

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**PRILOG MATEMATIČKOM MODELIRANJU
IZGARANJA PLINOVITOG GORIVA U LOŽIŠTU
GENERATORA PARE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

MENTOR:

PROF. DR.SC. ŽELJKO BOGDAN, DIPL.ING.

AUTOR:

MR.SC. NEVEN DUIĆ, DIPL.ING

ZAGREB, 1998

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

UDK: 621.181:519.976.5:519.632

Ključne riječi: ložište, generator pare, izgaranje, numeričko modeliranje

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: strojarstvo

Institucija u kojoj je rad izrađen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Mentor rada: Dr.sc. Željko Bogdan, red. prof.

Broj stranica: 173 stranica disertacije

Broj slika: 73

Broj tablica: 28

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 140

Datum obrane: _____

Povjerenstvo:

Dr.sc. Nikola Šerman, red. prof., Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Dr.sc. Željko Bogdan, red. prof., Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Dr.sc. Slavko Šneller, red. prof., Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Dr.sc. Rajka Budin, red. prof., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Dr.sc. Zdravko Virag, izv. prof., Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Institucija u kojoj je rad pohranjen: _____

Postavka XXVIII, 1. dio

Svaka pojedinačna stvar, ili svaka stvar koja je konačna i ima ograničeno postojanje, može da postoji, i da bude određena za delanje, samo ako je za postojanje i za delanje određena od drugoga uzroka, koji je, isto tako, konačan, i ima ograničeno postojanje. A taj uzrok, sa svoje strane, može da postoji, i da bude određen za delanje, samo ako je određen da postoji i da dela od drugoga uzroka, koji je takođe konačan, i ima ograničeno postojanje. I tako u beskonačnost.

Postavka XXXII, 1. dio

Volja ne može da bude nazvana slobodnim, nego samo nužnim uzrokom.

Definicija VI, 2. dio

Pod stvarnošću i savršenstvom razumem jedno isto.

Postavka XXXV, 2. dio

Lažnost se sastoji u oskudici saznanja, koju sadrže u sebi neadekvatne, ili nepotpune i nejasne ideje.

Postavka XLIV, 2. dio

U prirodi razuma ne leži da posmatra stvari kao slučajne nego kao nužne.

Postavka XLVIII, 2. dio

U duhu nema nikakve apsolutne ili slobodne volje, nego je duh opredeljen da hoće ovo ili ono od uzroka, koji je takođe opredeljen od drugoga, a ovaj opet od drugoga, i tako u beskonačnost.

Primedba Postavke II, 3. dio

[...] Sve ovo doista pokazuje da kako odluka duha tako i prohtev i opredeljenje [determinacija] tela od prirode jesu istovremeni, ili, bolje, oni su jedna ista stvar koju mi, kad se ona posmatra pod atributom mišljenja i kad se njime objašnjava, nazivamo odlukom, a kad se posmatra pod atributom prostiranja, i kad se izvodi iz zakona kretanja i mira, nazivamo opredeljenjem; [...] - Dakle, oni koji veruju da govore, ili da čute, ili da rade nešto iz slobodne odluke duha, ti sanjaju otvorenih očiju.

(Baruch de **Spinoza**,

Etika, geometrijskim redom izložena i u pet delova podeljena)

SADRŽAJ

Predgovor	1
Sažetak	2
Summary	3
1. UVOD	4
2. MATEMATIČKI MODEL	11
2.1. UVOD	11
2.1.1. Višekomponentno reaktivno strujanje.....	11
2.1.2. Transportni procesi.....	12
2.2. MODELIRANJE IZGARANJA.....	13
2.2.1. Arrheniusov zakon brzine reakcije.....	14
2.2.2. Globalni model izgaranja	15
2.2.3. Detaljni model izgaranja plina	16
2.2.4. Konstante ravnoteže	17
2.2.5. Temperatura izgaranja.....	19
2.2.6. Izgaranje u sistemu H_2-O_2	20
2.2.7. Nastajanje dušičnih oksida u ložištima	25
2.2.8. Sistem H_2 -zrak	26
2.2.9. Sistem CH_4 -zrak	29
2.2.10. Sistem prirodni plin-zrak.....	37
2.3. MODELIRANJE TRANSPORTNIH PROCESA.....	39
2.3.1. Opća transportna jednačba	39
2.3.2. Difuzivni transport	42
2.4. PRIJENOS TOPLINE ZRAČENJEM.....	46
2.4.3. Model zračenja u slučaju sivih, difuznih stijenki.....	50
2.5. SPREGNUTOST IZGARANJA I TRANSPORTNIH PROCESA.....	53
2.5.1. Brzina produkcije kemijske vrste.....	53
2.5.2. Izvor topline izgaranjem.....	54
2.5.3. Jednačbe modela nakon sprezanja.....	54
2.6. MODELIRANJE TURBULENCIJE.....	55
2.6.1. Usrednjavanje transportnih jednačbi.....	56
2.6.2. Modeliranje Reynoldsovih naprežanja (Boussinesqova hipoteza).....	59
2.6.3. Prandtlova teorija duljine puta miješanja.....	61
2.6.4. Usrednjene transportne jednačbe.....	61
2.7. TERMODINAMIČKE KONSTITUTIVNE RELACIJE	62
2.7.1. Specifična entalpija smjese	62
2.7.2. Specifična toplina smjese	63
2.7.3. Koeficijent dinamičke viskoznosti.....	63
2.7.4. Gustoća.....	63
2.7.5. Ostale termodinamičke konstitutivne relacije.....	64
2.8. REKAPITULACIJA MATEMATIČKOG MODELA PROCESA U LOŽIŠTU	64
3. NUMERIČKA PROCEDURA	67

3.1. METODA KONTROLNIH VOLUMENA.....	67
3.1.1. Integracija opće transportne jednačbe	69
3.1.2. Stabilnost.....	72
3.2. INTEGRACIJA JEDNADŽBI STRUJANJA.....	73
3.2.1. Pomaknuta mreža	73
3.2.2. Jednačba količine gibanja kao transportna jednačba.....	73
3.2.3. Jednačba tlaka	80
3.3. PRORAČUN BRZINE IZGARANJA ZA SISTEM REAKCIJA.....	83
3.3.1. Model izgaranja s konačnim brzinama reakcija kao sistem običnih diferencijalnih jednačbi	84
3.3.2. Proračun temperature	85
3.3.3. Vrijeme zadržavanja.....	87
3.3.4. Početne vrijednosti koncentracija i temperature	87
3.3.5. Spregnutost jednačbi transporta i reaktivnog sistema	88
3.3.6. Problemi oko stabilnosti sprege	90
3.4. ZONALNA METODA PRORAČUNA PRIJENOSA TOPLINE ZRAČENJEM.....	92
3.4.1. Zonalna metoda	93
3.4.2. Hottelova zonalna metoda.....	93
3.4.3. Metoda Monte Carlo	96
3.5. INTEGRACIJA SKALARNIH JEDNADŽBI	99
3.5.1. Jednačbe kemijskih vrsta.....	101
3.5.2. Jednačba temperature	101
3.6. RUBNI UVJETI.....	103
3.7. RJEŠAVANJE LINEARNOG SISTEMA ALGEBARSKIH JEDNADŽBI	105
3.7.1. Relaksiranje.....	106
3.8. ALGORITAM ZA RJEŠAVANJE SPREGNUTIH SISTEMA NELINEARNIH ALGEBARSKIH JEDNADŽBI.....	107
4. REZULTATI.....	111
4.1. IZGARANJE U SISTEMU H ₂ -ZRAK.....	112
4.2. HORIZONTALNO LOŽIŠTE.....	114
4.3. VERTIKALNO LOŽIŠTE	126
5. ZAKLJUČAK	142
DODATAK	144
A. INDEKSNA NOTACIJA	144
B. REYNOLDSOV TRANSPORTNI TEOREM	145
C. RAČUNANJE POVRŠINA DIREKTNE IZMJENE.....	146
D. THOMASOV ALGORITAM.....	148
E. VIŠEMREŽNA KOREKTIVNA METODA (MULTIGRID).....	148
F. GEAROVA METODA	152
POPIS OZNAKA	158
LITERATURA	165
Kratka biografija.....	172
Short Biography	173

PREDGOVOR

Ovaj je rad nastao kao daljnji razvoj matematičkog modela procesa u ložištu generatora pare, prethodno postavljenog u magistarskom radu, pokušavajući popraviti upravo jedan od njegovih dijelova koji su najviše zahtijevali poboljšanje: model izgaranja. Potreba za uzimanjem u obzir detaljnih mehanizama izgaranja, radi mogućnosti proračuna nastanka polutanata, te poteškoće pri rješavanju takvih modela na način koji se pružao kao prirodan slijed stvari u numeričkoj dinamici fluida, sve je to dalo impulsa za ideju na kojoj se osniva ovaj rad. Metoda razvijena u radu, bazirana na modeliranju svakog pojedinog kontrolnog volumena kemijskim reaktorom, ima izrazito veliku potrebu za kompjuterskom snagom. Ali eksponencijalni razvoj računala kojeg smo svjedoci zadnje dvije dekade, gotovo da nas drži u uvjerenju da će ono što se prilikom izrade ovoga rada činilo nepraktičnim, za svega koju godinu postati svakodnevna praksa u numeričkoj dinamici fluida.

Ovom bih prilikom želio zahvaliti mentoru profesoru dr.sc. Željku Bogdanu, kao i svima koji su mi pomogli savjetima ili diskusijama u izradi ovoga rada. Osim toga želio bih spomenuti i suprugu Irenu Ladiku, koja je preživjela sve stranice ove disertacije, pojedinačno.

SAŽETAK

Izgrađen je matematički model produkcije NO_x i drugih polutanata prilikom izgaranja prirodnog plina u ložištu generatora pare. Na predmiješanu smjesu prirodnog plina i zraka primijenjen je homogeni model strujanja. Kinetički sistem izgaranja prirodnog plina uključuje dva glavna reaktivna lanca, direktnu oksidaciju metana i indirektnu preko rekombinacije metilnih radikala i oksidacije etana. Sistem produkcije dušičnih oksida obuhvaća neravnotežni Zeldovichev mehanizam te nastanak dušik (II) oksida preko dušik (I) oksida. Izgaranje metana u zraku predstavljeno je sistemom od 143 elementarne reakcije u kojem sudjeluje 31 kemijska vrsta.

Predložen je postupak povezivanja računanja brzina produkcije kemijskih vrsta rješavanjem kinetičkog modela integracijom sistema običnih diferencijalnih jednadžbi s računanjem prijenosa topline i mase metodom kontrolnih volumena. Postupak pretpostavlja da se kontrolni volumen može predstaviti kemijskim reaktorom u kojem se na ulazu (tj. na početku) nalazi smjesa čije je stanje opisano izlaznim stanjem iz uzvodnih kontrolnih volumena. Iz promjena koncentracija i temperature tijekom zadržavanja u kontrolnom volumenu (kemijskom reaktoru) računaju se brzine produkcije i volumenski toplinski tok izgaranjem. Kinetički sistem, predstavljen sistemom običnih diferencijalnih jednadžbi, izrazito je krut, te je stoga rješavan Gearovom metodom, a promjene temperatura, koja se mijenja u zavisnosti od koncentracija kemijskih vrsta, računaju se implicitno iz specifičnih molarnih entalpija formacije smjese.

Model prijenosa topline i mase rješavan je metodom kontrolnih volumena, gdje je raspredanje tlaka i brzina načinjeno prema modifikaciji uobičajenih metoda, a za rješavanja matrice sistema primijenjen je linijski Gauss-Seidel postupak, ubrzan metodom višemrežne aditivne korekcije (multigrid). Turbulencija je modelirana pomoću Prandtllove duljine puta miješanja, a utjecaj turbulencije na izgaranje je zanemaren. Duljina puta miješanja propisuje se kao geometrijska značajka u ovisnosti o tipu strujanja. Prijenos topline zračenjem računat je zonalnom metodom, čije dvije varijante su ugrađene u model: Hottelova i Monte Carlo.

Kinetički model testiran je na jednostavnom primjeru izgaranja smjese vodika i kisika za koji se mogu naći rezultati u literaturi. Sprega modela prijenosa topline i mase u ložištu i kinetičkog modela uspoređena je s rezultatima mjerenja dobivenim na eksperimentalnom ložištu u IJmuidenu.

SUMMARY

The mathematical model of NO_x and other pollutants production in the steam generator furnace fueled by natural gas was devised. The premixed flame is considered to be mainly kinetically controlled. The kinetic system of natural gas combustion includes two main reactive chains, direct methane oxidation and indirect, through recombination of methyl radicals and consequent ethane oxidation. Nitrogen oxides production comprises of nonequilibrium Zeldovich, nitrogen dioxide and nitrous oxide mechanisms. The combustion of methane in air is represented by 31 chemical species taking part in 143 elementary reactions.

An algorithm of coupling the calculation of production rates by the integration of the system of ordinary differential equations with the calculation of the heat and mass transfer by the control volume method was advised. The algorithm assumes that the control volume can be represented by the chemical reactor whose initial conditions are set by the state of the upwind control volumes. The production rates and heat source are calculated from the change of chemical species mass fractions and the mixture temperature during the time the mixture spends in the control volume.

Transport phenomena are solved by the control volume method. Modifications of usual methods for decoupling of pressure and velocity equations are applied, and line Gauss-Seidel method accelerated by additive correction multigrid is used as a solver. Prandtl mixing length method is applied to turbulence modeling in transport phenomena, while the influence of turbulence on combustion was neglected. Mixing length is proscribed as geometry flow type dependent. Radiative heat transfer is solved by zone method, either by Hottel or Monte Carlo, both variants being implemented in the model.

Kinetic model was tested on combustion of hydrogen in oxygen, for which the results could be obtained in the literature. The coupling of the heat and mass transfer in the furnace with the combustion model was compared with the results obtained from the experimental furnace in IJmuiden.

1. UVOD

Svrha ovog rada je izgradnja modela produkcije NO_x i drugih polutanata prilikom izgaranja prirodnog plina u ložištu generatora pare. Prirodni plin se sve češće koristi u zadnje vrijeme za dobivanje električne energije zbog mogućnosti povećanja efikasnosti procesa pretvorbe energije kogeneracijom, lakše prilagodbe procesa izgaranja sve strožim ekološkim propisima, te zbog sve veće dostupnosti kao posljedica izgradnje magistralnih panevropskih plinovoda.

Matematičko modeliranje pojava u ložištu generatora pare, koje obuhvaćaju prijenos topline i mase te izgaranje (dakle strujanje smjese goriva, zraka, dimnih plinova te čitavog niza nestabilnih kemijskih vrsta, njihovog međusobnog reagiranja i pretvaranja kemijske energije u toplinsku, te prenošenje te topline konvekcijom, kondukcijom i zračenjem na hladene zidove ložišta), počelo je razvojem modela u kojima su pretpostavljene prosječne vrijednosti fizikalnih veličina po čitavom ložištu te trenutno miješanje kemijskih vrsta [1], npr. normativna metoda [2]. Takvi modeli daju samo grubu sliku procesa u obliku prosječnih iznosa temperature plina i prosječnog toplinskog toka na stijenke, ali ne treba podcjenjivati njihovu vrijednost pri rješavanju važnih inženjerskih problema poput proračuna toplinske bilance ložišta. Kako se temelje na velikoj količini empirijskog znanja njihova je primjena vezana za pojedini objekt. Distribucija temperature dimnih plinova, o kojoj npr. ovisi produkcija NO_x , te distribucija toplinskih tokova ne može se proračunati pomoću ovih modela. Daljnji razvoj matematičkog modeliranja ložišta uvodi vertikalnu podjelu na zone u kojima se podrazumijevaju prosječne vrijednosti fizikalnih veličina [3], što je poboljšalo kvalitetu rezultata. Pregled ovih modela dan je u [4]. Razvojem numeričke dinamike fluida i metoda za rješavanje višedimenzionalnih eliptičnih problema strujanja postalo je moguće izračunati distribucije fizikalnih veličina u ložištu [5-12]. Problem koji se javio je iznalaženje optimalnog matematičkog modela koji bi dovoljno detaljno i dovoljno općenito obuhvatio fizikalne i kemijske procese koji se odvijaju u ložištu u cilju dobivanja željenih rezultata (bilo distribucije toplinskih tokova ili produkcije NO_x), a da bi još uvijek takav model bio rješiv raspoloživim računalima.

Pri izgaranju plinovitog goriva u ložištu generatora pare usporedno se odvija više lanaca reakcija. Svaka pojedina reakcija sastoji se od cijelog niza elementarnih međureakcija. Izgaranje metana odvija se preko dva glavna paralelna lanca. Jedan nastaje postepenim odbacivanjem atoma vodika, a drugi rekombinacijom dvaju metilnih radikala CH_3 u molekulu etana (C_2H_6), te opet postepenim gubitkom atoma vodika. Paralelno s izgaranjem metana nastaju dušični oksidi i to u nekoliko lanaca. Sve elementarne reakcije su dvosmjerne, a pretežitost jednog od dvaju smjerova ovisi o temperaturi i koncentracijama pojedinih ključnih kemijskih vrsta. O temperaturi ovisi i utjecaj koji pojedina elementarna reakcija ima na ostale procese u ložištu. Izgaranje metana u zraku moguće je predstaviti vrlo velikim rasponom modela, kako po broju elementarnih reakcija, tako i po broju kemijskih vrsta koje su uzete u obzir. Tako na primjer Miller [13] navodi sistem od 234 reakcije i 47 kemijskih vrsta. Međutim, većina autora koji modeliraju prijenos topline i mase u ložištu (ili općenito u komori izgaranja) koriste pojednostavljeni model izgaranja koji podrazumijeva jednostepenu reakciju reaktanti \rightarrow produkti [5], tj. globalni model, uz rudimentarno modeliranje nastanka dušičnih oksida. Ponekad se primjenjuje i dvostepeni model izgaranja [14, 5]. Globalni će

model izgaranja dati dobre rezultate kada se promatra generiranje topline i njeno prenošenje na stijenke.

Detaljni modeli izgaranja metana u zraku [13, 15-25] uglavnom se primjenjuju na tzv. model dobro izmiješanog kemijskog reaktora (engl. *well stirred reactor*). U njemu se pretpostavlja prosječna vrijednost svih veličina po čitavoj domeni, te zanemaruje utjecaj strujanja. Pokušaj sprežanja strujanja i kemijske kinetike napravili su Madsen i Sincovec [26] u metodi PDECOL, ali ta metoda je ograničena na jednodimenzionalni slučaj. Oni transformiraju transportne parcijalne diferencijalne jednačbe u sistem običnih diferencijalnih jednačbi tako da svaku parcijalnu diferencijalnu jednačbu za svaki kontrolni volumen zamjenjuju jednom običnom diferencijalnom jednačbom po vremenu.

Prednosti primjene prije spomenutog jednostepenog globalnog modela izgaranja su velike obzirom na njegovu jednostavnu implementaciju. Taj model daje dobre rezultate pretvorbe kemijske energije u toplinsku, te je često korišten i testiran na raznim objektima. Međutim, globalni model izgaranja treba nekako postaviti za svaki pojedini sastav goriva, što se npr. može napraviti eksperimentalnim putem. Osim tog nedostatka, ovaj model ne opisuje produkciju dušičnih oksida i ugljik (II) oksida, najznačajnijih zagađivača koji nastaju prilikom izgaranja plinovitog goriva.

Kao pokušaj otklanjanja potonjeg nedostatka globalnog modela Zeldovich [13] je predložio računanje produkcije NO na temelju ravnotežnih koncentracija radikala O i OH te temperature. Taj pristup obuhvaća najznačajniji lanac nastanka termičkog dušik (II) oksida, ali kod plamena bogatih kisikom daje precijenjene rezultate [13]. Stoga je za proračun produkcije NO neophodno uračunati utjecaj neravnotežnih koncentracija slobodnih radikala. Kako koncentracije slobodnih radikala, O, H, OH, N, zbog svoje vrlo velike reaktivnosti kontroliraju brzinu odvijanja procesa izgaranja, potrebno je pri modeliranju nastanka termičkog NO uključiti čitav kinetički mehanizam izgaranja metana. Kinetiku određenog sistema reakcija je moguće prikazati kao sistem običnih diferencijalnih jednačbi, gdje se za svaku kemijsku vrstu u sistemu postavlja odgovarajuća obična diferencijalna jednačba, čiji pribrojnici odgovaraju reakcijama u sistemu.

Poznavanje koncentracija slobodnih radikala i utjecaja kemijske neravnoteže daje uvid u emisiju štetnih sastojaka prilikom sagorijevanja plinovitog goriva u ložištu generatora pare. Zato je potrebno povezati proračun prijenosa topline i mase s proračunom kinetike izgaranja plina. Računanje prijenosa topline i mase [27] svodi se na podjelu domene na određeni, konačni broj kontrolnih volumena s uprosječenim vrijednostima relevantnih fizikalnih veličina, integraciju transportnih jednačbi modela po svakom od kontrolnih volumena, te rješavanje rezultirajućeg sistema algebarskih bilančnih jednačbi. Tako definiran kontrolni volumen podsjeća na model dobro izmiješanog kemijskog reaktora. Međutim, računanje je kinetike izgaranja primjenom modela kemijskog reaktora na svaki kontrolni volumen vrlo zahtjevan postupak obzirom na kompjutersko vrijeme i na stabilnost postupka. Potrebno je definirati način na koji se taj model spreže s modelom strujanja: početne uvjete, vrijeme integracije, produkciju kemijskih vrsta te volumenski toplinski tok oslobođen izgaranjem.

Kako su iznosi brzine produkcije za pojedine kemijske vrste nekoliko redova veličine veći od konvektivno-difuzivnih prinosa, uklapanje izgaranja na način kako to predlaže Patankar [27] dovodi do globalne nestabilnosti numeričkog postupka [28]. Pokazalo se da, prilikom rješavanja sistema s većim brojem kemijskih vrsta i reakcija, brzina produkcije predstavlja

izvor nestabilnosti cjelokupnog sistema i da je vrlo teško postići konvergenciju iterativnog postupka rješavanja. Kemijska kinetika izgaranja je vrlo brzi proces u kojem je kemijska neravnoteža važan činilac. Zbog svega toga se nametnula potreba pronaći način sprežanja modela kemijskog reaktora i modela prijenosa topline i mase. Primjena modela kemijskog reaktora omogućuje računanje brzine produkcije odjednom za sve kemijske vrste što je značajno za poboljšanje stabilnosti postupka.

U literaturi je problem nestabilnosti zamijećen [27]. Vos [28] je za difuzivni plamen predložio raspredanje proračuna prijenosa topline i mase od proračuna kemijske kinetike na taj način da se prvo riješe transportne jednadžbe kemijskih vrsta uz pretpostavku zanemarenja brzine produkcije, a da se utjecaj izgaranja na distribuciju kemijskih vrsta u sistem unese rješavanjem kinetičkog modela predstavljenog sistemom običnih diferencijalnih jednadžbi.

Rješenje transportnih jednadžbi kemijskih vrsta uz takvu pretpostavku daje konstantne distribucije masenih udjela jednake ulaznim rubnim uvjetima. Početne vrijednosti masenih udjela u prethodnom izrazu su uvijek iste za sve kontrolne volumene, što nikako ne odgovara stvarnosti u slučaju predmiješanog plamena. Prilikom rješavanja difuzivnog plamena, dakle takvog u kojem gorivo i oksidant nisu predmiješani, izgaranje se odvija u zoni difuzivnog miješanja tih dviju struja te će takav pristup dati zadovoljavajuće rezultate. Međutim, u slučaju rješavanja predmiješanog plamena taj bi pristup dao rezultate sa značajno precijenjenom temperaturom, jer bi jedno te isto gorivo izgaralo uvijek iznova, te bi se rezultati značajno razlikovali obzirom na broj kontrolnih volumena.

Hipoteza

U ovoj se disertaciji predlaže postupak povezivanja računanja brzina produkcije kemijskih vrsta rješavanjem kinetičkog modela integracijom sistema običnih diferencijalnih jednadžbi s računanjem prijenosa topline i mase metodom kontrolnih volumena. Predloženi postupak pretpostavlja kontrolni volumen kao kemijski reaktor. Na njegovom se ulazu nalazi smjesa stanja opisanog izlaznim stanjem iz uzvodnih kontrolnih volumena. Te ulazne vrijednosti predstavljaju početne uvjete. Iz promjena koncentracija kemijskih vrsta i temperature tijekom zadržavanja u kontrolnom volumenu (kemijskom reaktoru) računaju se brzine produkcije kemijskih vrsta i volumenski toplinski tok koji se oslobađa izgaranjem. Iako postupak trpi od problema sa stabilnošću, ipak je dobiven konzistentan, stabilan i konvergirajući mehanizam rješavanja modela procesa u ložištu generatora pare. On obuhvaća detaljan model izgaranja, te je kompatibilan s metodom kontrolnih volumena. Dobiveni rezultati sadržavaju koncentracije NO_x i CO na izlasku iz ložišta, kao i njihove distribucije po ložištu. Takav matematički model ložišta generatora pare predstavlja jaki alat u proučavanju mehanizama nastanka kemijskih spojeva koji zagađuju okolinu, što omogućuje osmišljavanje postupaka smanjivanja njihove produkcije.

Metodika sprežanja

Prilikom modeliranja procesa u ložištu treba posvetiti pažnju nekolicini značajnih fizikalnih mehanizama. Odabir zadovoljavajućeg modela za svaki od njih može biti od presudne važnosti za kvalitetu rezultata. Kod modeliranja strujanja višekomponentne smjese treba voditi računa da pojedine komponente mogu imati različitu mehaniku gibanja. Ako pojedine komponente imaju značajno različita termodinamička svojstva, kao što je na primjer u slučaju dvofaznog strujanja, tada će za svaku takvu komponentu biti potrebno postaviti zasebne jednadžbe količine gibanja [26]. Postoji čitav niz takvih modela koji se skupnim imenom nazivaju sklizni modeli [5]. Međutim, ako sve komponente imaju slična termodinamička

svojstva (istog reda veličine), kao što je slučaj kod izgaranja plina, ili ako jedna od komponenata sa značajno različitim svojstvima predstavlja samo mali dio smjese, uobičajeno je pretpostaviti da im je mehanika gibanja ista, što znači da su brzine svih komponenata jednake te se računaju samo brzine smjese. Takav se model naziva homogeni model strujanja i primijenjen je u ovom radu.

Pristup modeliranju izgaranja značajno ovisi i o načinu miješanja goriva i oksidanta pri ulasku u ložište [26, 5], prema tome da li je gorivo ušlo u ložište već pomiješano s oksidantom ili je do miješanja došlo tek u ložištu. Razlikuju se dva tipa plamena u zavisnosti od procesa koji najznačajnije djeluje na brzinu izgaranja, da li kemijska kinetika ili difuzija mase. Kinetički plamen [29] ovisi prvenstveno o brzini izgaranja, te se pojavljuje pri izgaranju već predmiješane smjese goriva i oksidanta. Za difuzivni plamen [16, 30-34] se može pretpostaviti da najviše ovisi o procesu miješanja goriva i oksidanta, što je značajnije sporiji proces od kinetike izgaranja. Takav će plamen nastati kada se gorivo i oksidant miješaju tek nakon ulaska u ložište. Većina autora se ograničava samo na jedan od ova dva tipa plamena. Model difuzivnog plamena podrazumijeva da do izgaranja dolazi samo na fronti plamena, te da je u tome području reakcija momentalna odnosno brzina reakcije beskonačna. Time se transportne jednadžbe kemijskih vrsta zamjenjuju samo jednom transportnom jednadžbom udjela smjese (engl. *mixture fraction*). Međutim, model difuzivnog plamena ne može predvidjeti što se događa s predmiješanim plamenom, kod kojeg je smjesa goriva i oksidanta na izlasku iz gorionika relativno hladna. Mjesto fronte plamena ne ovisi o mjestu miješanja struje goriva i oksidanta, već o mjestu gdje dolazi do zapaljenja plamena koje je uvjetovano prijenosom topline i mase.

S druge strane, ako model kinetičkog plamena sadrži model turbulentne difuzije mase, takav model može obuhvatiti i plamen koji je prvenstveno uvjetovan miješanjem goriva i oksidanta. To je značajna prednost kinetičkog modela. Mana mu je u tome što za razliku od modela difuzivnog plamena, gdje je modeliranje međuzavisnosti turbulencije i izgaranja sasvim uobičajena praksa, ili dodavanjem neke od funkcija gustoće vjerojatnosti (engl. *probability density function*, pdf, [26, 35-38]), ili pretpostavljanjem površine plamena (engl. *flamelet model*, [31, 34]), u modelu kinetičkog plamena nema jasnog puta. Najčešće primjenjivan (engl.) *Eddy Break-Up* model [39, 40] uopće ne daje vezu brzine izgaranja s kinetikom nego isključivo s turbulentnim transportnim veličinama, daje sasvim nefizikalne rezultate uz stijenku, te prati samo udio smjese, dakle ograničen je na globalni model izgaranja. Sličan je i statistički model Braya i Mossa [41] koji također podrazumijeva jednostepeno izgaranje bez uzimanja u obzir međureakcija. Oni u [14] doduše model prilagođuju dvostepenom izgaranju propana, prvo u vodik i ugljik (II) oksid, a tek onda u konačne produkte, ali niti s time ne uzimaju u obzir proračun produkcije dušičnih oksida u ovisnosti o neravnotežnoj koncentraciji slobodnih radikala.

Kako se koncentracije kemijskih vrsta mijenjaju značajno različitim brzinama kinetički sistem ima veliki raspon vremenskih konstanti. Matematički je taj sistem predstavljen sistemom običnih diferencijalnih jednadžbi. Može se dogoditi da numeričko rješenje dominantno zavisi upravo o kemijskim vrstama s najkraćim vremenskim konstantama, čak i onda kad su koncentracije tih vrsta zanemarive. To i jest inherentno lancima reakcija da su najzavisnije od brzine intermedijarnih reakcija, iako u njima nastaju vrste koje su često sasvim zanemarivih koncentracija. Takvi se sistemi nazivaju krutima te se pregled metoda za njihovo rješavanje može naći u [26]. Za rješavanje sistema običnih diferencijalnih jednadžbi

koji predstavlja kinetički sistem izabrana je Gearova metoda [42], primijenjena u [28] također na modelu izgaranja.

Sistem egzotermnih reakcija kakav je izgaranje plina izrazito je neizoterman, te je stoga trebalo razviti postupak računanja temperature paralelno s rješavanjem sistema diferencijalnih jednačbi koji opisuje kemijsku kinetiku. Egzotermni procesi oslobađaju energiju, tj. kemijska energija prelazi u toplinsku. Klasičan inženjerski pristup preko ogrjevnih moći pojedinih kemijskih vrsta [43] nije primjenljiv jer podrazumijeva da se kemija promatra kao globalni model te da se reakcije odvijaju između definirane početne i konačne temperature. Stoga je primijenjen uvriježeni postupak u modeliranju kemijske kinetike [26, 28, 44] prema kojem se temperatura računa implicitno iz specifičnih molarnih entalpija formacije.

Integracija reaktivnog sistema predstavljenog sistemom običnih diferencijalnih jednačbi zahtjeva poznavanje početnih vrijednosti koncentracija kemijskih vrsta i temperature za svaki od kontrolnih volumena. Te je vrijednosti potrebno propisati. Sprezanje sistema reakcija s modelom strujanja u njegovoj diskretiziranoj varijanti, nudi rješenje. Uzeće se da ulazne vrijednosti u jedan kontrolni volumen odgovaraju izlaznim vrijednostima iz prethodnog kontrolnog volumena. Problem je kako to učiniti za trodimenzionalni slučaj, te kako se postaviti prema pojavi bifurkacije uzrokovane determiniranim kaosom. U [28] ovaj se problem zaobilazi tako da se kinetika sasvim raspreže od strujanja, čime se dobiva model primjenljiv jedino na difuzivni plamen, a ne na predmiješani kinetički plamen. Ova disertacija nudi metodu spreznja, primjenljivu na kinetički plamen, koja s jedne strane ima fizikalno opravdanje, a s druge strane, unatoč problemima sa stabilnošću, zadržava mogućnost rješivosti za relativno veliki raspon uvjeta.

Metoda spreznja kinetičkog kemijskog modela predstavljenog sistemom običnih diferencijalnih jednačbi i modela prijenosa topline i mase predstavljenog sistemom parcijalnih diferencijalnih jednačbi neminovno donosi probleme oko stabilnosti. Predloženo je više postupaka stabilizacije da bi se model procesa u ložištu uopće mogao riješiti. Glavni uzrok nestabilnosti postupka spreznja su bifurkacione pojave. Sprezanje ide preko početnih uvjeta kinetičkog sistema, koji je izrazito o njima ovisan, te pri malim promjenama značajno mijenja ponašanje. Ova disertacija navodi tehničke zahvate koji će smanjiti utjecaj bifurkacije, ali ih ne objašnjava.

Numerička procedura rješavanja transportnih procesa

Parcijalne diferencijalne jednačbe koje opisuju model prijenosa topline i mase rješavaju se u praksi numeričke dinamike fluida [45] (engl. *computational fluid dynamics*, CFD) uglavnom metodom konačnih elemenata [46] te metodom kontrolnih volumena. Metoda kontrolnih volumena je za sada prikladnija za simulaciju procesa izgaranja [47]. Osim toga značajno je jednostavnija za primjenu od metode konačnih elemenata. Kako metoda numeričkog rješavanja prijenosa topline i mase nije predmet ove disertacije, nego samo sredstvo rješavanja modela, iz prije je navedenih razloga primijenjena metoda koja se pokazala prikladnijom za jednostavniju implementaciju modela kinetike izgaranja. To je metoda kontrolnih volumena. Primjena iznesenog postupka spreznja modela kemijske kinetike s modelom prijenosa topline i mase moguća je i za metodu konačnih elemenata. Metoda kontrolnih volumena koju su razvili Spalding i njegovi suradnici [48] temelji se na integraciji relevantnih transportnih jednačbi po kontrolnom volumenu, što je opisano u [27].

Zbog spregnutosti parcijalnih diferencijalnih jednadžbi koje predstavljaju model strujanja (brzina i tlak) razvijani su posebni algoritmi koji omogućavaju rješavanje ovog sistema. Među poznatije spadaju algoritam razvijen za metodu SIMPLE [48] te od istih autora kasnije ponuđen postupak SIMPLER [49]. Značajan je i algoritam PISO [50] čija se usporedba s prethodnim za razne situacije može naći u [51]. U ovoj je disertaciji primijenjena kombinacija navedenih metoda što je detaljno objašnjeno u [52].

Numerički postupci za rješavanje sustava linearnih algebarskih jednadžbi, koji je rezultat integriranja diferencijalnih jednadžbi po konačnom broju kontrolnih volumena, vrlo su brojni. U ovoj disertaciji je za rješavanja matrice sistema primijenjen iterativni linijski Gauss-Seidel postupak [27] ubrzan metodom višemrežne aditivne korekcije (multigrid, [53-55]).

Modeliranje turbulencije

Strujanje fluida je inherentno trodimenzionalno i nestacionarno, neovisno o rubnim uvjetima, zbog nestabilnosti do koje dolazi kada utjecaj viskoznih naprezanja postane mali. Iako je moguće analitički opisati i numerički rješavati takvo nestabilno strujanje primjenom direktne numeričke simulacije [56-58], takav bi pristup bio sasvim neracionalan kada su predmet interesa pojave čija su karakteristična vremena i duljine značajno veća od onih najmanjih turbulentnih vrtloga. Utjecaj turbulencije se ne smije zanemariti, ali ga se može modelirati. U modelima koji se koriste u praksi fizikalne se veličine usrednjavaju, te se zatim računaju obzirom na relevantna karakteristična vremena i duljine, a utjecaj se vrtloga čija su karakteristična vremena i duljine manje, modelira, uglavnom prema Boussinesqovoj hipotezi. Postoji u literaturi veliki broj načina na koji se dobivene korelacije modeliraju, čiji se pregled može naći u [59, 5, 60], a ovdje se mogu spomenuti samo najčešće: model Prandtlove duljine puta miješanja [61], $k-\varepsilon$ model [62] i model Reynoldsovih naprezanja. U zadnje vrijeme uzimaju maha i modeli bazirani na računanju velikih vrtloga (engl. *Large Eddy Simulation*) [63-65] a modeliranju manjih vrtloga nekim od modela.

Za potrebe proračuna najinteresantnijih veličina u ložištu za tehničku upotrebu, toplinskih tokova i temperatura, bila bi sasvim neracionalna primjena zahtjevnog pristupa turbulenciji poput direktne numeričke simulacije, simulacije velikih vrtloga ili modela Reynoldsovih naprezanja. Međutim, obzirom na kinetiku izgaranja, zbog njene izrazito lokalne prirode, upravo bi direktna numerička simulacija bila idealna. Takav je pristup za sada neostvariv, ali treba predvidjeti, obzirom na rast kompjuterske moći, njegov potencijalan razvoj. Kako su sa stajališta kemijske kinetike svi ostali pristupi podjednako neprikladni, primijenjen je najjednostavniji model koji barem daje dobre rezultate obzirom na toplinske tokove i temperature. Model Prandtlove duljine puta miješanja pokazao se s te strane zadovoljavajući, a kako s druge strane nema gotovo nikakve dodatne zahtjeve za procesorskim vremenom i memorijom, primijenjen je u ovoj disertaciji. Duljina puta miješanja mora se međutim propisivati i to je jedan od najznačajnijih nedostataka ovoga modela. Prednosti su modela, za onoga koga strujanje ne zanima detaljno, međutim velike. Ne računa se nikakva dodatna jednadžba što značajno štedi procesorsko vrijeme i memoriju, a ako je jedan smjer strujanja prevladavajući nad drugima, što je djelomično slučaj u ložištu, ova metoda daje dobre rezultate. Duljina puta miješanja propisuje se kao geometrijska značajka u ovisnosti o tipu strujanja.

Prijenos topline zračenjem

Iako prijenos topline zračenjem nije u uskoj vezi s modeliranjem detaljnog kinetičkog reaktivnog sistema izgaranja plina u ložištu, zbog svoje se važnosti za distribuciju

temperature u ložištu njegovo modeliranje u ovoj disertaciji ne može izbjeći. Kako je izgaranje izrazito neizotermalna pojava, prijenos topline (tj. njeno odvođenje iz područja plamena) je od presudnog značaja za sam proces.

Razvijen je niz različitih metoda za proračun izmjene topline zračenjem koje se mogu svrstati u nekoliko grupa i čiji je pregled dan u [5]. Fluksne metode [66] prilagođavaju računanje prijenosa topline zračenjem prirodi transportnih jednadžbi, uz cijenu gubitka dijela informacije. Hottelova zonalna metoda [67, 1] je analitička, deterministička metoda koja za razliku od fluksnih metoda ne zanemaruje dio zračenja, ali je vrlo zahtjevna obzirom na kompjutersko vrijeme, te postavlja ograničenja u generiranju mreže i izrazito se komplicira prilikom uzimanja u obzir sivih zidova. Nekoliko je autora [68-69] umjesto integriranja Hottelovih površina direktne izmjene predložilo statistički pristup Monte Carlo metodom. Metoda se bazira na praćenju zraka što ju čini prirodnom u računanju prijenosa topline zračenjem jer time zahvaća samu prirodu zračenja. Ugradnja sive stijenke ili komplicirane geometrije gotovo da ne utječe na kompjutersko vrijeme, iako je metoda za mali broj kontrolnih volumena relativno neefikasna. Lockwood i Shah [70] razvili su metodu diskretnog transfera, kombinaciju između zonalnog i fluks pristupa primijenivši fluks metodu za proračun izmjene topline zračenjem između bliskih zona, a zonalnu metodu za proračun izmjene između dalekih zona. Treba još navesti i metodu diskretnih ordinata koja je predložena [71] s namjerom da se maksimalno prilagodi metodi kontrolnih volumena.

Usporedbom rezultata iz [72] i [73] može se zaključiti da je zonalna metoda osjetljivija na koncentraciju apsorbirajućih plinova od fluks metode za čitav red veličine. Smatralo se da je visoka točnost proračuna prijenosa topline zračenjem prilikom modeliranja procesa u ložištu generatora pare ključna, te da je stoga zonalni pristup optimalan. U model su ugrađeni i Hottelov i Monte Carlo pristup računanja površina direktne izmjene među zonama, s time da je prethodni ograničen na crne površine i aproksimaciju realnog plina jednim sivim plinom, dok potonji uključuje i sive površine te aproksimaciju realnog plina modelom tri siva plina.

Rezultati

Kinetički model je testiran na jednostavnom primjeru izgaranja smjese vodika i zraka za koji postoje rezultati objavljeni u literaturi. Takav je model (model kemijskog reaktora) zatim primijenjen i na izgaranje prirodnog plina i zraka.

Kako je model prijenosa topline i mase u ložištu već testiran u prethodnom radu [52] ovdje će se smatrati da taj dio modela daje sam za sebe zadovoljavajuće rezultate. Testirana je međutim sprega između kinetičkog modela i modela prijenosa topline i mase s rezultatima mjerenja dobivenim na eksperimentalnom ložištu u IJmuidenu [3].