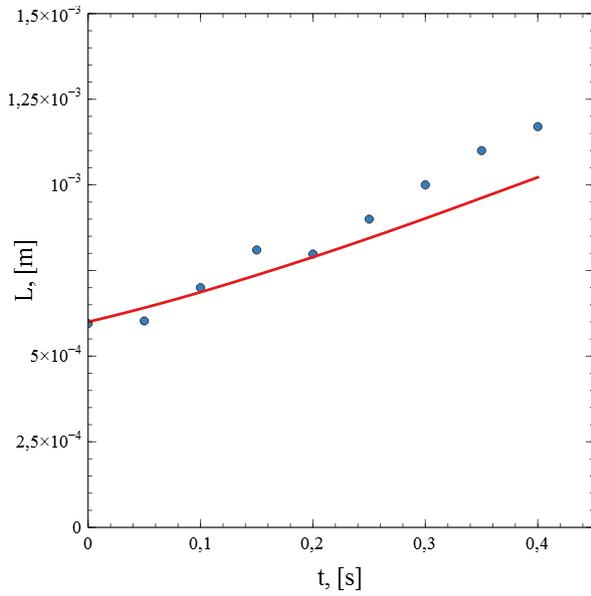
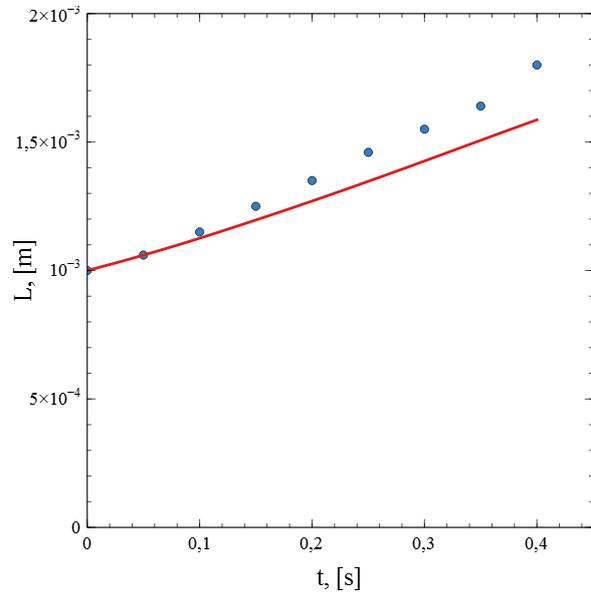


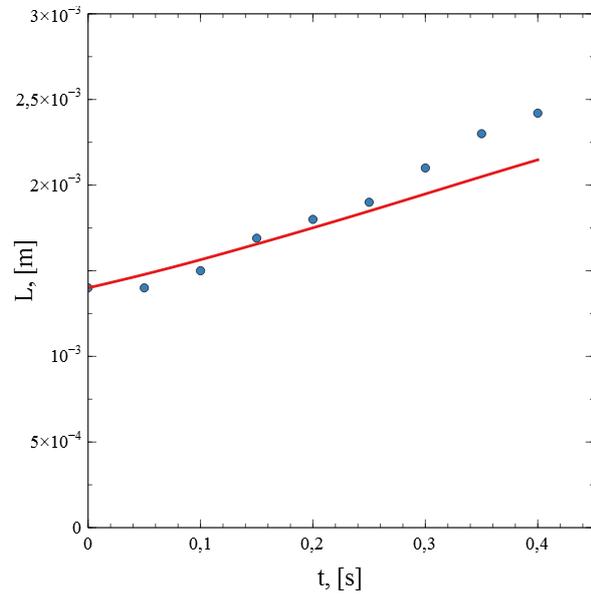
Figura 3.9: Confronto con equazione (2.65), parte centrale del fluido.



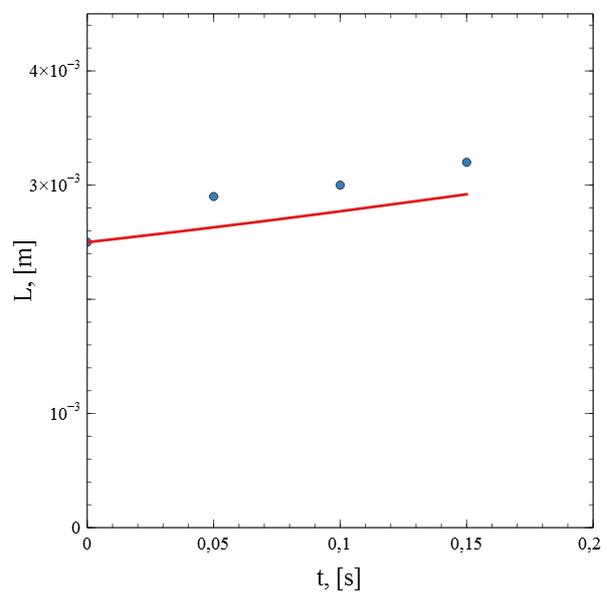
(a) $L_0 = 0.6$ mm



(b) $L_0 = 1.0$ mm



(c) $L_0 = 1.4$ mm



(d) $L_0 = 2.5$ mm

Figura 3.10: Confronto con equazione (2.65), parte superiore del fluido.

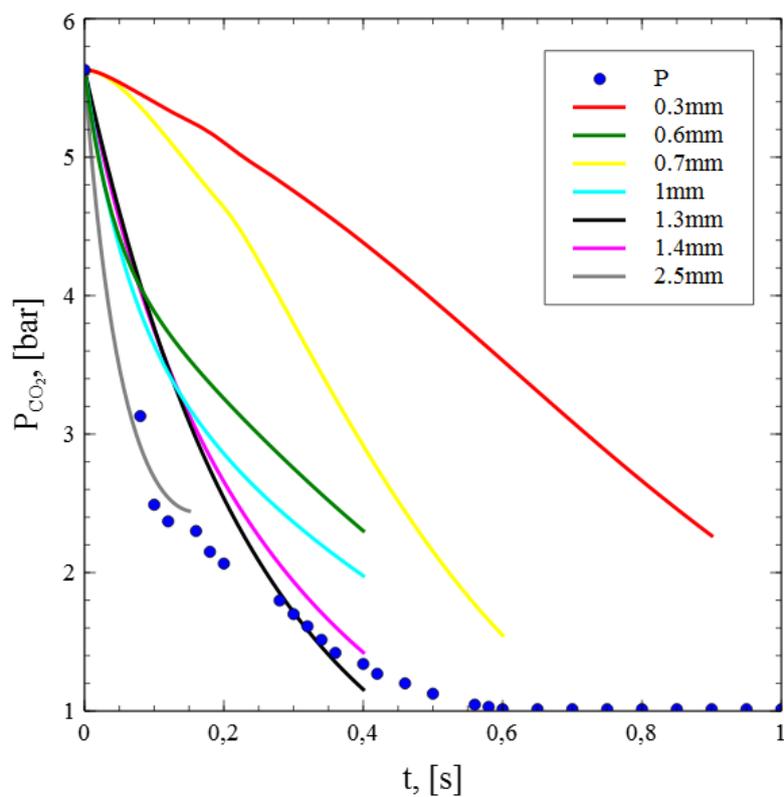


Figura 3.11: Confronto pressioni ottenute dall'equazione (3.4)

3.2.3 Equazione di Rayleigh-Plesset

In questa sezione viene utilizzato l'andamento della P_{CO_2} espresso nella figura 3.1, poiché usando quello della 3.5 il risultato finale presenta un numero molto elevato di oscillazioni.

Nelle figure 3.12 e 3.13 sono presentati i risultati ottenuti da questo procedimento (in rosso), confrontandoli con quelli ottenuti dall'equazione (2.62) (in verde). Si può notare che le curve ottenute dall'equazione di Rayleigh-Plesset presentano un errore al tempo finale leggermente inferiore di quello ottenuto dall'equazione (2.62). Il problema nell'utilizzare questa equazione è però rappresentato dal tratto iniziale. Poiché l'andamento della pressione utilizzato è quello della figura 3.1, che presenta una pendenza molto elevata nel tratto $0 < t < 1$ s, si ottiene l'andamento caratteristico delle curve in rosso, generato dall'andamento della derivata della pressione che presenta una discontinuità a $t = 0.1$ s.

Nella figura 3.14 vengono confrontate la pressione P_{CO_2} , data come dato di input, e la P_B (in rosso). Da questo confronto si vede che effettivamente, come ipotizzato nei casi precedenti, la pressione interna alla bolla assume esattamente lo stesso andamento della pressione esterna.

Nel bilancio di popolazione la velocità di accrescimento che viene inserita è quella espressa dalla relazione (2.62).

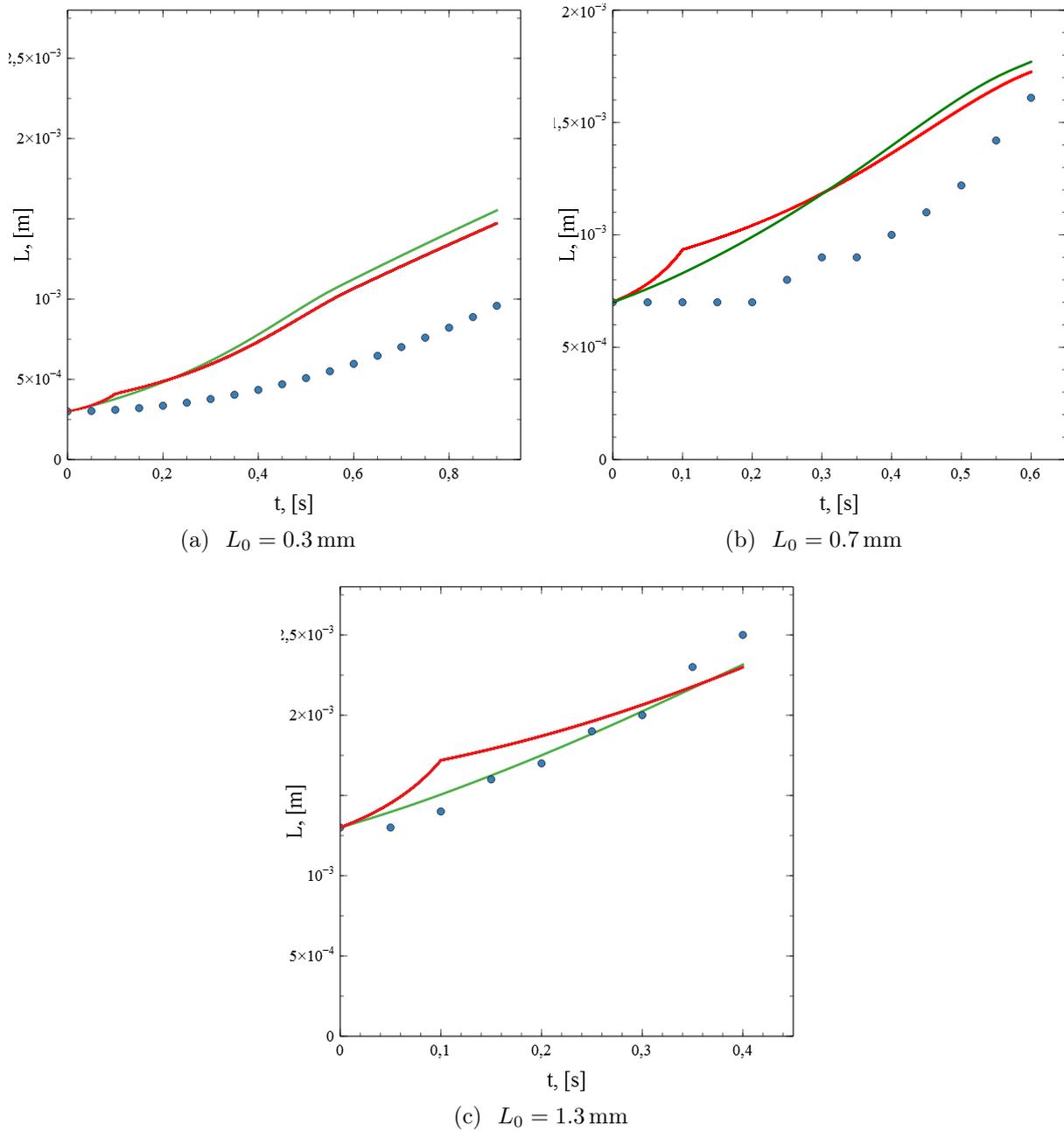
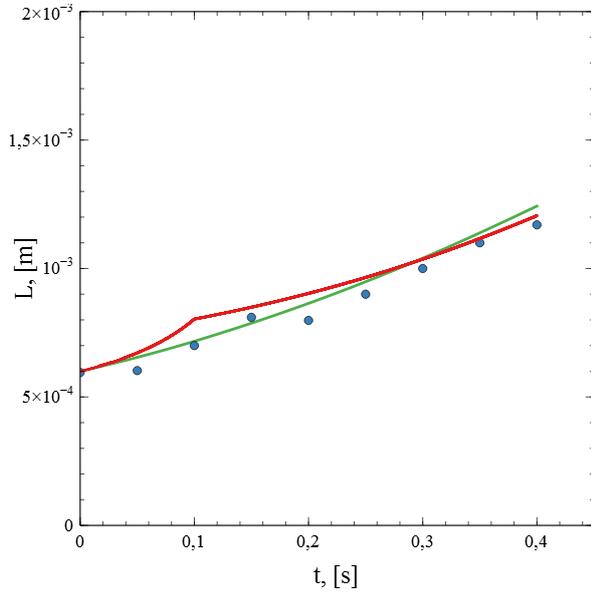
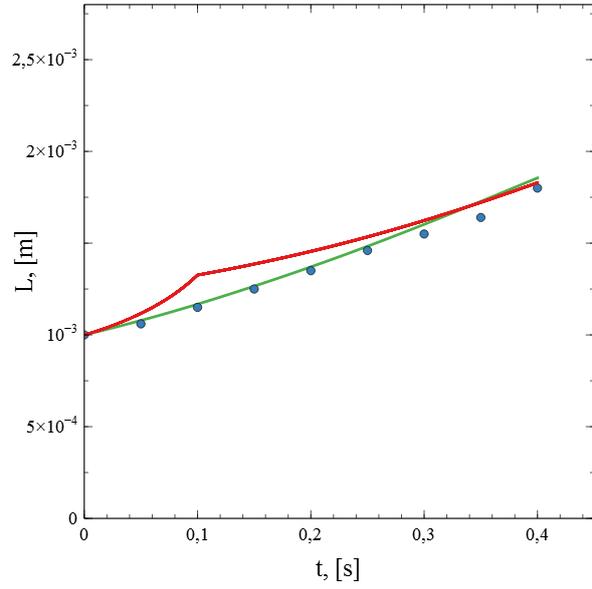


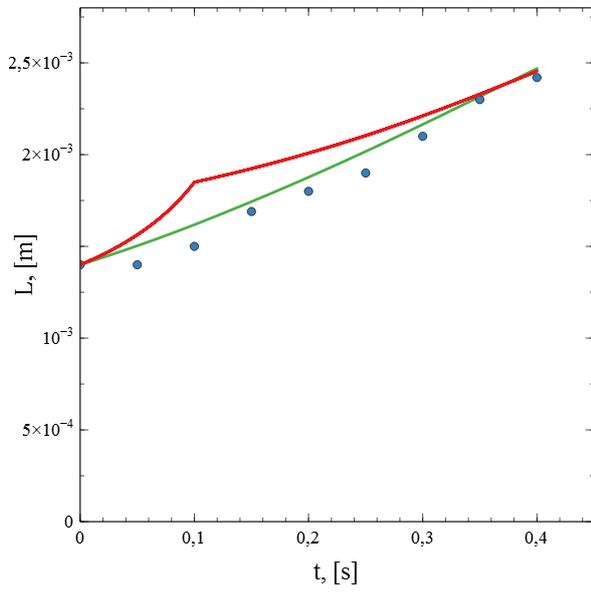
Figura 3.12: Confronto con equazione (2.66), parte centrale del fluido.



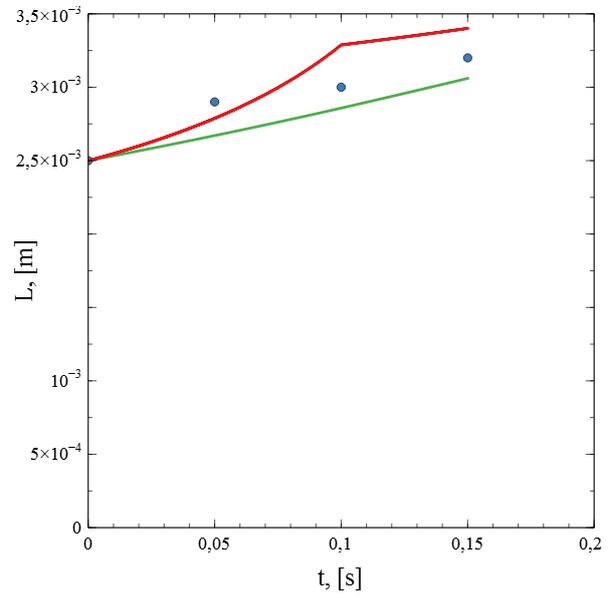
(a) $L_0 = 0.6$ mm



(b) $L_0 = 1.0$ mm



(c) $L_0 = 1.4$ mm



(d) $L_0 = 2.5$ mm

Figura 3.13: Confronto con equazione (2.66), parte superiore del fluido.

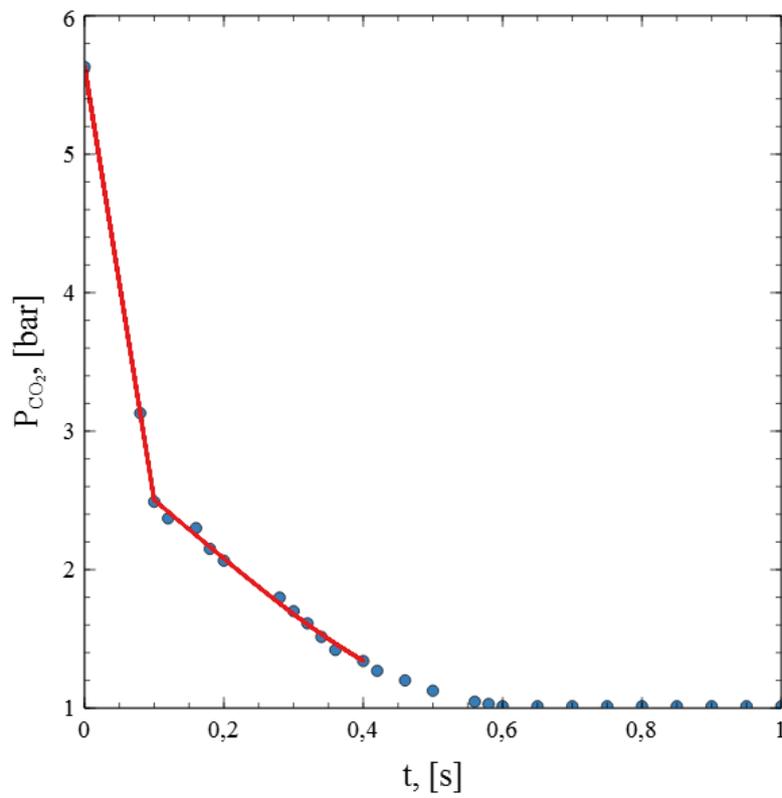


Figura 3.14: Confronto delle pressioni P_B e P_{CO_2} , ricavato dall'equazione (2.66) fino a 0.4 s.

3.3 Caratterizzazione della nucleazione

Per caratterizzare la nucleazione si hanno a disposizione solamente i dati presenti nella figura 3.4. È necessario inserire la velocità di nucleazione all'interno del bilancio di popolazione, la cui risoluzione permette di verificare la correttezza della formulazione utilizzata. Dal bilancio di popolazione è infatti possibile calcolare il volume totale della fase dispersa, e da questo volume valutare l'innalzamento dell'interfaccia del liquido. Utilizzando solamente la formulazione della nucleazione classica:

$$J_n = J_0 \exp\left(-\frac{k}{(\ln S)^2}\right). \quad (3.5)$$

non si riesce a descrivere correttamente l'intera curva.

Questo probabilmente dipende dalla compresenza dei vari tipi di nucleazione presentati nella sezione 2.3, nonché dalla presenza di bolle residue del processo di imbottigliamento, non visibili a occhio nudo.

In particolare può essere importante la presenza della nucleazione del IV tipo [11]. Questo tipo di nucleazione dipende dalla dimensione delle cavità presenti sulle pareti del recipiente, dal loro numero e dalla fluidodinamica del sistema. Poiché non si hanno sufficienti dati a disposizione per caratterizzare questo tipo di nucleazione si è deciso di utilizzare un valore costante della velocità di nucleazione con il quale si può descrivere lo stazionario che si raggiunge dopo $t = 5$ s. In questo modo è possibile valutare l'ordine di grandezza del numero di particelle generate.

In particolare viene utilizzato il valore:

$$J_n = 2.7 \cdot 10^7 \text{ particelle}/(\text{m}^3 \text{ s}) \quad (3.6)$$

3.4 Il modello completo

Utilizzando le cinetiche di processo individuate nel capitolo 2 è possibile risolvere il bilancio di popolazione. Come si è visto nella sezione 1.2, è necessario risolvere un sistema di equazioni differenziali ordinarie posizionate nei nodi identificati nella figura 1.2.

Per prima cosa bisogna creare un vettore di punti L , con il quale si identifica la dimensione delle particelle. La differenza tra 2 valori successivi del vettore corrisponde alla quantità ΔL . Il diametro L è individuato dall'indice $j = 1, 2, \dots, n$. La stessa cosa viene effettuata per un vettore z , in modo da poter identificare la posizione della particella fluida all'interno della bottiglia, ed ottenere la quantità Δz . La posizione è individuata dall'indice $i = 1, 2, \dots, m$. I valori ΔL e Δz sono poi inseriti nell'equazione (3.7).

Poiché sia la velocità terminale di una bolla che la sua velocità di accrescimento dipendono solamente dalla sua dimensione, per ogni punto del vettore L vengono calcolati questi valori, creando altri due vettori v e G .

La velocità di risalita viene espressa utilizzando le equazioni (2.21), (2.22) e (2.23). La velocità di accrescimento è identificata dall'equazione (2.62).

Utilizzando l'indice $k = i + (j - 1) \cdot m$ le equazioni espresse nella forma della (1.20) assumono la seguente forma:

$$\frac{df_k}{dt} = -\frac{v_j(f_k - f_{k-1})}{\Delta z} - \frac{G_j f_k - G_{j-1} f_{k-m}}{\Delta L}. \quad (3.7)$$

Le condizioni al contorno sono inserite nelle equazioni aventi $i = 1$ o $j = 1$, come si è visto nelle equazioni (1.21) e (1.22).

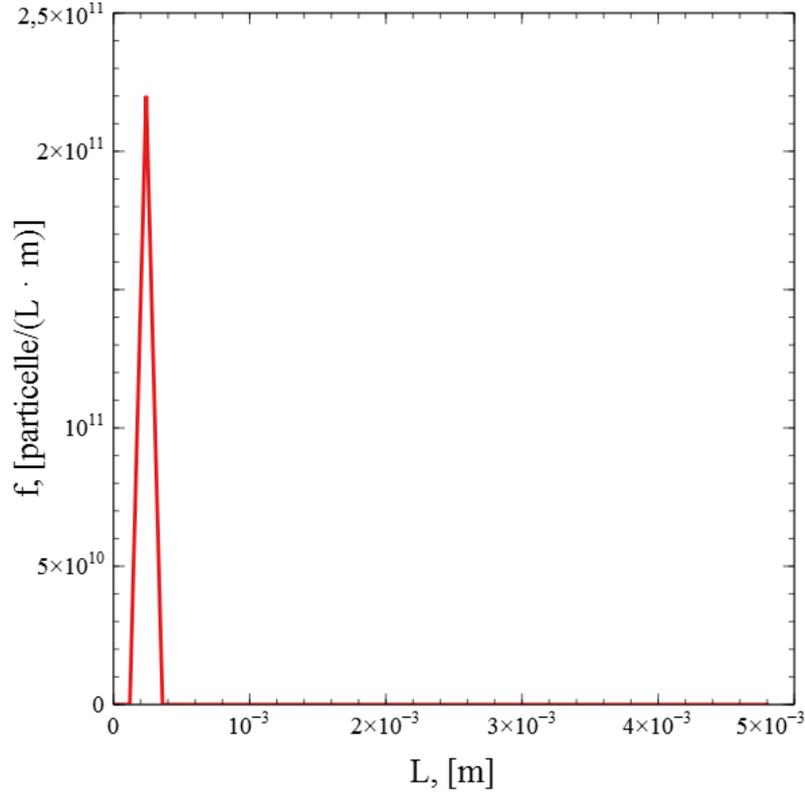


Figura 3.15: Condizione iniziale del bilancio di popolazione

Per $i = 1$ si ha:

$$\frac{df_k}{dt} = -\frac{v_j f_k}{\Delta z} - \frac{G_j f_k - G_{j-1} f_{k-m}}{\Delta L}, \quad (3.8)$$

mentre per $j = 1$ si ha:

$$\frac{df_k}{dt} = -\frac{v_1(f_k - f_{k-1})}{\Delta z} - \frac{G_1 f_k - Jn}{\Delta L}. \quad (3.9)$$

Dalla figura 1.2 si può notare che si sono m valori di k ($1 < k < m$) per cui $j = 1$ e n valori per cui $i = 1$.

Se $k = 1$ ($i = j = 1$) l'equazione (3.7) diventa:

$$\frac{df_i}{dt} = -\frac{v_1(f_1)}{\Delta z} - \frac{G_1 f_1 - Jn}{\Delta L}. \quad (3.10)$$

La condizione iniziale è imposta a partire dalla densità di numero e dalla dimensione delle particelle presenti al tempo $t = 0$.

Effettuando una discretizzazione con $n = 40$ e $m = 40$, come condizione iniziale si sceglie:

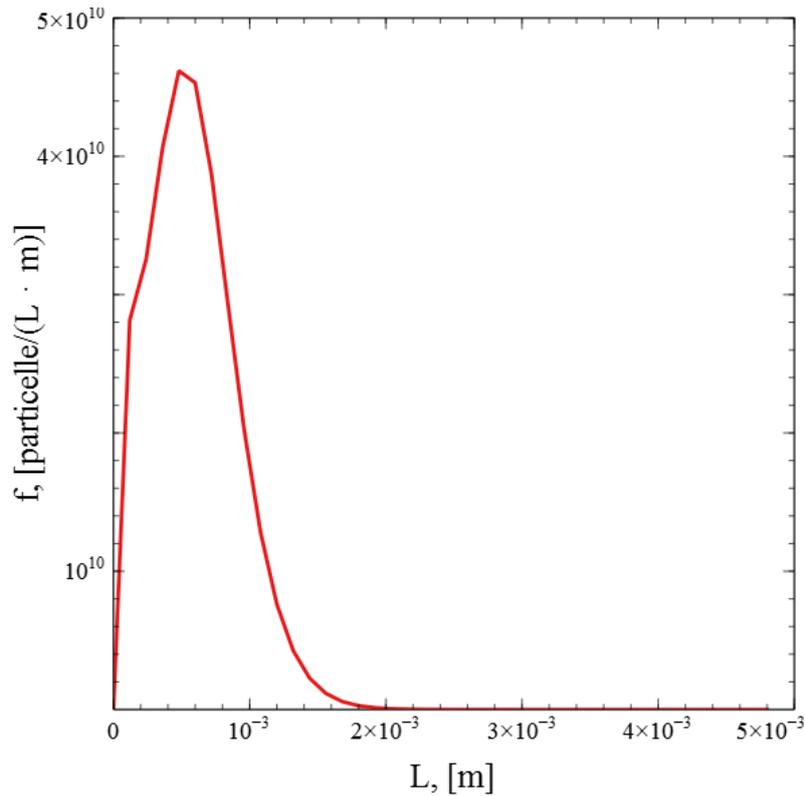
$$f(z, L, t)|_{t=0} = 2.64 \cdot 10^{11} \text{particelle}/(\text{m}^3 \cdot \text{m}). \quad (3.11)$$

per le particelle aventi diametro $L = 2 \mu\text{m}$, come si vede nella figura 3.15.

Si sceglie:

$$L_{min} = 10^{-8} \text{ m}; \quad L_{max} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}; \quad (3.12)$$

Il passo della discretizzazione deriva da:


 Figura 3.16: Funzione densità di numero a $t = 0.42$ s e $z = 0.1$ m

$$\Delta L = \frac{L_{max} - L_{min}}{n} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m.} \quad (3.13)$$

Per risolvere il bilancio di popolazione viene utilizzata la funzione ODE15s, su un tempo che va da zero a otto secondi. Si ottiene una matrice costituita da numero di colonne pari al numero delle equazioni che costituiscono il sistema da risolvere, e da un numero di righe variabili. Su ogni colonna si ha la variazione nel tempo del valore della funzione f_k . Il tempo corrispondente lo si vede in da un altro vettore, ottenuto dallo stesso programma.

La concentrazione delle particelle al tempo iniziale è ottenibile dall'equazione (1.14) e in questo caso corrisponde all'area del triangolo individuato nella figura 3.15, poiché presenti solamente particelle aventi $L = 2 \mu\text{m}$. La concentrazione è la stessa in tutta la bottiglia ed è pari a:

$$n = \int_0^{L_{max}} f(L) dL = \frac{f(L)|_{t=0} \cdot \Delta L}{2} = 1.32 \cdot 10^7 \text{ particelle/m}^3. \quad (3.14)$$

Dal bilancio di popolazione si ottiene la funzione densità di numero $f(L, z, t)$. Impo-
nendo un tempo t e una posizione z , l'andamento è simile a quello della figura 3.16.

In questo caso per calcolare la concentrazione è necessario risolvere l'integrale (1.14): viene risolto numericamente utilizzando il metodo dei trapezi.

Si ha quindi:

$$n(z, t) = \int_{L_{min}}^{L_{max}} f(L, z, t) dL = \sum_{j=1}^n (f(L_j) + f(L_{j-1})) \frac{\Delta L}{2}; \quad (3.15)$$

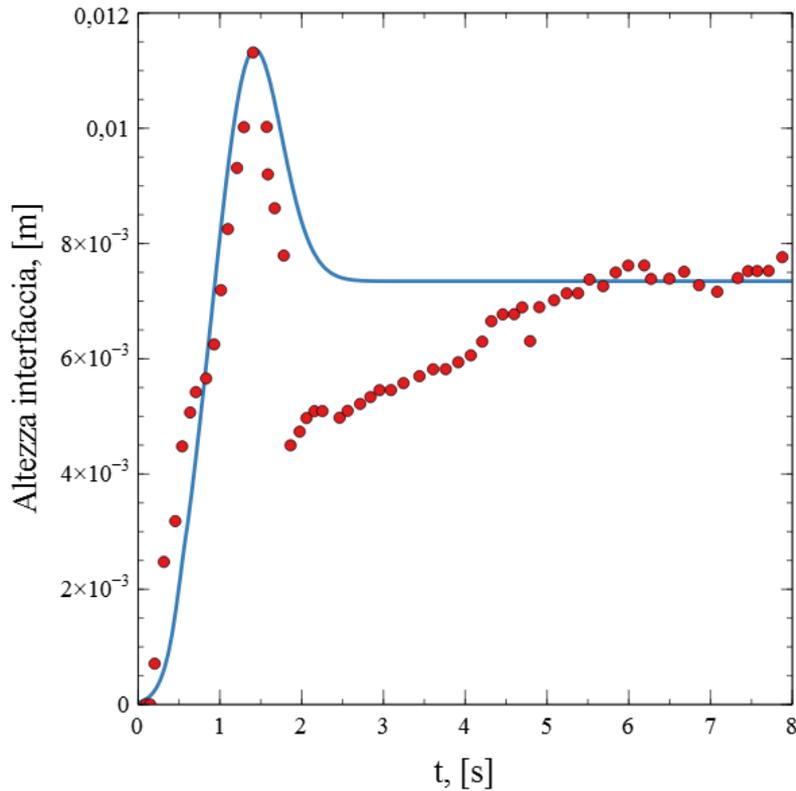


Figura 3.17: Innalzamento del livello di liquido confrontato con i dati sperimentali.

In questo caso non si può più affermare che la concentrazione in numero sia la stessa in ogni punto della bottiglia poiché la funzione $f(L, z, t)$ ottenuta dal bilancio varia con l'altezza z .

La risoluzione del bilancio di popolazione è essenziale per calcolare il volume di gas che si genera all'interno della fase liquida. Con l'equazione (1.16) è possibile calcolare il rapporto tra il volume di gas e quello di liquido ad ogni altezza z_i . Utilizzando anche in questo caso il metodo dei trapezi si ha:

$$\phi(z, t) = \int_{L_{min}}^{L_{max}} f(L, z, t) \frac{\pi L^3}{6} dL = \sum_{j=1}^n \left(f(L_j) \frac{\pi L_j^3}{6} + f(L_j) \frac{\pi L_{j-1}^3}{6} \right) \frac{\Delta L}{2}; \quad (3.16)$$

Per calcolare il volume totale della fase dispersa, utilizzando ancora il metodo dei trapezi, viene risolto l'integrale (1.17).

Si ha:

$$V_{gas}(t)/S = \int_0^{z_{max}} \phi(z, t) dz = \sum_{i=1}^m \left(\phi(i) + \phi(i-1) \right) \frac{\Delta z}{2}; \quad (3.17)$$

Calcolando il volume totale ad ogni tempo t è possibile ricavare l'andamento dell'interfaccia della fase liquida in funzione del tempo. Come spiegato nella sezione (1.1.1) la quantità V_{gas}/S corrisponde alla variazione del livello di liquido.

Si può osservare il confronto tra i dati sperimentali e i risultati ottenuti dal codice Matlab nella figura (3.17).

L'andamento dell'altezza dell'interfaccia è confrontato con i dati sperimentali a disposizione. Il primo tratto è caratterizzato dalla presenza delle bolle inserite nella condizione

iniziale, e al tempo $t = 1.43$ s si ha la variazione massima del livello dell'interfaccia del liquido. Dopo il massimo si ha un abbassamento improvviso del livello a causa della fuoriuscita dal sistema di tutte le particelle fluide presenti dal tempo iniziale. La curva nell'intervallo di tempo $2 < t < 5$ s non viene descritta molto bene poichè non è stato possibile caratterizzare completamente la nucleazione all'interno del sistema, a causa della compresenza dei vari tipi di nucleazione.

Il bilancio di popolazione è risolto utilizzando il codice Matlab *bilpopolazione* presente in appendice. Tramite il codice *distribuzionedim* è possibile leggere i risultati che si ottengono dal programma precedente. Il volume totale di gas in funzione del tempo è calcolato utilizzando il codice *volumegas*. La spiegazione all'utilizzo di questi codici è presente in appendice.

Nelle figure 3.18, 3.19 e 3.20 si vede come la funzione densità di numero $f(L, z, t)$ varia con l'altezza z e col tempo t . Si può notare che al tempo $t = 0.4$ s la funzione varia molto poco al variare dell'altezza. Questo dipende dalla distribuzione iniziale di particelle fluide espressa nell'equazione (3.11); al tempo $t = 0$ si ha una distribuzione unidimensionale di particelle lungo tutta l'altezza della bottiglia e al tempo $t = 0.4$ l'effetto della nucleazione è ancora trascurabile. Nelle figure 3.19 e 3.20 si può notare invece come il massimo locale della funzione si sposti verso destra all'aumentare dell'altezza, per cui ad altezze maggiore è più probabile trovare bolle più grandi. Il massimo che si osserva a $L = 1.2 \cdot 10^{-4}$ m è dovuto alla discretizzazione effettuata. Il primo punto del vettore che descrive la coordinata L corrisponde alla dimensione dei nuclei, mentre il secondo a $L = 1.2 \cdot 10^{-4}$ m (avendo diviso in 40 intervalli la coordinata L). Il massimo si ottiene a causa di tutte le particelle fluide con dimensione maggiore di quella del nucleo ma che ancora non hanno superato la dimensione $L = 1.2 \cdot 10^{-4}$ m. Aumentando il numero di intervalli si ottiene una funzione più precisa ma i tempi necessari per effettuare la simulazione si allungano di molto.

Si esprime il diametro medio come:

$$\langle L \rangle = \frac{\int_0^{L_{max}} f(L) \cdot L^3 dL}{\int_0^{L_{max}} f(L) \cdot L^2 dL}. \quad (3.18)$$

Nella figura 3.21 è possibile osservare come questa quantità vari in funzione dell'altezza, per diversi tempi t . Si può vedere che per $t = 0.4$ s il diametro medio non vari più dopo $z \simeq 0.05$ m poichè, essendo la nucleazione ancora trascurabile, tutte le particelle presenti al tempo $t = 0$ sono cresciute della stessa quantità. Per tempi maggiori invece si vede come il diametro medio aumenti in funzione dell'altezza.

Nella figura 3.22 si vede come la frazione di gas ϕ , definita dall'equazione (3.16), vari lungo l'altezza e in funzione del tempo. La frazione di gas aumenta all'aumentare dell'altezza.

Il volume totale della fase dispersa è proporzionale all'area sottesa alla curva. Come si è visto nella figura 3.17, si ha un aumento di volume fino ad un tempo $t \simeq 1.5$ s, successivamente questo valore decresce fino a portarsi allo stazionario.

Dalle immagini 3.23 è possibile notare come effettivamente ci sia un aumento di volume della fase dispersa fino a $t \simeq 1.5$ s e come successivamente questo valore diminuisca.

Nelle figure 3.23(a) e 3.23(b) si nota un aumento del diametro medio e della frazione di gas all'aumentare dell'altezza; questo probabilmente è dovuto alla presenza delle bolle di dimensione maggiore create a seguito del processo di riempimento (*entrainment*) e non considerate nella condizione iniziale; secondo i grafici 3.21 e 3.22 per $t = 0.4$ s il diametro medio e la frazione di gas non dovrebbero variare più dopo $t \simeq 0.05$ m.

Dalle figure 3.23(c) e 3.23(d) è possibile notare come la fase dispersa è molto più sviluppata nella parte superiore del liquido, come si osserva anche nella figura 3.22 per $t = 1.3$ s. Nella figura 3.23(c) si osserva inoltre come il diametro aumenti con l'altezza; nella figura 3.23(d), a causa del gran numero di bolle, non è possibile notarlo.

Nelle figure 3.23(e) e 3.23(f) si osserva abbastanza bene come il diametro medio e la frazione di gas aumentino all'aumentare dell'altezza, come si vede nei grafici 3.21 e 3.22 per $t = 5.34$ s.

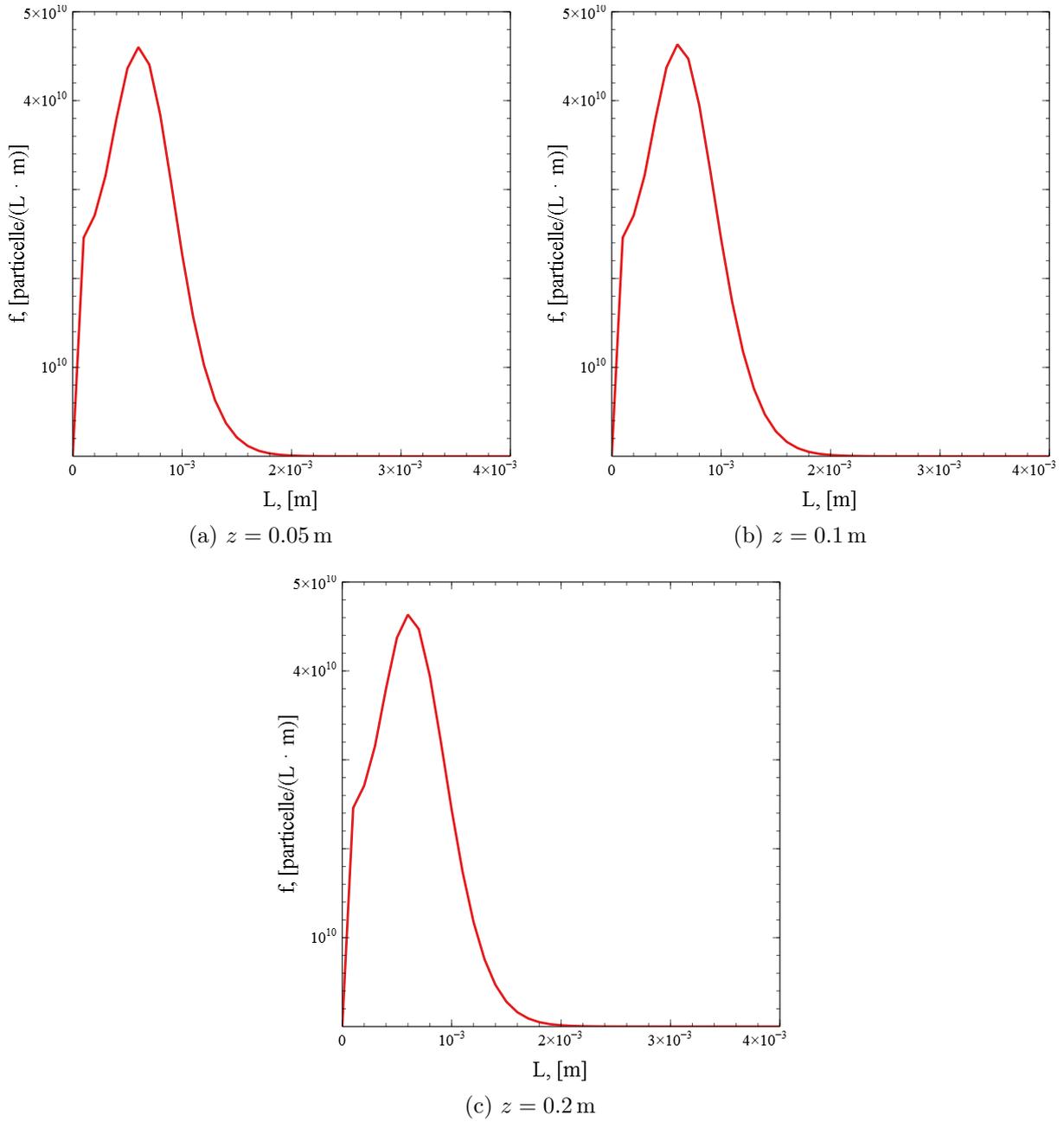
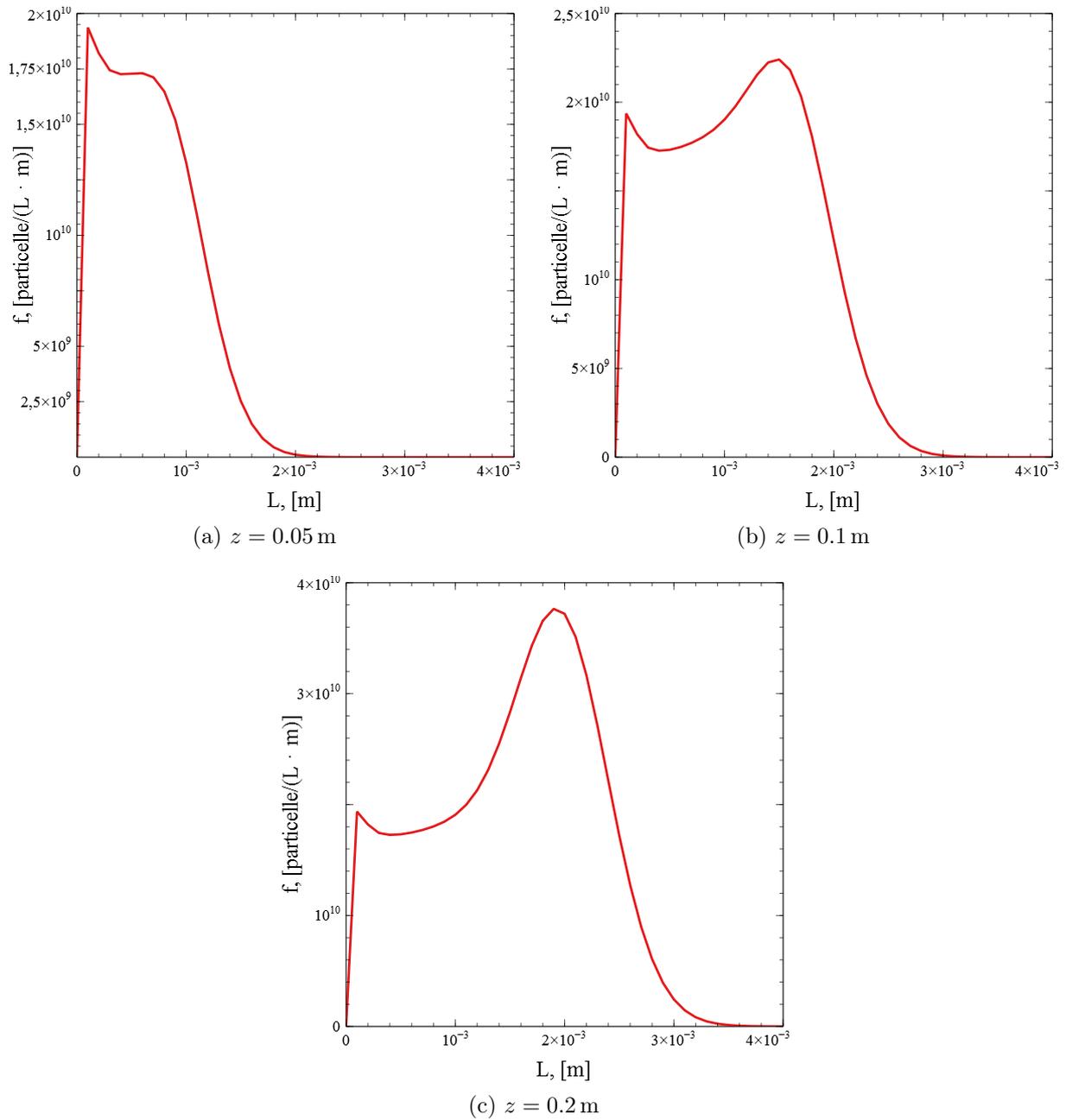


Figura 3.18: Funzione densità di numero a $t = 0.4$ s per differenti altezze

Figura 3.19: Funzione densità di numero a $t = 1.3$ s per differenti altezze

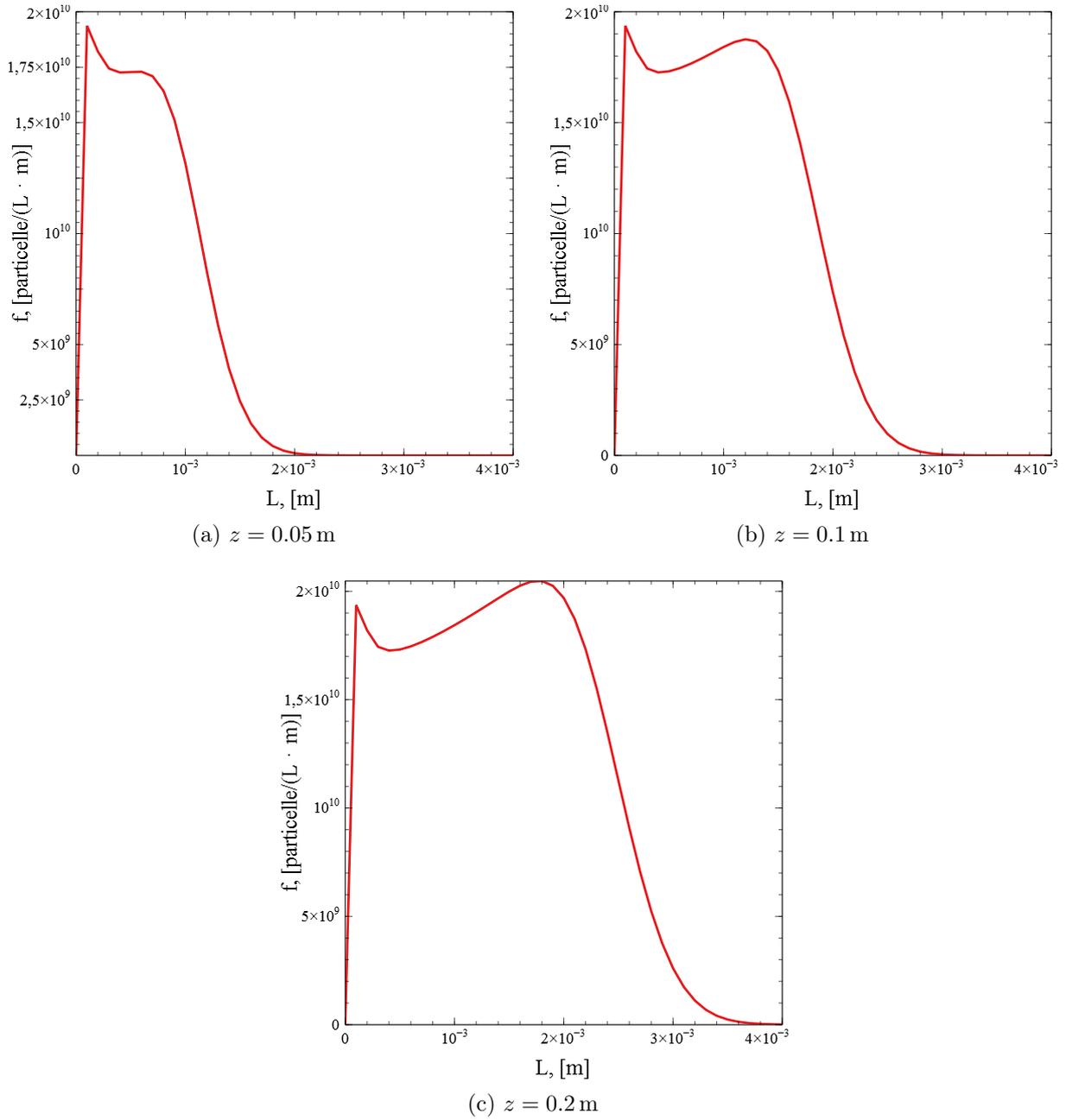
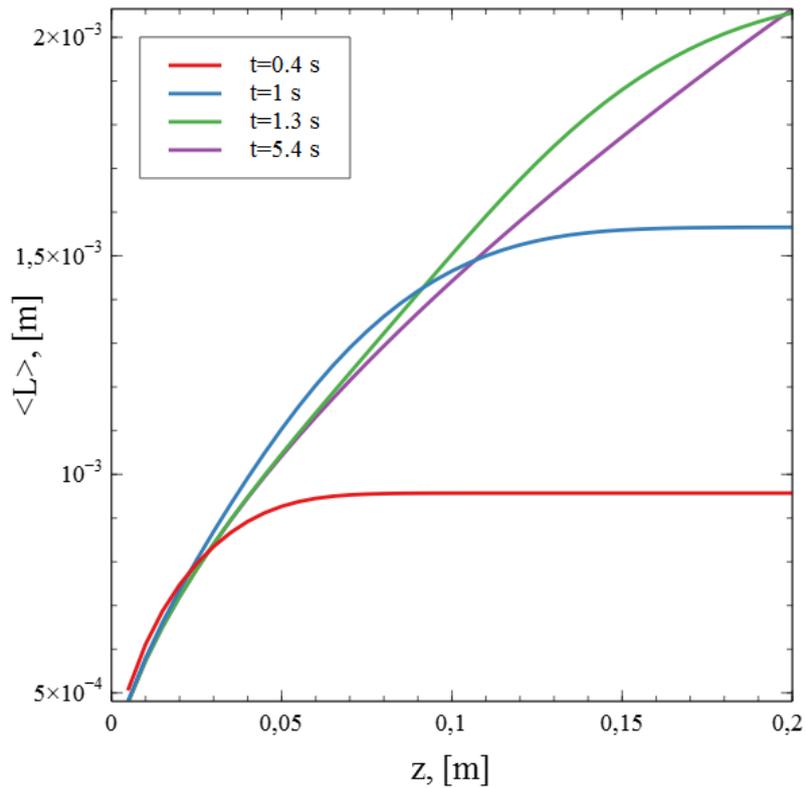
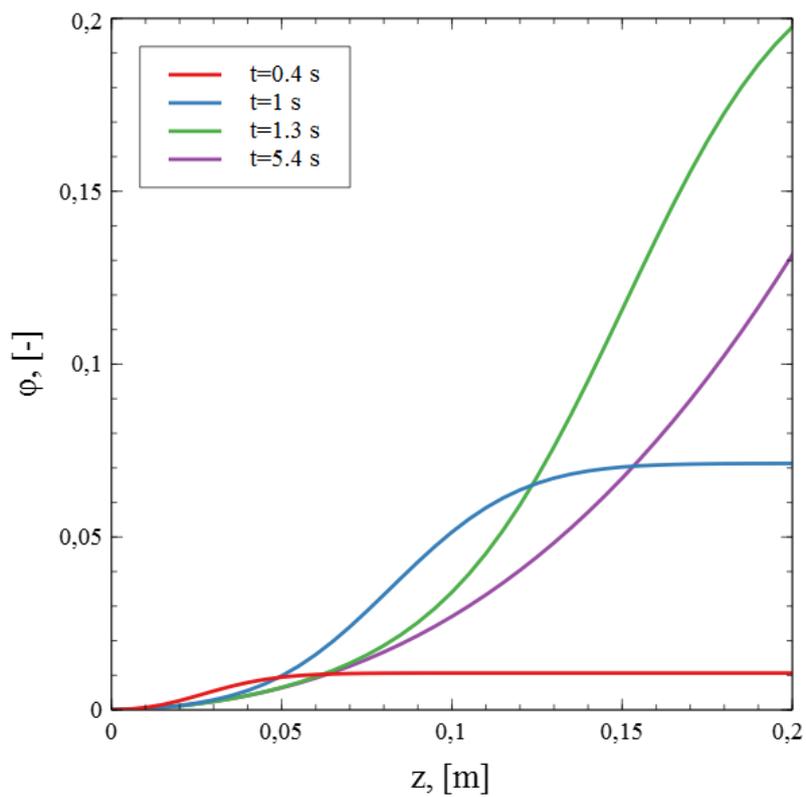
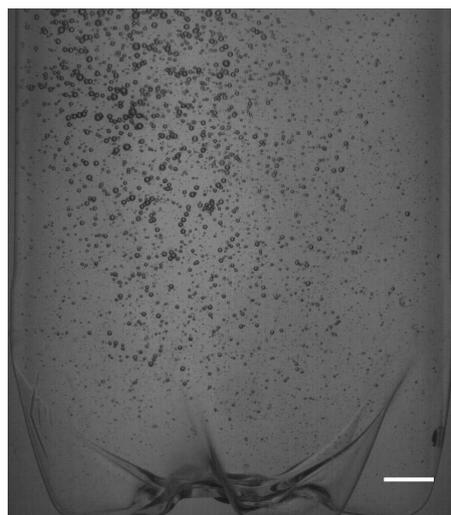
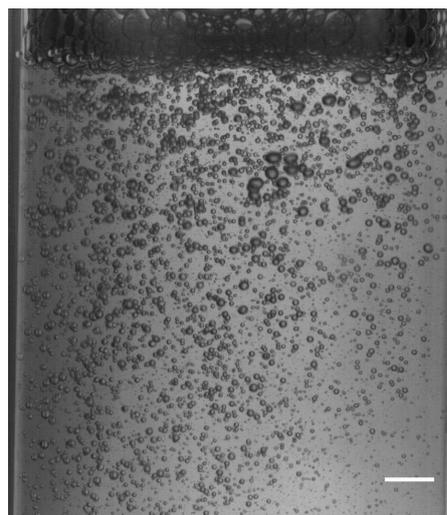


Figura 3.20: Funzione densità di numero a $t = 5.4$ s per differenti altezze

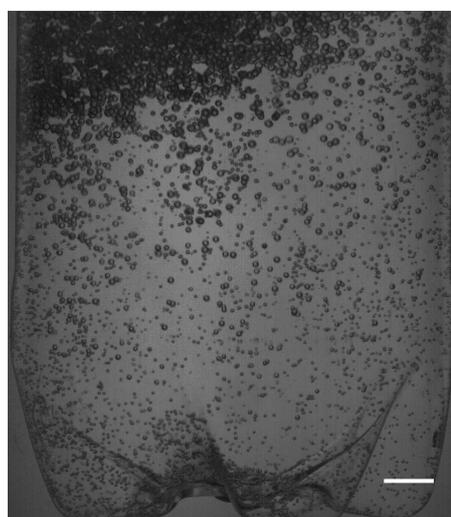
Figura 3.21: Diametro medio $\langle L \rangle$ in funzione dell'altezza z , a diversi tempi.Figura 3.22: Frazione di gas ϕ in funzione dell'altezza z , a diversi tempi.



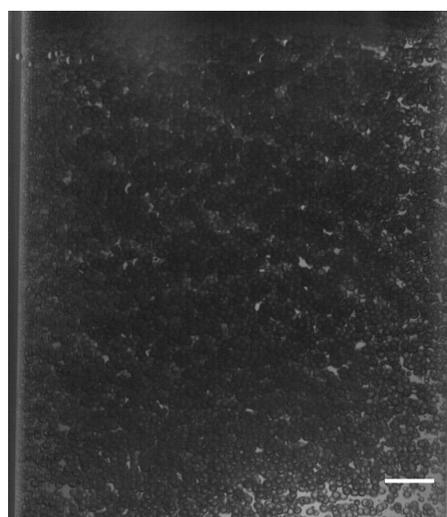
(a) $t = 0.37$ s, metà inferiore della bottiglia



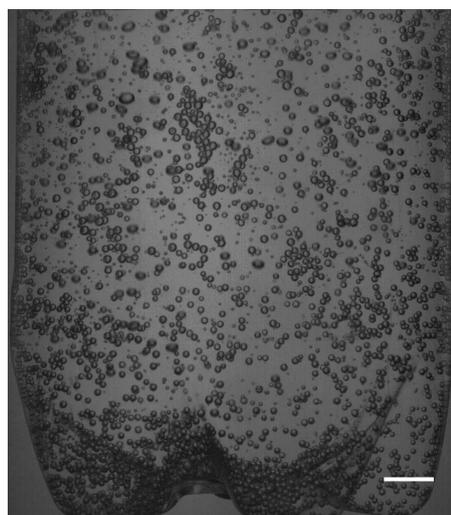
(b) $t = 0.37$ s, metà superiore della bottiglia



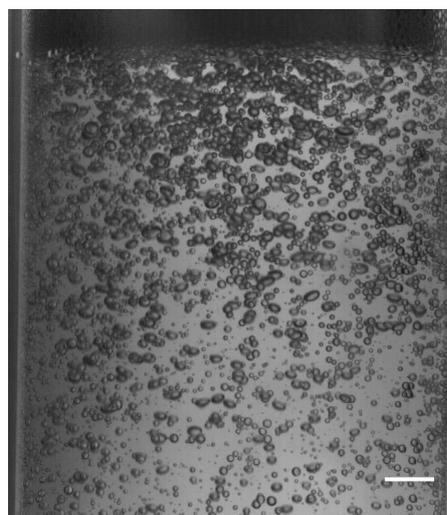
(c) $t = 1.28$ s, metà inferiore della bottiglia



(d) $t = 1.28$ s, metà superiore della bottiglia



(e) $t = 5.34$ s, metà inferiore della bottiglia



(f) $t = 5.34$ s, metà superiore della bottiglia

Figura 3.23: Fotografie del sistema in esame a diversi tempi [12]

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro era l'individuazione dei meccanismi chimico-fisici alla base dello sviluppo della fase dispersa, costituita da particelle fluide di anidride carbonica, all'interno di una fase continua durante la depressurizzazione che conclude il processo di imbottigliamento di una bevanda gassata. La caratterizzazione di questi meccanismi era necessaria per la formulazione di un modello di base, che a partire dalle condizioni iniziali, avrebbe permesso una descrizione quantitativa dell'intero processo, attraverso la risoluzione di un bilancio di popolazione.

Per la formulazione del bilancio è stata necessaria l'individuazione di tre cinetiche di processo.

La caratterizzazione della velocità di risalita delle particelle fluide è stata effettuata utilizzando solamente la letteratura a disposizione, tramite l'utilizzo di soluzioni analitiche o empiriche.

L'utilizzo di dati sperimentali è stato invece necessario per individuare il corretto meccanismo della velocità di accrescimento. Sono stati individuati due meccanismi possibili: espansione isoterma o adiabatica. La prima ha dato però risultati più precisi di quella adiabatica. Per cercare di ottenere una precisione ancora maggiore è stata successivamente utilizzata anche l'equazione di Rayleigh-Plesset con la quale è ricavata analiticamente la pressione all'interno della particella fluida. Nel processo di decompressione, ultimo step della fase di riempimento, si ha una brusca variazione di pressione in un intervallo di tempo molto ristretto; ciò non permette di ottenere un'espressione della pressione molto precisa in quanto non si ottiene una funzione continua della derivata temporale della pressione. Modificando leggermente l'andamento della pressione (figura 3.5) è possibile ottenere risultati sufficientemente precisi utilizzando l'equazione dell'espansione isoterma. Non è possibile fare ciò quando viene utilizzata l'equazione di Rayleigh-Plesset poiché in questo caso, modificando l'andamento della pressione, si ottengono risultati con un numero molto elevato di oscillazioni. Utilizzando quindi l'espressione della pressione avente derivata non continua (figura 3.1) si ottengono risultati poco accurati nella fase iniziale del processo.

Per l'ottenimento dei risultati è stata necessaria la creazione dei codici Matlab presenti in appendice.

Non è stato possibile caratterizzare la velocità di nucleazione, poiché non c'erano sufficienti dati sperimentali a disposizione. In primo luogo è stata ipotizzata una nucleazione classica, che però non ha garantito un'accuratezza sufficiente nei risultati ottenuti. Molto probabilmente dipende dalla compresenza dei vari tipi di nucleazione, che sarà necessario descrivere meglio per ottenere accuratezze maggiori.

Si è scelto quindi di utilizzare un valore costante che garantisca almeno l'ordine di grandezza di questo meccanismo e che riesca a descrivere lo stazionario che si raggiunge nella fase finale dello sviluppo della fase dispersa.

Quantificare lo sviluppo della fase dispersa è stato necessario per verificare l'innalzamento del livello di liquido all'interno della bottiglia. Per fare ciò è stato necessario risolvere il bilancio di popolazione, utilizzando le tre cinetiche di processo e i codici Matlab presenti in appendice. I risultati ottenuti sono stati poi confrontati con i dati sperimentali a disposizione.

La risoluzione del bilancio di popolazione permette di verificare il tempo a cui si ha il massimo innalzamento del liquido e da cosa è determinato; dipende infatti dal numero di particelle fluide (e dalla loro dimensione) presenti nel sistema generate a seguito del riempimento della fase liquida.

Questi risultati possono essere utilizzati come punto di partenza per la caratterizzazione del processo di formazione della schiuma, essenziale per ottimizzare il riempimento delle bevande gassate.

Il codice Matlab utilizzato

In questa appendice sono presentati i codici creati per la caratterizzazione del processo. In particolare sono presentati i tre codici creati per descrivere i tre casi considerati della velocità di accrescimento (e quelli per ottenere l'andamento della pressione all'interno della particella, partendo dalla velocità di accrescimento), il codice necessario alla risoluzione del bilancio di popolazione e i codici necessari alla corretta lettura dei dati ottenuti da quest'ultimo.

Velocità di accrescimento

Espansione isoterma

Il seguente codice è utilizzato per caratterizzare l'accrescimento di una particella fluida considerata isoterma. Come dati di input sono utilizzati i valori della tabella 3.1 e l'andamento della pressione presente in figura 3.5. Questo codice è chiamato con il comando ODE45 e bisogna quindi inserire la condizione iniziale (cioè il diametro iniziale della particella) e i tempi iniziale e finale. Ad esempio, nella *command window* si può utilizzare il seguente comando:

```
[t,L]=ode45('f_accrescimentoisot', [0,0.4], 1/1000);
```

In output si vede come il diametro varia in funzione del tempo.

Con questo programma viene risolta l'equazione differenziale (2.62), presente nell'ultima riga del codice. La dimensione varia con il tempo e, a partire dal diametro iniziale, ad ogni dimensione successiva viene calcolata la velocità di risalita e il coefficiente di mass transfer, necessari per la corretta caratterizzazione della velocità di accrescimento. La formulazione della velocità di risalita varia a seconda della dimensione particella. In particolare sono utilizzate le equazioni (2.21), (2.22), (2.23). Nel range $0.1 < Re < 10$ viene risolta un'equazione di secondo grado, la cui soluzione positiva corrisponde alla velocità di risalita. Per il coefficiente di mass transfer sono utilizzate le equazioni (2.53) e (2.54), a seconda del numero di Reynolds della particella.

```
function G= accrescimentoisot(t, L)
T=290.65; %Temperatura, K
R=0.082; %Costante dei gas perfetti, L*atm/(mol*K)
P0=5.63; %Pressione iniziale, bar
KH=0.04; %Costante di Henry a T=290.65, mol/(L*atm)
D=2.128*10^-9; %Diffusività CO2 in acqua, m^2/s
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s

if t<0.1 %Andamento pressione,bar e sua derivata,bar/s
dP=19.844*t-11.476;
P=-6.4*t+3.13;
```

```

elseif t>=0.1 & t<0.6
dP=19.844*t-11.476;
P=10.128*t^3 - 6.4152*t^2 -2.7295*t + 2.8071;
elseif t>=0.6 & t<1
P=1.01325;
dP=0;
elseif t>=1 & t<3.39
dP=-2*0.0725*t+0.4511;
P=-0.0725*t^2+0.4511*t+0.6511;
elseif t>=3.39 & t<=4
P=1.36;
dP=0;
elseif t>4 & t<4.6
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=0.6422*t^2-6.0465*t+15.247;
elseif t>4.6 & t<4.68
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=1.01325;
else
dP=0;
P=1.01325;
end

rho=(P*10^5)*(44.01/1000)/(8.314*T);
%Densità di CO2 in funzione della pressione kg/m^3

if L<=5.67*10^-5 %Velocità terminale particella fluida, m/s
v=9.81*(L^2)*(rhoL-rho)/mu/18; %Regime di Stokes
elseif L>5.67*10^-5 & L<=2.23*10^-4 %0.1<Re<10
p=[1 12*mu/(rhoL*L) -2*L*9.81*(rhoL-rho)/(3*rhoL)];
q=roots(p);
if q(1)>0
v=q(1);
else
v=q(2);
end
else %Re>10, approssimazione dal grafico 2.5
v=9*10^10*L^5-10^9*L^4+10^7*L^3-59695*L^2+168.53*L-0.0147;
end

Re=v*L*rhoL/mu; %Numero di Reynolds
Sc=mu/D/rhoL; %Numero di Schmdt

if Re>0.3 %Coefficiente mass transfer per particelle rigide, m/s
kmt=(2+0.95*(Re^0.5)*(Sc^(1/3)))*D/L;
else
kmt=(4+1.21*(Re^(2/3))*(Sc^(2/3)))^(0.5)*D/L;
end

G=2*kmt*KH*(P0-P)*R*T/P-(L*dP)/(3*P); %Velocità di accrescimento, m/s
end

```

Il codice *Pacrisot* è utilizzato per calcolare l'andamento della pressione a partire dal valore iniziale. Si noti che in questo caso come input è necessario inserire la variazione del diametro in funzione del tempo (e la sua derivata) e non più la pressione, approssimandoli dai dati sperimentali. Il resto del codice non varia da quello precedente. Viene chiamato con il comando ODE45, ma come condizione iniziale bisogna inserire il valore della pressione al tempo $t = 0$ s.

```

function dP= Pacrisot(t, P)
T=290.65; %Temperatura, K
R=0.082; %Costante dei gas perfetti, L*atm/(mol*K)

```

```

P0=5.63; %Pressione iniziale, bar
KH=0.04; %Costante di Henry a T=290.65, mol/(L*atm)
D=2.128*10^-9; %Diffusività CO2 in acqua, m^2/s
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s
rho=(P*10^5)*(44.01/1000)/(8.314*T); %kg/m^3

%Andamento del diametro e della sua derivata per L0=0.6mm
L=0.0012*t^2+0.001*t+0.0006;
dL=2*0.0012*t+0.001;

if L<=5.67*10^-5 %Velocità terminale particella fluida, m/s
v=9.81*(L^2)*(rhoL-rho)/mu/18; %Regime di Stokes
elseif L>5.67*10^-5 & L<=2.23*10^-4 %0.1<Re<10
p=[1 12*mu/(rhoL*L) -2*L*9.81*(rhoL-rho)/(3*rhoL)];
q=roots(p);
if q(1)>0
v=q(1);
else
v=q(2);
end
else %Re>10, approssimazione dal grafico 2.5
v=9*10^-10*L^5-10^-9*L^4+10^-7*L^3-59695*L^2+168.53*L-0.0147;
end

Re=v*L*rhoL/mu; %Numero di Reynolds
Sc=mu/D/rhoL; %Numero di Schmidt

if Re>0.3 %Coefficiente mass transfer per particelle rigide, m/s
kmt=(2+0.95*(Re^0.5)*(Sc^(1/3)))*D/L;
else
kmt=(4+1.21*(Re^(2/3))*(Sc^(2/3)))^(0.5)*D/L;
end

dP=6*kmt*KH*(P0-P)*R*T/L-3*P/L*dL;
end

```

Espansione adiabatica

L'utilizzo del seguente codice è del tutto analogo a quello utilizzato per determinare la velocità di accrescimento per una particella isoterma. L'unica differenza è nell'espressione della velocità di accrescimento, questa volta espressa dall'equazione (2.65). Si noti che quest'equazione è funzione della costante dell'adiabatica espressa nell'equazione (2.63). Dipende dal diametro iniziale, quindi è necessario modificarla di volta in volta. Ad esempio nel codice si ha la costante per $L_0 = 10^{-3}$ m.

```

function G= accrescimentoadiab(t, L)
T=290.65; %Temperatura, K
R=0.082; %Costante dei gas perfetti, L*atm/(mol*K)
P0=5.63; %Pressione iniziale, bar
KH=0.04; %Costante di Henry a T=290.65, mol/(L*atm)
D=2.128*10^-9; %Diffusività CO2 in acqua, m^2/s
%K*m^0.9, modificare L0 a seconda del diametro iniziale
c=T*(pi/6*(1/1000)^3)^0.3;
Y=1.3; %coefficiente di dilatazione adiabatica CO2
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s

if t<0.1 %Andamento pressione,bar e sua derivata,bar/s
dP=19.844*t-11.476;
P=-6.4*t+3.13;

```

```

elseif t>=0.1 & t<0.6
dP=19.844*t-11.476;
P=10.128*t^3 - 6.4152*t^2 -2.7295*t + 2.8071;
elseif t>=0.6 & t<1
P=1.01325;
dP=0;
elseif t>=1 & t<3.39
dP=-2*0.0725*t+0.4511;
P=-0.0725*t^2+0.4511*t+0.6511;
elseif t>=3.39 & t<=4
P=1.36;
dP=0;
elseif t>4 & t<4.6
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=0.6422*t^2-6.0465*t+15.247;
elseif t>4.6 & t<4.68
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=1.01325;
else
dP=0;
P=1.01325;
end

rho=(P*10^5)*(44.01/1000)*((pi/6*L^3)^0.3)/(8.314*c);
%Densità in funzione della pressione, kg/m^3

if L<=5.67*10^-5 %Velocità terminale particella fluida, m/s
v=9.81*(L^2)*(rhoL-rho)/mu/18; %Regime di Stokes
elseif L>5.674*10^-5 & L<=2.23*10^-4 %0.1<Re<10
p=[1 12*mu/(rhoL*L) -2*L*9.81*(rhoL-rho)/(3*rhoL)];
q=roots(p);
if q(1)>0
v=q(1);
else
v=q(2);
end
else %Re>10, approssimazione dal grafico 2.5
v=9*10^10*L^5-10^9*L^4+10^7*L^3-59695*L^2+168.53*L-0.0147;
end

Re=v*L*rhoL/mu; %Numero di Reynolds
Sc=mu/D/rhoL; %Numero di Schimdt

if Re>0.3 %Coefficiente mass transfer per particelle rigide, m/s
kmt=(2+0.95*(Re^0.5)*(Sc^(1/3)))*D/L;
else
kmt=(4+1.21*(Re^(2/3))*(Sc^(2/3)))^(0.5)*D/L;
end

G=[pi/(pi/6)^Y]*(1/(3*Y))*[L^(3*(1-Y))]*[(P0-P)/P]*KH*c*R*kmt-(L*dP)/(3*Y*P);
%Velocità di accrescimento, m/s
end

```

Questo codice è utilizzato per calcolare l'andamento della pressione dall'equazione (3.4). Anche in questo caso è necessario modificare il valore della costante dell'adiabatica a seconda del diametro iniziale. L'utilizzo è analogo a quello del codice *Paccrisot*; bisogna modificare l'andamento del diametro della particella a seconda dei dati sperimentali. Nel codice è presente l'andamento e la costante della particella avente $L_0 = 0.6$ mm Viene chiamato con il comando ODE45 e come condizione iniziale bisogna inserire il valore della pressione al tempo $t = 0$ s.

```
function dP= Paccradiab(t, P)
```

```

T=290.65; %Temperatura, K
R=0.082; %Costante dei gas perfetti, L*atm/(mol*K)
P0=5.63; %Pressione iniziale, bar
KH=0.04; %Costante di Henry a T=290.65, mol/(L*atm)
D=2.128*10^-9; %Diffusività CO2 in acqua, m^2/s
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s
rho=(P*10^5)*(44.01/1000)/(8.314*T); %kg/m^3
Y=1.3; %coefficiente di dilatazione adiabatica CO2

%Andamento del diametro e della sua derivata per L0=0.6mm
L=0.0012*t^2+0.001*t+0.0006;
dL=2*0.0012*t+0.001;

%costante dell'adiabatica, da modificare a seconda di diametro iniziale
c=T*(pi/6*(0.6/1000)^3)^0.3;

if L<=5.67*10^-5 %Velocità terminale particella fluida, m/s
v=9.81*(L^2)*(rhoL-rho)/mu/18; %Regime di Stokes
elseif L>5.67*10^-5 & L<=2.23*10^-4 %0.1<Re<10
p=[1 12*mu/(rhoL*L) -2*L*9.81*(rhoL-rho)/(3*rhoL)];
q=roots(p);
if q(1)>0
v=q(1);
else
v=q(2);
end
else %Re>10, approssimazione dal grafico 2.5
v=9*10^-10*L^5-10^-9*L^4+10^-7*L^3-59695*L^2+168.53*L-0.0147;
end

Re=v*L*rhoL/mu; %Numero di Reynolds
Sc=mu/D/rhoL; %Numero di Schmdt

if Re>0.3 %Coefficiente mass transfer per particelle rigide, m/s
kmt=(2+0.95*(Re^0.5)*(Sc^(1/3)))*D/L;
else
kmt=(4+1.21*(Re^(2/3))*(Sc^(2/3)))^(0.5)*D/L;
end

dP=pi*c*R/[(pi/6)^Y]*kmt*[L^(2-3*Y)]*KH*(P0-P)-(3*Y*P/L)*dL;
end

```

Equazione di Rayleigh-Plesset

L'equazione di Rayleigh-Plesset, (2.66), è risolta contemporaneamente all'equazione (3.3). Il sistema complessivo da risolvere è costituito però da tre equazioni. La prima equazione del sistema

$$fn(1)=y(2);$$

è necessaria per risolvere un'equazione differenziale di secondo grado in Matlab, e corrisponde all'equazione $dR/dt = S$. In questo modo è possibile inserire all'interno dell'equazione di Rayleigh-Plesset (seconda equazione del sistema) la variabile S per poter così risolvere un'equazione differenziale di primo ordine. Anche in questo caso la funzione è chiamata con il comando ODE45.

$$[t,L]=ode45('f_accrescimentoRP', [0,0.4], y);$$

Come condizione iniziale non viene più inserita la dimensione iniziale della particella ma il vettore y, costituito da tre termini che corrispondono a:

- $R|_{t=0}$;
- $dR/dt|_{t=0}$;
- $P_B|_{t=0}$.

Si noti che l'equazione di Rayleigh-Plesset è scritta in funzione del raggio e non più del diametro. La pressione è convertita in Pascal per essere coerente con gli altri termini dell'equazione (2.66). Velocità di risalita e coefficienti di mass transfer sono trovati come nei casi precedenti, il tutto è però espresso in funzione del raggio $y(1)$.

Dalla risoluzione si ottiene l'andamento del raggio e della pressione interna alla bolla in funzione del tempo. In questo caso è stata utilizzata la pressione identificata nella figura 3.1, poiché utilizzando i dati della figura 3.5 si ottiene un numero molto elevato di oscillazioni.

```
function fn = accrescimentoRP(t, y)
rhoL=1000; %kg/m3
visc=10^(-6); %m2/s
R=8.314*1000; %L*Pa/K/mol
T=290.65; %K
KH=0.04/10^5; %mol/L/Pa
D=2.128*10^-9; %m^2/s
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s
fn=zeros(3,1);

if t<0.1 %Andamento pressione,bar e sua derivata,bar/s
dP=-31.351;
P=-31.351*t+5.6354;
elseif t>=0.1 & t<0.6
dP=3*7.1425*t^2-2*3.241*t-3.7401;
P=7.1425*t^3-3.241*t^2-3.7401*t+2.8999;
elseif t>=0.6 & t<1
P=1.01325;
dP=0;
elseif t>=1 & t<3.39
dP=-2*0.0725*t+0.4511;
P=-0.0725*t^2+0.4511*t+0.6511;
elseif t>=3.39 & t<=4
P=1.36;
dP=0;
elseif t>4 & t<4.6
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=0.6422*t^2-6.0465*t+15.247;
elseif t>4.6 & t<4.68
dP=2*0.6422*t-6.0465;
P=1.01325;
else
dP=0;
P=1.01325;
end

PG0=5.6354*10^5; %Pa
P=P*10^5;
dP=dP*10^5;
rho=(P)*(44.01/1000)/(8.314*T);

if 2*y(1)<=5.67*10^-5 %Velocità terminale particella fluida, m/s
v=9.81*(2*y(1)^2)*(rhoL-rho)/mu/18; %Regime di Stokes
elseif 2*y(1)>5.67*10^-5 & 2*y(1)<=2.23*10^-4 %0.1<Re<10
p=[1 12*mu/(rhoL*2*y(1)) -2*(2*y(1))*9.81*(rhoL-rho)/(3*rhoL)];
```

```

q=roots(p);
if q(1)>0
v=q(1);
else
v=q(2);
end
else %Re>10, approssimazione dal grafico 2.5
v=9*10^10*(2*y(1))^5-10^9*(2*y(1))^4+10^7*(2*y(1))^3
-59695*(2*y(1))^2+168.53*(2*y(1))-0.0147; %m/s
end

Re=v*2*y(1)*rhoL/mu; %[-]
Sc=mu/D/rhoL; %[-]

if Re>0.3
kmt=(2+0.95*(Re^0.5)*(Sc^(1/3)))*D/(2*y(1));
else
kmt=(4+1.21*(Re^(2/3))*(Sc^(2/3)))^(0.5)*D/(2*y(1));
end

fn(1)=y(2);
fn(2)=(y(3)/rhoL-P/rhoL-3/2*(y(2))^2-4*visc/y(1)*y(2)-2*0.073/(rhoL*y(1)))/y(1);
fn(3)=3*kmt*KH*(PG0-y(3))*R*T/y(1)-3*y(3)/y(1)*y(2);

end

```

Bilancio di popolazione

Il codice seguente è utilizzato per risolvere il bilancio di popolazione costituito da $n \cdot m$ equazioni differenziali di primo ordine nella forma dell'equazione (1.20). La funzione viene chiamata con il comando 15s:

```
[th,uh]=ode15s('bilpopolazione', [0,8], y);
```

per velocizzare il calcolo. In input è dato il tempo su cui eseguire la simulazione ($0 < t < 8$) e il vettore y . Questo vettore è costituito da $n \cdot m$ valori (nel caso specifico 400) e caratterizza la condizione iniziale; rappresenta infatti funzione densità di probabilità $f(z, L, t)$ al tempo $t = 0$. Gli elementi del vettore sono conteggiati utilizzando l'indice k , come è stato spiegato nella sezione 1.2. Ad esempio i primi quaranta valori di y corrispondono alla condizione iniziale per $L(1) = 10^{-4}$ m a tutte le altezze z_i del sistema. Come condizione iniziale si ha $2.64 \cdot 10^{11}$ particelle/(L · m) per $L = 10^{-4}$ m, che corrispondono ai valori di y per $41 < k < 80$:

```

y=zeros(40*40,1);
for i=41:80
y(i)=2.64*10^11;
end

```

Le proprietà utilizzate sono quelle della tabella 3.1. La pressione dopo $t = 1$ s è mantenuta costante ad $P = 1$ atm per ottenere valori più precisi. Il vettore L1 è costruito utilizzando un passo di discretizzazione costante, e va da $L = 10^{-8}$ m a $L = 4 \cdot 10^{-3}$ m. Il primo punto poi è eliminato in modo che corrisponda alla dimensione dei nuclei. Se si osserva la figura 1.2 la dimensione dei nuclei corrisponde a L_0 . Il sistema è invece risolto a partire da z_1 e L_1 , poiché la prima riga e la prima colonna della matrice corrispondono alle condizioni al contorno. In ogni punto del vettore L1 è successivamente calcolata la velocità

di risalita e quella di accrescimento, necessarie per la risoluzione del bilancio. I vettori $L1$, v e G sono indicizzati con la variabile j . Dopo aver espresso le cinetiche di processo è necessario scrivere le equazioni che costituiscono il sistema da risolvere. L'equazione $fn(1)$ corrisponde all'equazione (3.10), quindi valida per $k = 1$ ($i = j = 1$). Con il primo ciclo *for* ($k = 2 : m$) si esprime l'equazione (3.9) (i variabile e $j = 1$). Il resto delle equazioni sono scritte utilizzando due cicli *for* concatenati ($j = 2 : n$ e $i = 1 : m$). Per ogni valore di i e j è trovato il valore k e le equazioni sono scritte nella forma della (3.7). La velocità di risalita e quella di accrescimento sono invece ancora individuate con l'indice j . La condizione al contorno (3.8) è all'interno del ciclo *for* $j = 2 : m$ quando $i = 1$. Avendo la funzione fn per ogni valore k è possibile risolvere il bilancio di popolazione.

Si ottiene una matrice uh avente un numero di colonne pari a k e un numero di righe variabili dipendenti dal passo sul tempo utilizzato dal comando ODE15s ed un vettore colonna th in cui in ogni riga c'è il tempo corrispondente ad ogni riga della matrice uh .

```
function fn = bilpopolazione( t , y )
T=290.65; %Temperatura, K
R=0.082; %Costante dei gas perfetti, L*atm/(mol*K)
P0=5.63; %Pressione iniziale, bar
KH=0.04; %Costante di Henry a T=290.65, mol/(L*atm)
D=2.128*10^-9; %Diffusività CO2 in acqua, m^2/s
rhoL=998; %Densità fase liquida, kg/m^3
mu=10^-3; %Viscosità fase liquida, Pa*s
n=40;
m=40;
H=0.20; %Altezza massima considerata
deltaZ=H/m; %Passo sulla coordinata z
L=4*10^-3; %Diametro massimo considerato
Lmin=10^-8; %Diametro dei nuclei
deltaL=(L-Lmin)/n; %Passo sulla coordinata L
fn=zeros(m*n,1); %Inizializzazione vettori
v=zeros(n,1);
Re=zeros(n,1);
G=zeros(n,1);
kmt=zeros(n,1);
L1=[Lmin:deltaL:L]'; %Costruzione vettore L
L1(1)=[]; %Tolgo primo punto di L, in modo che L0 corrisponda a dimensione dei nuclei

if t<0.1 %Andamento pressione
dP=19.844*t-11.476;
P=-6.4*t+3.13;
elseif t>=0.1 & t<0.6
dP=19.844*t-11.476;
P=10.128*t^3 - 6.4152*t^2 -2.7295*t + 2.8071;
else
dP=0;
P=1.01325;
end

rho=(P*10^5)*(44.01/1000)/(8.314*T); %Densità CO2 in funzione di pressionekg/m^3

for j=1:m %inizio codice per velocità di accrescimento nei punti L1(j)
if L1(j)<=5.67*10^-5
v(j)=9.81*(L1(j)^2)*(rhoL-rho)/18/mu;
elseif L1(j)>5.67*10^-5 & L1(j)<=2.23*10^-4
p=[1 12*mu/(rhoL*L1(j)) -2*L1(j)*9.81*(rhoL-rho)/3/rhoL];
q=roots(p);
if q(1)>0
v(j)=q(1);
else
v(j)=q(2);
end
end
```

```

end
else
v(j)=9*1010*L1(j)5-109*L1(j)4+107*L1(j)3-59695*L1(j)2+168.53*L1(j)-0.0147;
end

Re(j)=v(j)*L1(j)*rhoL/mu;

Sc=469.925;

if Re(j)>0.3081
kmt(j)=(2+0.95*(Re(j)0.5)*(Sc(1/3)))*(2.19*10-9)/L1(j);
else
kmt(j)=((4+1.21*(Re(j)(2/3))*(Sc(2/3)))(0.5))*(2.19*10-9)/L1(j);
end

G(j)=2*kmt(j)*KH*(P0-P)*R*T/P-L1(j)*dP/(3*P);
end %fine codice per funzione di accrescimento%

Jn=2.7*107;

%Inizio risoluzione bilancio di popolazione
fn(1)=-y(1)*v(1)/deltaZ-(y(1)*G(1)-Jn)/(L1(1)-Lmin);
for k=2:m %j=1, i variabile
fn(k)=-y(k)-y(k-1))*v(1)/deltaZ-(y(k)*G(1)-Jn)/(L1(1)-Lmin);
end
for j=2:n
for i=1:m
k=i+(j-1)*m;
if i==1
fn(k)=-y(k)*v(j)/deltaZ-(y(k)*G(j)-y(k-m)*G(j-1))/(L1(j)-L1(j-1));
else
fn(k)=-y(k)-y(k-1))*v(j)/deltaZ-(y(k)*G(j)-y(k-m)*G(j-1))/(L1(j)-L1(j-1));
end
end
end
return

```

Per ottenere la funzione distribuzione dimensionale $f(L)$ ad una posizione z_i e ad un tempo t fissati, come l'esempio della figura 3.16, si utilizza il seguente codice:

```

function [ f, L1 ] = distribuzionedim(uh,t,i)
A=size(uh);
m=sqrt(A(2));
n=m;
G0=3.9732; %velocità di accrescimento a L=10*10-9
Jn=2.7*107;
f(1)=Jn/G0;
f=[f,uh(t,i)];

for j=2:n
f=[f, uh(t, i+(j-1)*m)];
end

L=4/1000;
Lmin=10-8;
deltaL=(L-Lmin)/n;
L1=[Lmin:deltaL:L];
end

```

Come input vengono dati uh , la matrice ottenuta dal programma precedente, t e i . t ed i sono due numeri interi. Con il primo si identifica la riga della matrice uh da andare a considerare (il tempo effettivo lo si vede dalla riga corrispondente nel vettore th). Con i viene identificata la posizione z_i all'interno della bottiglia.

Con il comando:

```
for j=2:n
f=[f, uh(t, i+(j-1)*m)];
end
```

si costruisce un vettore i cui punti sono $uh(t, i + (j - 1) * m)$, cioè le funzioni densità di probabilità contenute nella matrice uh calcolata dal programma *bilpopolazione* alla riga t e distanti m colonne, in modo che siano caratteristici della stessa altezza z_i . Come primo valore è inserito $f(1) = Jn/G0$, derivante dalla condizione al contorno (1.12), posizionato a $L = 10^{-8}$ m. G_n è la velocità di accrescimento dei nuclei, imponendo la loro dimensione pari a $L = 10^{-8}$ m. Si noti che m e n in questo caso sono ricavati dal numero delle colonne della matrice uh . È necessario però che nella discretizzazione effettuata i due valori siano uguali, poiché sono ricavati a partire dalla radice quadrata del numero delle colonne.

Dalla matrice uh è ottenibile anche il volume totale della fase dispersa espresso dall'equazione (3.17). Si utilizza il codice seguente:

```
function [vtot]=volumegas(uh, th)
A=size(uh);
m=sqrt(A(2));
n=m;
B=size(th);
v=zeros(m,1);
L=4*10^-3;
Lmin=10^-8;
deltaL=(L-Lmin)/n;
L1=[Lmin:deltaL:L];
L1(1)=[];
P0=5.63;
H=0.20;
deltaZ=H/m;
vtot=zeros(B(1),1);

Jn=2.7*10^7;

G0=3.9732; %velocità di accrescimento a L=10^-8

for t=1:B(1)
for i=1:m
for j=1:n
if j==1
v(i)=(uh(t, i+(j-1)*m)*pi/6*(L1(j))^3+Jn/G0*pi/6*Lmin^3)*deltaL/2;
else
v(i)=v(i)+(uh(t, i+(j-1)*m)*pi/6*(L1(j))^3+
uh(t, i+(j-1)*m-m)*pi/6*(L1(j-1))^3)*deltaL/2;
end
end
end
v=[0; v];
for i=2:m+1
vtot(t)=vtot(t)+(v(i)+v(i-1))*deltaZ/2;
end
end
```

Anche in questo caso m e n sono ricavati come nel programma *distribuzionedim*. $B(1)$ corrisponde al numero di righe del vettore th (le stesse della matrice uh). Il vettore $L1$ e i passi ΔL e Δz sono costruiti come nel programma *bilpopolazione*. Il volume totale della fase dispersa è calcolato utilizzando due volte il metodo dei trapezi, ad ogni tempo considerato. Sono necessari tre cicli *for*: uno sul tempo, una sulla posizione (identificato da i) e uno sulla dimensione della particella (identificato da j).

Per ogni i viene calcolata la frazione di gas (alla posizione z_i) utilizzando il metodo dei trapezi. Successivamente è applicato di nuovo il metodo dei trapezi, andando ad integrare sulla posizione. Questa operazione viene ripetuta per tutti i tempi. La condizione al contorno è espressa dal comando per $j = 1$. Le altre funzioni densità di probabilità sono ottenute dalla matrice uh individuate, anche in questo caso, da $uh(t, i + (j - 1) * m)$. Due valori successivi (alla stessa posizione z_i) hanno distanza m .

Per calcolare invece il numero totale di particelle fluide nel sistema il procedimento analogo. Nell'utilizzare il metodo dei trapezi le funzioni densità di probabilità $uh(t, i + (j - 1) * m)$ non sono moltiplicate per il volume della particella corrispondente.

```
function [ctot]=concentr(uh, th)
A=size(uh);
m=sqrt(A(2));
n=m;
B=size(th);
c=zeros(m,1);
L=4*10^-3;
Lmin=10^-8;
deltaL=(L-Lmin)/n;
L1=[Lmin:deltaL:L];
L1(1)=[];
P0=5.63;
H=0.20;
deltaZ=H/m;
ctot=zeros(B(1),1);

Jn=2.9*10^7;

G0=3.9732; %velocità di accrescimento a L=10^-8

for t=1:B(1)
for i=1:m
for j=1:n
if j==1
c(i)=(uh(t, i+(j-1)*m)+Jn/G0)*deltaL/2;
else
c(i)=c(i)+(uh(t, i+(j-1)*m)+uh(t, i+(j-1)*m-m))*deltaL/2;
end
end
end
c=[0; c];
for i=2:m+1
ctot(t)=ctot(t)+(c(i)+c(i-1))*deltaZ/2;
end
end
```


Bibliografia

- [1] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot N. E., 2002, *Transport Phenomena* 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
- [2] Brennen C. E., 2005, *Fundamentals of Multiphase Flows*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [3] Clift R., Grace J.R., Weber M. E., 1978, *Bubbles, Drops, and Particles*. Academic Press, New York, USA.
- [4] Cyr D. R., 2001, Bubble growth behavior in supersaturated liquid solutions. PhD dissertation, University of Maine.
- [5] Frumkin A. N., Levich V. G., 1947, Effect of surface-active substances on movements at the boundaries of liquid phases. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, **21**, 1183-1204.
- [6] Hulbert H. M., Katz S., 1964, Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, **19**, 555-574.
- [7] Jones F. S., Evans G. M., Galvin K. P., 1999, Bubble nucleation from gas cavities – a review. *Advances in Colloid and Interface Science* **80**, 27-50.
- [8] Liger-Belair G., 2014, How Many Bubbles in Your Glass of Bubbly? *Journal of Physical Chemistry B*, **118**, 3156-3163.
- [9] Liger-Belair G., 2016, Modeling the Losses of Dissolved CO₂ from Laser-Etched Champagne Glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 3724-3734.
- [10] Perry R. H., Green D. W., 2007, *Perry's Chemical Engineers' Handbook* 8th Edition. McGraw-Hill, New York, USA.
- [11] Salerno E., 2014, Bottled fluid dynamics: foam formation during the bottling process of carbonated beverages. Ph.D. dissertation, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia.
- [12] Salerno E., Levoni P., Barozzi G.S., Malfatto A., 2017, Foam evolution in a processed liquid solution. *Journal of Physics: Conference Series*, **796**, n.1.
- [13] Stumm W., Morgan J.J., 1995, *Aquatic Chemistry* 3rd Edition, Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, USA.
- [14] Tomiyama A., Kataoka I., Zun I., Sakaguchi T., 1998, Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions. *JSME international journal Ser. B*, **41**, 472–479.

-
- [15] Vazquez U. G., Chenlo R. F., Pereira G. G., Peaguda L. J., 1994, Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of Saccharose, Glucose, Fructose, and Glycerin. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **39**, N.4, 639-642.