

## 2. MATEMATIČKI MODEL

U ovom se poglavlju postavlja matematički model procesa u ložištu generatora pare koji je kasnije u radu testiran. Matematički model obuhvaća nekoliko raznorodnih procesa: izgaranje, konvektivni i difuzivni prijenos topline i mase, te prijenos topline zračenjem, čijem se modeliranju stoga i prilazi iz različitih pravaca. Povrh njihovog međutjecaja treba uzeti u obzir i to što se ti procesi odvijaju u uvjetima turbulentnog strujanja. Za svaki od pojedinih procesa u ložištu već postoji više razina (prema složenosti) objavljenih modela i metoda rješavanja. Prilikom odabira i sprege pojedinih modela potrebno je stoga voditi računa o dostupnoj kompjuterskoj moći. Navedeni problem dovodi do toga da se pri modeliranju objekata koji obuhvaćaju gore navedene procese koriste uglavnom vrlo pojednostavljeni modeli, naročito izgaranja i zračenja. U ovoj se disertaciji, međutim, primjenjuje detaljni model izgaranja, uz precizni model zračenja, ali zato rudimentarni model turbulencije.

### 2.1. UVOD

Model je prikazan jednadžbama koje se zasnivaju na Eulerovom pristupu materijalnoj čestici i realizirane su u Kartezijevom koordinatnom sustavu. Razvijane su za stacionarno turbulentno strujanje slabo stlačive, newtonske, kemijski reaktivne, homogene smjese fluida. Pretpostavljeno je da se, kako kemijske vrste tako i smjesa, ponašaju po zakonu idealnog plina.

Jednadžbe transportnih procesa pisane su formalno za stlačivo strujanje, tj. uzeta je obzir zavisnost fizikalnih veličina o gradijentu gustoće, ali kako je gradijent tlaka sasvim zanemariv, te je i Machov broj nizak, mogla bi se sa zadovoljavajućom točnošću usvojiti pretpostavka nestlačivosti. Potrebno je međutim zadržati formalnu zavisnost fizikalnih veličina o gustoći u jednadžbama zbog značajnog utjecaja velikih gradijenata temperature koji su nužna pojava u ložištu.

#### 2.1.1. Višekomponentno reaktivno strujanje

Strujanje fluida u ložištu je strujanje višekomponentne kemijski reaktivne smjese. Prilikom modeliranja takvog strujanja mogu se primijeniti dva pristupa: sklizni ili homogeni model. Sklizni model [5] dozvoljava da komponente čija se svojstva značajno razlikuju imaju i različite brzine. Za svaku je takvu komponentu potrebno postaviti zasebno jednadžbe količine gibanja [26].

Homogeni model pretpostavlja da su brzine svih komponenata unutar jednog kontrolnog volumena jednake te se računaju samo brzine smjese. Ovaj model je dobar za smjesu komponenata sličnih termodinamičkih svojstava. Naročito je važno za točnost rezultata da su sve komponente u istom agregatnom stanju. Ti su uvjeti sasvim zadovoljeni kod izgaranja plina što je i predmet ovoga rada, dok kod izgaranja mazuta i ugljena postoji po jedna tekuća odnosno kruta komponenta. U tom će slučaju homogeni model dati nešto slabije rezultate. Ako međutim neplinovita faza predstavlja samo mali dio smjese, homogeni model može dati zadovoljavajuće rezultate.

Gledano sa strane utjecaja na odvijanje procesa izgaranja pristup modeliranju sistema reakcija zavisi o načinu miješanja goriva i oksidanta pri ulasku u ložište [26, 5], prema tome koji proces najznačajnije djeluje na brzinu izgaranja, da li kemijska kinetika ili difuzija mase, plamen koji nastaje izgaranjem već predmiješane smjese goriva i oksidanta zove se kinetički plamen [29], a onaj kod kojeg se gorivo miješa tek u ložištu se zove difuzivni plamen [16, 30-34]. Kako se modeliranje tih dvaju pristupa značajno razlikuje većina se autora ograničava samo na jedan od dva tipa plamena.

Model difuzivnog plamena [30] pretpostavlja beskonačnu brzinu reakcija na fronti plamena, tj. da se u tome području izgaranje odvija momentalno, a da u preostaloj domeni ne dolazi do kemijskih reakcija. Fronta plamena se nalazi na mjestu gdje se dvije struje (goriva i oksidanta) miješaju i njena pozicija je direktna posljedica procesa prijenosa mase. Na taj se način transportne jednačbe kemijskih vrsta mogu zamijeniti samo jednom, tzv. transportnom jednačbom udjela smjese (engl. *mixture fraction*).

Takav model plamena, međutim, ni na koji način ne može predvidjeti što će se dogoditi s izgaranjem predmiješane smjese goriva i oksidanta koja relativno hladna izlazi iz gorionika, te čija pozicija fronte plamena ne ovisi o mjestu miješanja, već o mjestu gdje dolazi do zapaljenja plamena, tj. o prijenosu topline i mase.

Model kinetičkog plamena, ako sadrži model turbulentne difuzije mase, može obuhvatiti i difuzivni plamen, što bi se dakle moglo uzeti kao značajna prednost kinetičkog modela. S druge strane, model difuzivnog plamena sadrži modeliranje utjecaja turbulencije na izgaranje kao sastavni dio većine ponuđenih modela, ili dodavanjem neke od funkcija gustoće vjerojatnosti (engl. *probability density function*, pdf, [26, 35-38]), ili pretpostavljanjem površine plamena (engl. *flamelet model*, [31, 34]). Za model kinetičkog plamena, za razliku od modela difuzivnog plamena, u literaturi nema ponuđenog pristupa modeliranju turbulenciju pri korištenju detaljnog modela izgaranja. Najčešće se u praksi primjenjuje (engl.) *Eddy Break-Up* model [39-40] koji međutim uopće ne daje vezu brzine izgaranja s kinetikom nego isključivo s turbulentnim transportnim veličinama, uz to daje sasvim nefizikalne rezultate uz stijenku, te je praćenjem samo udjela smjese ograničen samo na globalni model izgaranja. Na sličan način postavljen je i statistički model Braya i Mossa [41] koji također podrazumijeva jednostepeno izgaranje bez uzimanja u obzir međureakcija. Isti autori 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 omogućuju proračun dušičnih oksida čija produkcija ovisi o neravnotežnim koncentracijama slobodnih radikala.

### 2.1.2. Transportni procesi

Materija posjeduje diskretnu strukturu sastavljenu od elementarnih čestica: atoma, molekula i slobodnih iona, koje su nosioci nekih fizikalnih svojstava (količine gibanja, unutrašnje energije), npr. svojstva  $\varphi$ . Elementarne se čestice međusobno sudaraju i tada dolazi do bitne promjene iznosa njihovih fizikalnih svojstava. Srednji put između dva sudara zove se srednji slobodni put molekule  $\lambda$ , a srednje vrijeme između dva sudara srednje slobodno vrijeme  $\tau$ . Usrednji li se fizikalno svojstvo  $\varphi$  na velikom broju elementarnih čestica dobije se prosječna vrijednost fizikalnog svojstva  $\varphi$  za makroskopsku česticu, koja se značajno mijenja nakon karakterističnog puta  $\mathcal{L} \gg \lambda$  i vremena  $\mathcal{T} \gg \tau$ . Ako se sa  $dx$  i  $dt$  označe prostorni i vremenski korak u makrosvijetu, pri čemu je zadovoljen uvjet  $dx \approx \mathcal{L}$  i  $dt \approx \mathcal{T}$ , tada

infinitesimalnom koraku  $dx_p$ ,  $dt$  odgovara infinitesimalna promjena makroskopskog fizikalnog svojstva  $\varphi$ , koje tada postaje neprekidna funkcija vremensko-prostornih koordinata:

$$\varphi = \varphi(x_p, t) \quad (2.1)$$

Infinitesimalni volumen fluida može biti predstavljen materijalnom česticom, dakle skupom uvijek istih elementarnih čestica, ili omeđenim prostorom kroz koji prolaze materijalne čestice. Materijalni volumen je infinitesimalni volumen koji obuhvaća uvijek iste elementarne čestice, dakle prati materijalnu česticu, dok je prostorni volumen zadan u koordinatnom sistemu koji miruje u odnosu na promatrača. Lagrangov pristup strujanju fluida se sastoji upravo u tome da se pojedina materijalna čestica prati, dok je Eulerov pristup da se promatra prolaz materijalnih čestica kroz volumen definiran prostornim koordinatama. Ovaj se rad u potpunosti bazira na Eulerovom pristupu infinitesimalnom volumenu.

## 2.2. MODELIRANJE IZGARANJA

Kao što je već rečeno u uvodu modeliranje reaktivnog sistema ovisi o načinu miješanja goriva i oksidanta pri ulasku u ložište, tj. da li je za proces izgaranja najznačajnija kemijska kinetika (kinetički plamen) ili difuzija mase (difuzivni plamen). U radu se prišlo prvenstveno modeliranju kinetičkog plamena, iako će u diskusiji rezultata (poglavlje 4.2) biti više riječi o tome u kojoj se mjeri takav model može primijeniti i na difuzivni plamen.

Kinetički model izgaranja obuhvaća dakle ne samo spojeve koji ulaze u ložište, gorivo, kisik i dušik (te ostale komponente zraka), i one koji iz ložišta na kraju izlaze, produkte izgaranja, nego i čitav niz međuspojeva, koji nastaju i nestaju tijekom procesa izgaranja. Ti međuspojevi mogu biti vrlo nestabilni i izrazito reaktivni slobodni radikali, poput OH skupine ili elementarne kemijske tvari poput O, H i N atoma. Kao zajednički naziv za sve stabilne i nestabilne spojeve, za slobodne radikale te elementarne kemijske tvari koristit će se naziv kemijske vrste, preuzet iz anglosaksonske literature.

Sastav smjese, dakle zbira kemijskih vrsta, može se izraziti [44, 74-75] na više različitih načina. U ovoj se disertaciji to čini masenim udjelima, molarnim udjelima, koncentracijama i parcijalnim tlakovima. Ako je stanje smjese zadano temperaturom  $T$ , tlakom  $p$ , gustoćom  $\rho$  i brojem molova svake kemijske vrste  $n_i$ , ukupni se broj molova u smjesi može dobiti zbrojem molova pojedinačnih kemijskih vrsta:

$$n_T = \sum_{i=1}^{n_\alpha} n_i \quad (2.2)$$

gdje je  $n_\alpha$  ukupni broj kemijskih vrsta u smjesi. Molarni su udjeli tada dani sa:

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (2.3)$$

Moguće je postaviti jednadžbu stanja, uz pretpostavku da se radi o idealnom plinu, za svaku pojedinu kemijsku vrstu, te za čitavu smjesu:

$$p_i V = n_i R T \quad (2.4)$$

$$pV = n_T RT \quad (2.5)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta a  $p_i$  parcijalni tlak kemijske vrste  $i$ , te očito vrijedi da je suma parcijalnih tlakova svih kemijskih vrsta u smjesi jednaka ukupnom tlaku smjese:

$$p = \sum_{i=1}^{n_a} p_i \quad (2.6)$$

Usporedbom jednadžbe stanja smjese (2.5) i jednadžbe stanja za pojedinu kemijsku vrstu (2.4) dobije se odnos parcijalnih tlakova i molarnih udjela:

$$X_i = \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_T} \quad (2.7)$$

Iz jednadžbe stanja za pojedinu kemijsku vrstu (2.4) također se može dobiti i izraz za koncentraciju kemijske vrste. Koncentracija je po definiciji broj molova kemijske vrste u jediničnom volumenu:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} = X_i \frac{p}{RT} \quad (2.8)$$

Maseni udio je prema definiciji udio mase kemijske vrste  $i$  u jediničnoj masi smjese, ili kako se obje mase nalaze unutar istog volumena, maseni udio je odnos parcijalne gustoće i gustoće smjese:

$$Y_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{W_i C_i}{\rho} = \frac{W_i p_i}{\rho RT} = \frac{W_i X_i p}{\rho RT} = \frac{W_i n_i p}{n_T \rho RT} \quad (2.9)$$

gdje je  $W_i$  molekularna masa kemijske vrste  $i$ . Treba napomenuti da za prethodne izraze ne vrijede pravila indeksne notacije.

### 2.2.1. Arrheniusov zakon brzine reakcije

Brzina kojom pojedina elementarna kemijska reakcija utječe na promjenu koncentracija kemijskih vrsta koje u njoj sudjeluju, ovisi o koncentracijama tih kemijskih vrsta (reaktanata), o lokalnoj temperaturi i tlaku. Kako je u modelu koji se opisuje gradijent tlaka zanemariv, može se smatrati da brzina reakcije ne ovisi o njemu. Prema Arrheniusovom zakonu brzina reakcije  $k$  je funkcija lokalne temperature  $T$  u obliku [75, 26, 44]:

$$k = k_0 T^\alpha e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

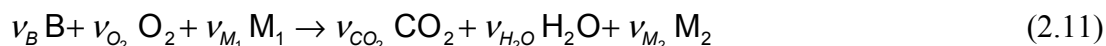
gdje je  $k_0 T^\alpha$  koeficijent brzine reakcije, a predstavlja učestalost sudara molekula,  $E_a$  energija aktivacije, a  $R$  opća plinska konstanta. Boltzmannov faktor

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

je udio molekula koje su stekle potrebnu energiju za reakciju. Pojedine veličine u Arrheniusovom izrazu, energija aktivacije  $E_a$ , koeficijent frekvencije sudara  $k_0$  i temperaturni eksponent  $\alpha$  uglavnom se ustanovljuju eksperimentalnim putem za svaku pojedinu reakciju, te se za veliki broj reakcija mogu naći u literaturi.

### 2.2.2. Globalni model izgaranja

U ložištu generatora pare paralelno se odvija više lanaca reakcija, svaki od kojih se sastoji od cijelog niza međureakcija. Tako se izgaranje metana odvija preko dva glavna paralelna lanca, jedan postepenim odbacivanjem jednog po jednog atoma vodika, a drugi preko etana. Paralelno s izgaranjem metana nastaju dušični oksidi. Sve se reakcije odvijaju u dva smjera, iako se to očituje većinom kod viših temperatura, tj. dolazi do disocijacije. Međutim nemaju sve te reakcije podjednaki utjecaj na ostale procese u ložištu. Kada je težište interesa pri modeliranju procesa u ložištu stavljeno na generaciju i prijenos topline, moguće je sistem izgaranja predstaviti jednostepenom globalnom reakcijom oksidacije goriva pri čemu nastaju dimni plinovi:



gdje su:

B - plinovito gorivo (mješavina vodika i ugljikovodika  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  i  $C_4H_{10}$ )

$M_1$ ,  $M_2$  - zbir ostalih kemijskih vrsta

$\nu$  - stehiometrijski koeficijent, broj molova koji sudjeluje u reakciji, bilo kao reaktant, ili kao produkt reakcije

Globalni se model može predočiti brzinom promjene masenog udjela kemijske vrste  $\alpha$  koji prema [75-76, 52] iznosi:

$$\frac{\partial Y_\alpha}{\partial t} = \nu_\alpha k Y_B \quad (2.12)$$

gdje je  $k$  brzina reakcije ili brzina izgaranja koja se propisuje Arrheniusovim zakonom brzine reakcije (2.10). Na taj se način mogu izraziti brzine promjene svih onih masenih udjela koji sudjeluju u reakciji, ili koje nastaju reakcijom (2.11). Međutim, s globalnim se modelom ne mogu izračunati koncentracije onih kemijskih vrsta koje nastaju kao međuprodukti (npr. CO), ili one koje nastaju kao posljedica nekih međureakcija (npr.  $NO_x$ ).

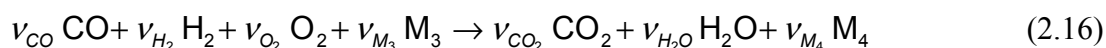
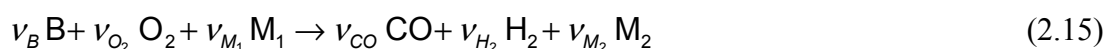
Globalni model izgaranja plina koji je prethodno bio ugrađen u model ložišta [52] razvijen je u [76] prema podacima iz [77]. Primjer brzine izgaranja prirodnog plina za jedan određeni sastav prema tome modelu iznosi:

$$k = 1.62344 \cdot 10^{11} e^{-\frac{251220}{RT}} \quad (2.13)$$

Ako je poznata donja ogrjevna vrijednost goriva  $H_d$  (donja zato što se u ložištima radi o temperaturama značajno višim od temperature kondenzacije vodene pare) moguće je izračunati toplinu koja se oslobađa izgaranjem goriva u jediničnom volumenu:

$$q_C''' = \rho H_d \frac{\partial Y_B}{\partial t} = \rho H_d \nu_B k Y_B \quad (2.14)$$

Postoje pokušaji [14, 5] da se mehanizam izgaranja modelira dvostepenom reakcijom:



Takav pristup međutim ništa ne govori o proračunavanju onih kemijskih vrsta koje su nam važne zbog svoje toksičnosti, poput dušičnih oksida, ozona itd. Da bi se dobila informacija o njihovoj produkciji potrebno je primijeniti detaljni model izgaranja.

### 2.2.3. Detaljni model izgaranja plina

Umjesto da se izgaranje opisuje pomoću jedne globalne reakcije, može se prići tako da se prate pojedini lanci reakcija. Lanac reakcija sastoji se iz čitavog niza elementarnih reakcija koji počinje inicirajućom reakcijom, u kojoj se najčešće radi o oslobađanju slobodnih radikala. Ti radikali, zbog velike reaktivnosti lagano ulaze u reakciju s još nedirnutim molekulama, te oslobađaju veći broj novih slobodnih radikala. Takve reakcije do kojih dolazi samo kad već postoji određena koncentracija slobodnih radikala, a koje ponovno oslobađaju iste ili različite slobodne radikale, zovu se propagacijske reakcije i vrlo su brze. Ukoliko ima više takvih reakcija lanac se razilazi na nekoliko grana. One pak reakcije u kojima slobodni radikali nestaju (čiji su rezultat stabilne molekule) zovu se terminirajuće reakcije jer njima završavaju lanci.

Brzina odvijanja lanca reakcija ovisi o brzini stvaranja slobodnih radikala, kao ključnog mehanizma, iako koncentracije slobodnih radikala mogu biti vrlo male. Osim toga pojedini slobodni radikali (npr. H, O, OH, N itd.) sudjeluju u više lanaca, te o njihovim koncentracijama ovisi koja će se od grana reakcija biti značajnije zastupljena.

Svakoj se reakciji u kojoj sudjeluje određeni skup kemijskih vrsta i koja se odvija brzinom reakcije  $k_f$ , suprostavlja jedna s identičnim skupom vrsta čija je brzina reakcije  $k_b$ . Kada se jedan sistem nađe u ravnoteži to znači da se više niti jedna koncentracija iz skupa ne mijenja.

Opći sistem od  $n_r$  parova suprostavljenih reakcija s ukupno  $n_\alpha$  kemijskih vrsta se može predstaviti sljedećim izrazom:



gdje su  $i$  i  $j$  indeksi koji se ne ponašaju prema pravilima indeksne notacije. Promjena koncentracije  $C_i$  kemijske vrste  $M_i$  kao posljedica  $n_r$  reakcija s  $n_\alpha$  kemijskih vrsta dana je za sistem reakcija (2.17) sa:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n_r} (v''_{ij} - v'_{ij}) k_{f,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v'_{kj}} + \sum_{j=1}^{n_r} (v'_{ij} - v''_{ij}) k_{b,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v''_{kj}} \quad (2.18)$$

U trenutku ravnoteže parovi suprostavljenih reakcija daju jednaki doprinos promjeni koncentracije, ali suprotnog predznaka. Stoga je i ukupna promjena koncentracije pri ravnotežnom stanju:

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 \quad (2.19)$$

Iz toga slijedi da za bilo koju reakciju  $j$  odnos brzina suprostavljenih reakcija iznosi:

$$\frac{k_{f,j}}{k_{b,j}} = \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_{i,e}^{(v''_{kj} - v'_{kj})} \equiv K_{C,j} \quad (2.20)$$

Vrijednost konstante ravnoteže za pojedinu reakciju ovisi samo o termodinamičkom stanju smjese, te se vrijednosti za pojedine kemijske vrste mogu naći u termodinamičkim tablicama [78] ili računati pomoću interpolacionih polinoma. Uz pomoć konstante ravnoteže izraz za promjenu koncentracije (2.18) može se zapisati kao:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n_r} (v_{ij}'' - v_{ij}') k_{f,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v_{kj}'} \left( 1 - \frac{1}{K_{C,j}} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{(v_{kj}'' - v_{kj}')} \right) \quad (2.21)$$

Vrijednost brzine reakcije se računa pomoću Arrheniusovog zakona (2.10) gdje se veličine triju konstanti  $k_{0,j}$ ,  $\alpha_j$ ,  $E_{a,j}$  određuju za svaku elementarnu reakciju eksperimentalno, a vrijednosti im se mogu naći u literaturi:

$$k_{f,j} = k_{0,j} T^{\alpha_j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \quad (2.22)$$

#### 2.2.4. Konstante ravnoteže

Suprostavljene kemijske reakcije odvijaju se uvijek u smjeru ravnoteže, tj. uspostavljanja takvog odnosa koncentracija sudionika u kojem je brzina promjene koncentracija svih sudionika jednaka nuli. Za svaku reakciju danu izrazom (2.17), uz uvjet kinetičke ravnoteže reakcije prema (2.18):

$$\sum_{i=1}^{n_\alpha} (v_i'' - v_i') k_f \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v_k'} + \sum_{i=1}^{n_\alpha} (v_i' - v_i'') k_b \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v_k''} = 0 \quad (2.23)$$

dobije se izraz za konstantu ravnoteže prema definiciji konstante ravnoteže kao odnosa brzina suprostavljenih reakcija (2.20):

$$K_C = \frac{k_f}{k_b} = \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_{k,e}^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.24)$$

gdje indeks  $e$  označava ravnotežno stanje (ekvilibrijum). Moguće je definirati više konstanti ravnoteže pomoću različitih veličina koje opisuju sastav smjese, preko parcijalnih tlakova, broja molova, molarnih udjela i masenih udjela:

$$K_p = \prod_{k=1}^{n_\alpha} p_{k,e}^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.25)$$

$$K_n = \prod_{k=1}^{n_\alpha} n_{k,e}^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.26)$$

$$K_X = \prod_{k=1}^{n_\alpha} X_{k,e}^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.27)$$

$$K_Y = \prod_{k=1}^{n_\alpha} Y_{k,e}^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.28)$$

Ako definiramo da je:

$$\Delta n = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} (v_k'' - v_k') \quad (2.29)$$

pomoću izraza za preračunavanje različitih veličina koje opisuju sustav (2.9) moguće je [26] sve te konstante ravnoteže međusobno dovesti u sljedeći odnos:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = K_n \left( \frac{p}{n_T} \right)^{\Delta n} = K_x (p)^{\Delta n} = K_Y (\rho RT)^{\Delta n} \prod_{k=1}^{n_{\alpha}} W_k^{(v_k'' - v_k')} \quad (2.30)$$

Osim za slučaj kad je  $\Delta n = 0$  jedino je vrijednost konstante  $K_p$ , za razliku od ostalih konstanti ravnoteže, funkcija samo temperature, te se može naći u termodinamičkim tablicama. Također je moguće izračunati konstantu ravnoteže iz promjene standardne Gibbsove slobodne energije prema relaciji kemijske termodinamike danoj u [26]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (2.31)$$

iz čega se dobiva izraz za konstantu ravnoteže:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (2.32)$$

U izrazu za brzinu promjene koncentracije kemijske vrste (2.21) potrebno je znati vrijednost recipročne konstante ravnoteže izražene koncentracijama  $K_C$ . Odnos između konstante ravnoteže dane parcijalnim tlakovima i one dane koncentracijama je dan izrazom (2.30):

$$K_p = K_C (RT)^{\sum_{k=1}^{n_{\alpha}} (v_k'' - v_k')} \quad (2.33)$$

Promjena standardne Gibbsove slobodne energije reakcije računa se iz standardnih molarnih specifičnih Gibbsovih slobodnih energija formacija koje su dane za svaku kemijsku vrstu u tablicama kao funkcija temperature:

$$\Delta G^0 = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} (v_k'' - v_k') \Delta g_{f,k}^0 \quad (2.34)$$

Molarna specifična Gibbsova slobodna energija formacije za kemijsku vrstu  $k$  računa se iz molarne specifične entalpije formacije kemijske vrste  $k$  i molarne specifične entropije kemijske vrste  $k$ :

$$\Delta g_{f,k} = \Delta H_{f,k} - T \Delta S_{f,k} \quad (2.35)$$

Pomoću koeficijenata polinoma koji interpoliraju standardne molarne specifične entalpije formacije kemijske vrste i standardne molarne specifične entropije formacije kemijske vrste  $k$ , i koji se mogu naći u raznim [26, 78] kemijskim termodinamičkim bazama podataka, moguće je izračunati te dvije veličine:

$$\frac{\Delta H_{f,k}^0}{RT} = a_{1,k} + \frac{a_{2,k}}{2} T + \frac{a_{3,k}}{3} T^2 + \frac{a_{4,k}}{4} T^3 + \frac{a_{5,k}}{5} T^4 + \frac{a_{6,k}}{T} \quad (2.36)$$

$$\frac{\Delta S_{f,k}^0}{R} = a_{1,k} \ln T + a_{2,k} T + \frac{a_{3,k}}{2} T^2 + \frac{a_{4,k}}{3} T^3 + \frac{a_{5,k}}{4} T^4 + a_{7,k} \quad (2.37)$$

Uvrštavanjem prethodna dva izraza u izraz za standardnu molarnu specifičnu Gibbsovu slobodnu energiju formacije kemijske vrste (2.35) dobije se:

$$\frac{\Delta g_{f,k}^0}{RT} = a_{1,k}(1 - \ln T) - \frac{a_{2,k}}{2}T - \frac{a_{3,k}}{6}T^2 - \frac{a_{4,k}}{12}T^3 - \frac{a_{5,k}}{20}T^4 + \frac{a_{6,k}}{T} - a_{k,i} \quad (2.38)$$

Kako su stehiometrijski koeficijenti poznati za pojedinu reakciju, mogu se izračunati koeficijenti polinoma za računanje promjene standardne Gibbsove slobodne energije reakcije (obratiti pažnju na sumaciju po svim kemijskim vrstama koje sudjeluju u reakciji):

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \sum_{k=1}^{n_\alpha} (v_k'' - v_k') \left[ a_{1,k}(1 - \ln T) - \frac{a_{2,k}}{2}T - \frac{a_{3,k}}{6}T^2 - \frac{a_{4,k}}{12}T^3 - \frac{a_{5,k}}{20}T^4 + \frac{a_{6,k}}{T} - a_{7,k} \right] \quad (2.39)$$

koji iznose:

$$a_l^r = \sum_{k=1}^{n_\alpha} (v_k'' - v_k') a_{l,k} \quad (2.40)$$

Konačni izraz za promjenu standardne Gibbsove slobodne energije reakcije je:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = a_1^r(1 - \ln T) - \frac{a_2^r}{2}T - \frac{a_3^r}{6}T^2 - \frac{a_4^r}{12}T^3 - \frac{a_5^r}{20}T^4 + \frac{a_6^r}{T} - a_7^r \quad (2.41)$$

Uvrstimo li taj izraz u jednadžbu (2.32) uz njeno prethodno uvrštenje u jednadžbu (2.33) dobivamo konačni izraz za računanje vrijednosti konstante ravnoteže dane koncentracijama:

$$K_C = (RT)^{-\sum_{k=1}^{n_\alpha} (v_k'' - v_k')} e^{-\left[ a_1^r(1 - \ln T) - \frac{a_2^r}{2}T - \frac{a_3^r}{6}T^2 - \frac{a_4^r}{12}T^3 - \frac{a_5^r}{20}T^4 + \frac{a_6^r}{T} - a_7^r \right]} \quad (2.42)$$

Konstanta ravnoteže u ovom je poglavlju izvedena za slučaj jedne reakcije. Prijelaz na sistem reakcija, kakav obuhvaća jednadžba promjene koncentracije kemijske vrste  $i$  (2.21) je izravan. Treba imati na umu da se mora naći takvo ravnotežno stanje u kojem će ravnotežne koncentracije zadovoljavati istovremeno sve reakcije sistema. Za reakciju  $j$  vrijedi da je vrijednost konstante ravnoteže dana sa:

$$K_{C,j} = (RT)^{-\sum_{k=1}^{n_\alpha} (v_{k,j}'' - v_{k,j}')} e^{-\left[ a_{1,j}^r(1 - \ln T) - \frac{a_{2,j}^r}{2}T - \frac{a_{3,j}^r}{6}T^2 - \frac{a_{4,j}^r}{12}T^3 - \frac{a_{5,j}^r}{20}T^4 + \frac{a_{6,j}^r}{T} - a_{7,j}^r \right]} \quad (2.43)$$

### 2.2.5. Temperatura izgaranja

U jednadžbi promjene koncentracije kemijske vrste (2.21) dvije veličine zavise o temperaturi, brzina reakcije  $k_{f,j}$  (2.22) i konstanta ravnoteže  $K_{C,j}$  (2.43). Da bi se sistem običnih diferencijalnih jednadžbi (2.21) mogao integrirati potrebno je poznavati trenutnu temperaturu  $T$ . Kako je proces izgaranja izrazito neizoterman, te su stoga vrijednosti temperature i koncentracija kemijskih vrsta izrazito spregnute, neophodno je temperaturu računati.

Ako je poznata početna temperatura  $T_0$ , te ako je temperatura u nekom trenutku  $T$ , moguće je, uz dani izraz za računanje standardnih molarnih specifičnih entalpija formacije kemijske vrste  $k$  (2.36), postaviti sljedeću relaciju:

$$\Delta H = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} v_k'' (\Delta H_{f,k}^0)_T - \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} v_k' (\Delta H_{f,k}^0)_{T_0} \quad (2.44)$$

gdje je  $\Delta H$  toplina privedena sistemu, koja je u slučaju adijabatskog plamena jednaka nuli, a ako se toplina dovodi (odvodi) sistemu može se propisati njena zavisnost o vremenu  $t$ . U slučaju sistema reakcija danog sustavom običnih diferencijalnih jednažbi (2.21), umjesto cjelobrojnih stehiometrijskih koeficijenata treba uvrstiti brojeve molova na početku  $n_{0,k}$ , te u nekom trenutku  $n_k$ :

$$\Delta H = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \left[ n_k (\Delta H_{f,k}^0)_T - n_{0,k} (\Delta H_{f,k}^0)_{T_0} \right] \quad (2.45)$$

ili je moguće preći na masene udjele prema jednažbi (2.9) pa dobiti specifičnu entalpiju privedenu sistemu:

$$\Delta h = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \left[ \frac{Y_k}{W_k} (\Delta H_{f,k}^0)_T - \frac{Y_{0,k}}{W_k} (\Delta H_{f,k}^0)_{T_0} \right] \quad (2.46)$$

Zamjenom masenih udjela koncentracijama dobije se:

$$\Delta h = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \left[ \frac{C_k}{\rho} (\Delta H_{f,k}^0)_T - \frac{C_{0,k}}{\rho} (\Delta H_{f,k}^0)_{T_0} \right] \quad (2.47)$$

Iz jednog od tih izraza moguće je izračunati temperaturu  $T$ . Nadalje, ako se derivira po vremenu dobije se brzina promjene specifične entalpije unesene u sistem:

$$\frac{d}{dt} (\Delta h) = \frac{d}{dt} \left[ \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \frac{C_k}{\rho} (\Delta H_{f,k}^0)_T \right] \quad (2.48)$$

Uz prethodno usvojenu pretpostavku da se proces izgaranja odvija uz konstantni volumen dobije se volumenski toplinski tok između reaktivnog sistema i okoline:

$$\rho \frac{d}{dt} (\Delta h) = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \frac{d}{dt} \left[ C_k (\Delta H_{f,k}^0)_T \right] \quad (2.49)$$

### 2.2.6. Izgaranje u sistemu $H_2-O_2$

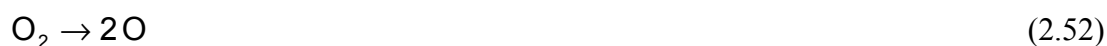
Kako je izgaranje plinovitog goriva kompleksan mehanizam koji se sastoji iz niza lanaca reakcija, ovdje će se mehanizam rastaviti na nekoliko logičkih cjelina, s ciljem lakšeg prikazivanja. Posebno su dani sistemi vodik-kisik, vodik-zrak i metan-zrak, te konačno prirodni plin-zrak. Takav je postupak sistematizacije fizikalno opravdan jer izgaranje prirodnog plina sadrži u sebi i nastajanje i nestajanje molekularnog vodika, iako ga prirodni plin ne mora u sebi sadržavati. Do pojave vodika pri izgaranju prirodnog plina dolazi zbog već prije spomenute višestepenosti procesa izgaranja koji sadrži veliki broj elementarnih reakcija.

U procesu izgaranja opisanom sistemom reakcija najaktivnije kemijske vrste su slobodni radikali. Prema kemijskoj terminologiji [26] slobodni su radikali karakterizirani nesparenim elektronima. Atomarni vodik je primjer slobodnog radikala:



gdje su s točkama označeni elektroni. Na lijevoj strani nalazi se molekularni vodik, kojemu elektronski par daje stabilnost spoju. Međutim dva atoma vodika, svaki s jednim elektronom, su vrlo nestabilni, izrazito reaktivni (spremni na ulazak u reakciju), te su vrlo kratkog trajanja. Iako može biti zbunjujuće, uobičajeno je u kemijskoj kinetici ne označavati slobodne radikale s nesparenim elektronima kao u prethodnom izrazu, nego samo kao H.

Brzina kojom se odvija prijelaz iz jednih stabilnih kemijskih vrsta, tj. reaktanata (u sistemu vodik-kisik  $H_2$  i  $O_2$ ), u druge, produkte (u ovom slučaju  $H_2O$ ), ovisi upravo o tim najaktivnijim vrstama, dakle slobodnim radikalima (u ovom slučaju O, H, OH i  $HO_2$ ). Osim navedenih kemijskih vrsta pojavljuju se i neke stabilne kemijske vrste kao međustepenice u izgaranju. Molekularni vodik je primjer takve vrste kod izgaranja metana, a u prethodnom se primjeru pojavljuje vodikov peroksid ( $H_2O_2$ ). Pregled kemijskih vrsta koje se pojavljuju pri izgaranju vodika u kisiku dan je u tablici 2.1. Prethodno definirani prijelaz iz reaktanata u produkte zove se lanac reakcija i tipično se sastoji od tri vrste elementarnih reakcija. Lanac započinju inicirajuće reakcije (engl. *chain-initiating*), koje oslobađaju slobodne radikale, npr.:



Slijede propagirajuće reakcije (engl. *chain-propagating*), koje konzumiraju slobodne radikale te generiraju nove, npr.:



Kao podgrupa propagirajućih reakcija mogu se navesti reakcije (engl. *chain-branching*) koje generiraju više slobodnih radikala nego što ih konzumiraju, te su na neki način kombinacija inicirajućih i propagirajućih, ali kako one ne mogu početi odvijanje lanca reakcija (nego ga samo ubrzavaju), imaju ista svojstva kao i propagirajuće reakcije. Te su reakcije kao i propagirajuće obično izrazito brze, te kao primjer u sistemu vodik-kisik mogu se navesti sljedeće:



Na kraju lanaca nalaze se terminirajuće reakcije (engl. *chain-terminating*) koje konzumiraju slobodne radikale, ali kao rezultat daju samo stabilne kemijske vrste, npr.:



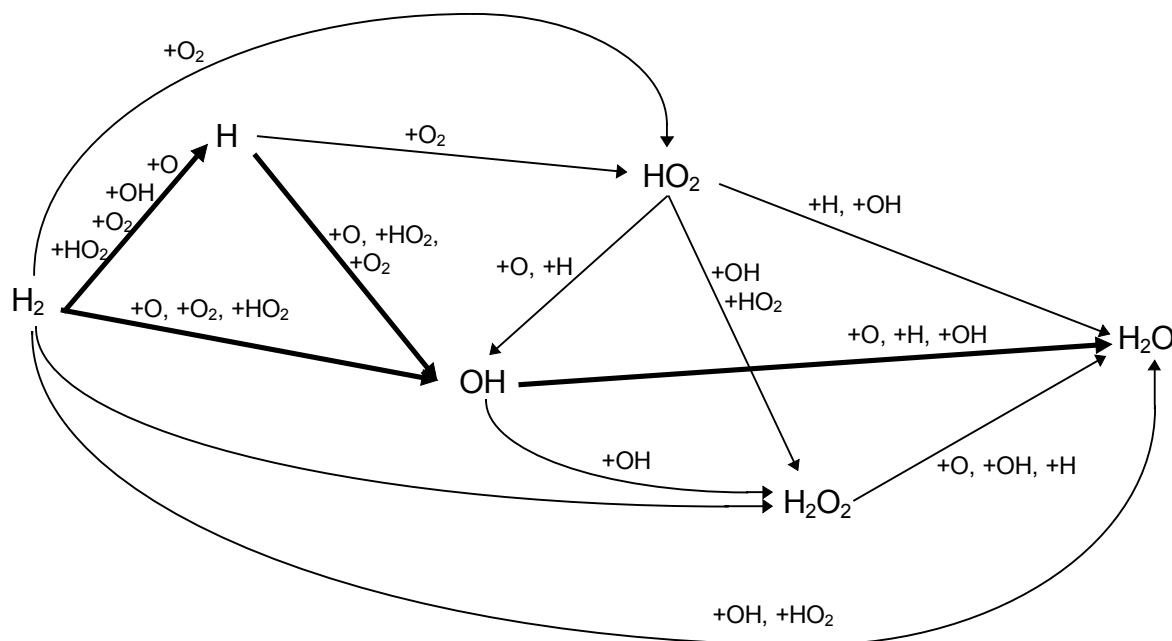
Može se primijetiti da su terminirajuće reakcije suprotne po smjeru od inicirajućih. Sve reakcije su u stvari dvostrane, te se parovi suprotstavljenih reakcija (engl. *opposing reactions*) uvijek bilježe zajedno:



Koji će od dva smjera prevladati kao dominantni, ovisi o koncentracijama sudionika i o temperaturi na kojoj se smjesa nalazi. Tako će isti par suprotstavljenih reakcija pri niskim temperaturama imati ulogu inicirajućih reakcija, a pri visokim terminirajućih.

Tablica 2.1. Kemijske vrste u sistemu reakcija vodik-kisik

oznaka	radikali	naziv
H <sub>2</sub>		molekularni vodik
O <sub>2</sub>		molekularni kisik
H <sub>2</sub> O		voda
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		vodikov peroksid
H	·H	atomarni vodik, radikal vodika
O	·O	atomarni kisik, radikal kisika
OH	·OH	radikal hidroksida (hidroksil)
HO <sub>2</sub>	HO· <sub>2</sub>	radikal peroksida



Slika 2.1. Sistem reakcija vodik-kisik

Par suprotstavljenih reakcija (2.64) koji sadrži u sebi raspadanje molekularnog vodika na atomarni, bio bi sam po sebi vrlo slab (spor) kao inicijator lanca reakcija, jer je dominantan povratni smjer već kod vrlo niskih koncentracija atomarnog vodika. Tek kod visokih temperatura razbijanje vodika postaje značajno, ali u procesu izgaranja su interesantne one

inicirajuće reakcije koje su značajne kod niskih temperatura. Razbijanje vodika uvelike se ubrzava sudaranjem molekule vodika s trećim tijelima (engl. *third body*), koja ne sudjeluju u samoj reakciji, ali ju pospješuju. Treća tijela mogu biti molekule stabilnih kemijskih vrsta, inertne kemijske vrste (poput argona) te stijenke komore u kojoj se izgaranje odvija i u reakcijama se označavaju s M. Tako će par suprostavljenih reakcija (2.64) biti predstavljen sa:



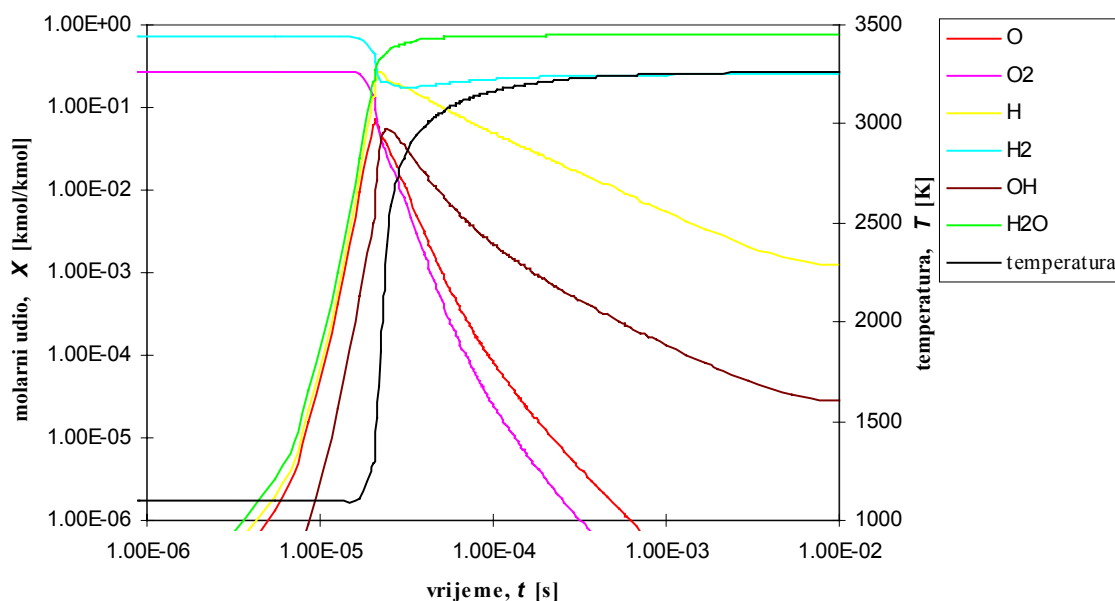
Koncentracija te nesudjelujuće, katalizatorske kemijske vrste se dobije ponderiranim zbrajanjem koncentracija stabilnih i inertnih kemijskih vrsta. Težinski faktori nazivaju se efikasnosti trećih tijela (engl. *third body efficiency*).

Sistemi reakcija obično se prikazuju dijagramima poput onog danog na slici 2.1. U tom je dijagramu shematski prikazana oksidacija vodika te on ne sadrži sve kemijske reakcije sistema, npr. ne prikazuje nastajanje atomarnog kisika. Deblje linije označuju prevladavajuće lance reakcija pri uvjetima izgaranja.

Tablica 2.2. Osnovne reakcije sistema vodik-kisik prema [15] i [21]

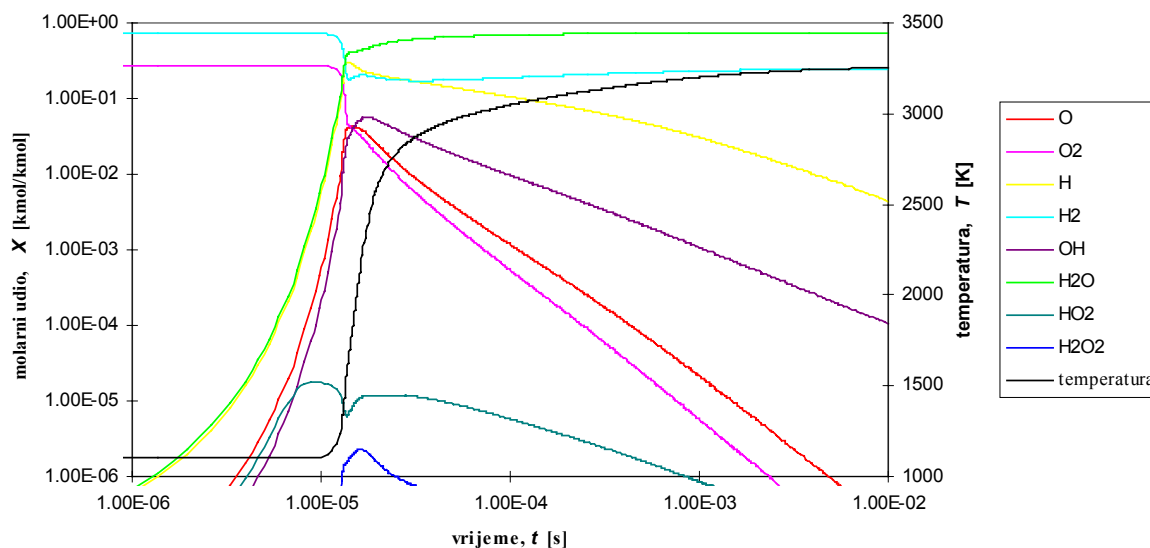
<i>j</i>	Reakcija	$k_0$	$E_a/R$	$\alpha$
1.	$\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$	1.7000E+13	9.1145E+03	-0.3700
2.	$\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$	2.5000E+09	3.8774E+03	0.0000
3.	$\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	6.3000E+10	2.9710E+03	0.0000
4.	$\text{OH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	7.6000E+09	5.0356E+02	0.0000
5.	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.7000E+10	2.4060E+04	0.0000
6.	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	7.0000E+10	0.0000E+00	-0.5000
7.	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3.0000E+13	0.0000E+00	-1.0000
8.	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	2.0000E+13	0.0000E+00	-1.5000

U traženju optimalnog sistema reakcija koji će predstaviti izgaranje vodika u kisiku može se krenuti od reakcija u kojima sudjeluju samo  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  i  $\text{OH}$ , kakav je predložen u [15]. Vrijednosti parametara iz jednadžbe (2.22) za svaku od reakcija sistema dani su u tablici 2.2. Sistemu iz [15] dodana je reakcija broj 5 prema [21] jer se pokazalo da je to važna inicirajuća reakcija i da se njenim uključivanjem rezultati simulacije bolje poklapaju s eksperimentalnim podacima.



Slika 2.2. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta u sistemu reakcija vodik-kisik prema tablici 2.2

Računanjem promjena koncentracija kemijskih vrsta u vremenu prema sistemu diferencijalnih jednadžbi (2.21) pomoću Gearove metode (dodatak F, [42]) dobiveni su rezultati prikazani na slici 2.2. Pokazalo se međutim da se točniji rezultati dobivaju upotrebom detaljnijeg modela koji osim spomenutih kemijskih vrsta sadrži i  $\text{HO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Usporedbom većeg broja radova iz područja kemijske kinetike [13-25, 79] došlo se do sistema reakcija danih pod rednim brojevima 1-21 u tablici 2.6. Prilikom odabira uglavnom se slijedio princip uzimanja u obzir novijih podataka, ali tamo gdje oni ili nisu bili dostupni ili je većina autora imala drugačije koeficijente uzeti su stariji podaci. Rezultati dobiveni integracijom tog sistema reakcija, uz iste početne uvjete, prikazana je na slici 2.3. Može se primijetiti da je reakcija opisana složenijim mehanizmom počela nešto ranije, ali da je izgaranje u stvari usporeno. Obradeno je sveukupno oko 400 elementarnih reakcija (pri izgaranju prirodnog plina u zraku) preuzetih od više autora, tako da je ukupan broj slogova u bazi koja je pripremljena za potrebe ovoga rada iznosio oko 2000.



Slika 2.3. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta u sistemu reakcija vodik-kisik prema tablici 2.6, reakcije 1-21

### 2.2.7. Nastajanje dušičnih oksida u ložištima

U drugoj polovici dvadesetog stoljeća je postalo očito da su dušični oksidi  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$ , pod zajedničkom oznakom  $\text{NO}_x$ , glavni uzročnici nastanka smoga i ozona u urbanim sredinama [80]. Osim toga,  $\text{NO}_x$  sudjeluje u lančanoj reakciji koja dovodi do smanjivanja ozona u stratosferi što povećava količinu ultraljubičastih zraka koje stižu do Zemlje [81]. Kao rezultat tih saznanja smanjivanje nastajanja dušičnih oksida je postala značajna tema u području izgaranja.

Četiri su osnovna mehanizma nastajanja dušičnih oksida za sada identificirana [82]. To su termički, promptni, preko  $\text{N}_2\text{O}$ , te iz goriva. Termički  $\text{NO}$  ili tzv. Zeldovichev  $\text{NO}$ , nastaje pri određenim višim temperaturama, te će biti detaljnije opisan u sljedećem poglavlju. Promptni  $\text{NO}$  nastaje prilikom izgaranja ugljikovodika na samoj fronti plamena rekombinacijom radikala  $\text{CH}$  i molekularnog dušika u  $\text{HCN}$ :



Atomarni dušik dalje oksidira u  $\text{NO}$ . Ovaj se mehanizam odvija kod nižih temperatura (1000 K) nego termički, te postaje vrlo značajan kod podstehiometrijskih plamenova [83]. Kako je međutim u ložištima generatora pare plamen uglavnom (osim lokalno, npr. u zoni primara) nadstehiometrijski, ovaj je mehanizam zanemaren u ovome radu.

Treći mehanizam nastanka  $\text{NO}$  ide preko dušik (I) oksida,  $\text{N}_2\text{O}$ . Ovaj je mehanizam značajan pri nižim temperaturama i pri nadstehiometrijskom plamenu [83], te će biti detaljnije opisan u sljedećem poglavlju. Mehanizam nastajanja  $\text{NO}_x$  iz goriva se uglavnom pojavljuje pri izgaranju ugljena, brzim pretvaranjem dušika vezanog u gorivu u amonijak,  $\text{NH}_3$ , ili u  $\text{HCN}$ . U nadstehiometrijskom će plamenu do dvije trećine dušika vezanog u gorivu prijeći u  $\text{NO}$ , dok se kod podstehiometrijskog plamena taj udio smanjuje, da bi dostigao minimum za  $\lambda = 0.7$  [83]. Kako je ovaj rad posvećen plinovitom gorivu u kojem nema dušika vezanog u gorivu, tako je taj mehanizam zanemaren.

Koristeći matematički model izgaranja plinovitog goriva opisan u ovome radu moguće je projektirati takva ložišta koja će smanjiti produkciju  $\text{NO}_x$ . Takve se modifikacije izgaranja nazivaju primarnim metodama. Kod već postojećih objekata primjena primarnih metoda, koje su uglavnom vezane za geometriju objekta, bila bi ili preskupa ili nemoguća. Na te je objekte moguće primijeniti sekundarne metode za smanjivanje produkcije  $\text{NO}_x$ , koje uglavnom obuhvaćaju dodavanje aditiva u gorivo.

Smanjivanje maksimalne temperature u ložištu doprinosi slabljenju termičkog mehanizma nastajanja  $\text{NO}$ . Temperatura se može smanjiti povećanjem pretička zraka, recirkulacijom dimnih plinova, dodavanjem vodene pare ili nekog drugog inertnog plina te postavljenjem gorionika u više nivoa. Izgaranjem u više nivoa može se postići i smanjenje produkcije dušičnih oksida koji nastaju ostalim mehanizmima. Prvi nivo je podstehiometrijski,  $\lambda = 0.7$ , da bi se smanjilo nastajanje  $\text{NO}_x$  iz goriva i preko  $\text{N}_2\text{O}$ , te je zbog nižih temperatura neizgorene smjese smanjeno djelovanje termičkog mehanizma. Zbog djelovanja zračenja smjesa se dalje hladi prije ulaska u zonu drugog nivoa plamenika, gdje ulazi zrak da bi u cjelini bila dobivena nadstehiometrijska smjesa. Zbog nižih temperatura značajno je smanjeno djelovanje termičkog mehanizma. U trećem nivou ponovo se dodaje gorivo, te se ponovnim izgaranjem reducira  $\text{NO}$ .

Jedna od sekundarnih metoda smanjivanja produkcije  $\text{NO}_x$  u ložštima je dodavanje amonijaka,  $\text{NH}_3$ , uz postojanje katalizatora. Ovaj je mehanizam aktivan u širokom rasponu temperatura, ali je osjetljiv na taloženje sumpora na katalizatoru.

Dodavanje amonijaka na izlazu iz ložišta bez postojanja katalizatora efikasno je samo u uskom pojasu temperatura, negdje oko 1300 K. Pri višim temperaturama još bi se povećala produkcija  $\text{NO}_x$ , a pri nižim je temperaturama metoda neefikasna. Moguće je smanjenje optimalne temperature do 1000 K uz dodavanje vodika. Reagiranjem amonijaka s  $\text{OH}$  stvara se  $\text{NH}_2$ :



koji će zatim reducirati  $\text{NO}$ :



Da ne bi došlo do značajnog izlaska amonijaka iz ložišta broj molova amonijaka ne smije biti više od 50% veći od broja molova dušik (II) oksida [83]. U tom je slučaju potrebno dobro miješanje, što se postiže ubrizgavanjem vodene pare pod visokim pritiskom, zajedno s amonijakom.

Druga mogućnost je dogrijavanje dimnih plinova ubrizgavanjem dodatnog goriva, da bi se postigla potrebna temperatura DeNOX procesa. Moguće je i komprimiranje dimnih plinova, čime se postiže potrebna temperatura, ubrizgavanje amonijaka, te se nakon redukcije  $\text{NO}$ , plinovi ekspanziraju u turbini, čime se vraća energija uložena za komprimiranje.

### 2.2.8. Sistem $\text{H}_2$ -zrak

Uz kemijske vrste koje sudjeluju ili nastaju pri izgaranju vodika u kisiku (tab. 2.1) prilikom izgaranja vodika u zraku treba još uzeti u obzir i molekularni i atomarni dušik te tri dušična oksida prema tablici 2.3.

Tablica 2.3. Dušični spojevi u sistemu reakcija vodik-zrak

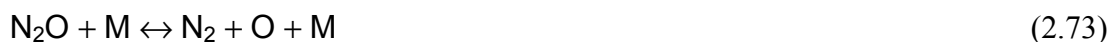
oznaka	radikali	naziv
N <sub>2</sub>		molekularni dušik
N	·N	atomarni dušik, radikal dušika
NO		dušik (II) oksid
N <sub>2</sub> O		dušik (I) oksid
NO <sub>2</sub>		dušik (IV) oksid

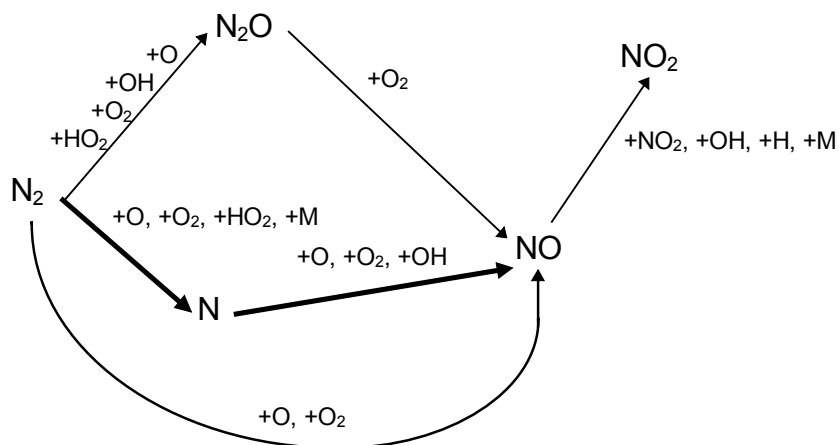
Mehanizmi nastajanja dušičnih oksida, te njihove redukcije, u različitim postrojenjima [82-90], uključujući kemijske lance produkcije NO<sub>x</sub> prilikom izgaranja [18, 20, 25], su intenzivno proučavani tijekom posljednjih 50 godina. Za goriva koja ne sadrže dušične spojeve mogu se opisati četiri mehanizma produkcije NO, od kojih se samo tri pojavljuju kada je vodik gorivo. Zeldovichev ili termički mehanizam pri ravnotežnim koncentracijama slobodnih radikala je svakako najjednostavniji od njih. Pod pretpostavkom ravnotežnih koncentracija jedino je atomarni N dodatna prijelazna kemijska vrsta, a kako njena koncentracija ne ovisi o kemijskoj kinetici izgaranja smjese nije potrebno detaljno pratiti oksidaciju goriva, nego samo sljedeće tri reakcije:



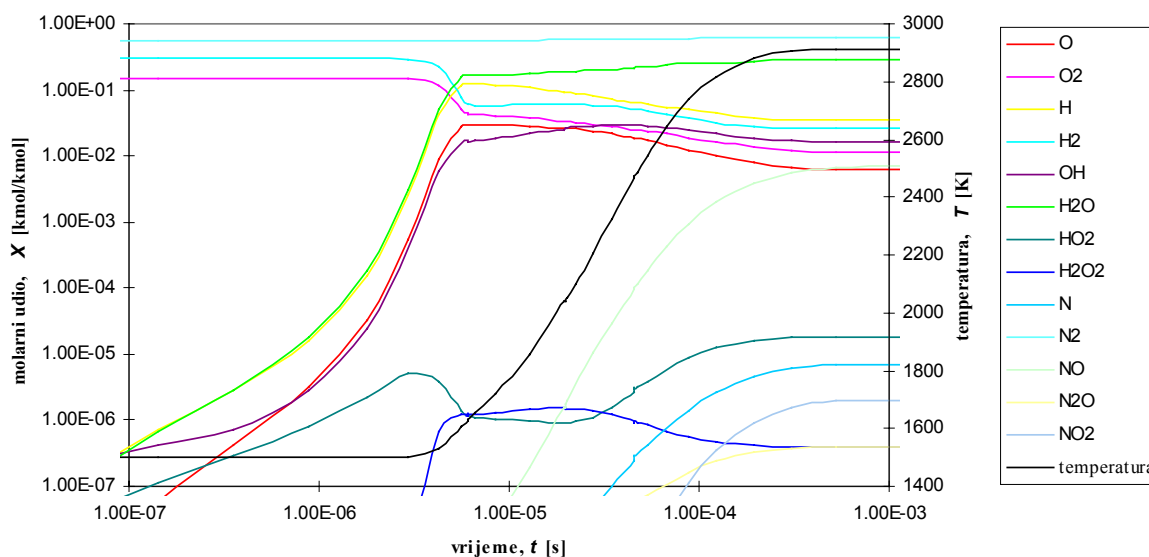
Pretpostavka o ravnotežnoj koncentraciji slobodnih radikala je međutim uglavnom zadovoljena samo u području dogorijevanja izvan plamena, ali nikako na samoj fronti plamena, gdje brza produkcija slobodnih radikala i relativno spor proces rekombinacije istih dovodi do visoko nadravnotežnih koncentracija radikala O te time gore navedeni Zeldovichev mehanizam (2.70-2.72) zahtjeva detaljni proračun procesa oksidacije goriva.

Treći mehanizam produkcije NO je preko dušik (I) oksida (N<sub>2</sub>O), koji se prema [20] sastoji od sljedećih reakcija:



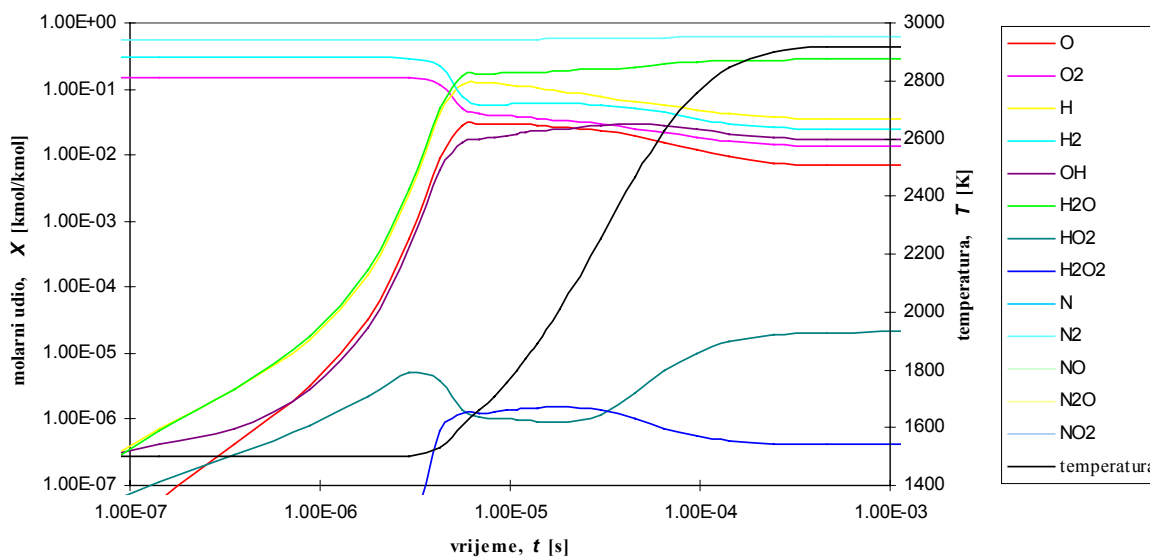


Slika 2.4. Mehanizmi nastajanja dušičnih oksida u sistemu vodik-zrak



Slika 2.5. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta u sistemu reakcija vodik-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-37

Zanemarene su kemijske vrste u kojima dolazi do rekombinacije atomarnog dušika i vodika ( $NH$ ,  $NNH$ ,  $N_2H_2$ ,  $HNO$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2$ ) zbog razloga navedenih u prošlom poglavlju. Osim toga je dodan mehanizam nastajanja dušik (IV) oksida, te još nekoliko manje važnih reakcija Zeldovichevog i  $N_2O$  mehanizma, te su svi uključeni mehanizmi nastajanja dušičnih oksida prilikom izgaranja vodika u zraku prikazani na slici 2.4, a pripadni su koeficijenti za reakcije pod rednim brojevima 22-37 dani u tablici 2.6.



Slika 2.6. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta u sistemu reakcija vodik-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-21

Rezultat simulacije sistema vodik-zrak, kakav je prethodno opisan i dan prema tablici 2.6, reakcije 1-37, prikazan je na slici 2.5. Razlog zašto proces izgaranja počinje ranije leži u znatno višoj početnoj temperaturi (1500 K), za razliku od prethodnog primjera gdje je smjesa vodika i kisika imala početnu temperaturu od 1100 K. Također se može primijetiti i znatno manji nagib temperature, tj. sporije oslobađanje topline. To se objašnjava činjenicom da je smjesa goriva (vodika) i oksidanta (kisika) razrijeđena značajno uglavnom neutralnim plinom (dušikom). Iako dušik sudjeluje u reakciji, stvaranje dušičnih oksida je interesantno samo po sebi, a ne kao značajni činilac procesa oksidacije vodika i oslobađanja topline. Potvrda da je to tako može se vidjeti usporedbom slike 2.5 sa slikom 2.6. Očito je da su razlike sasvim zanemarive, te da dušikova kemija nema utjecaja na izgaranje vodika.

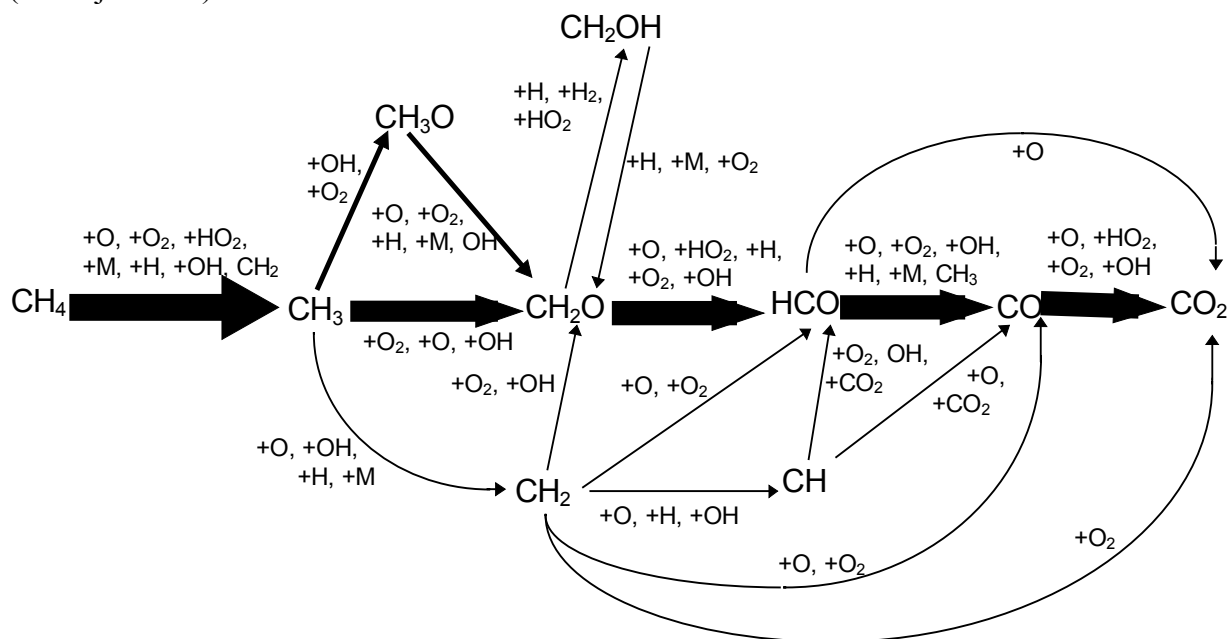
Tablica 2.4. Spojevi u sistemu reakcija metan-zrak, tzv. C lanac oksidacije

oznaka	radikali	naziv
CH <sub>4</sub>		metan
CH <sub>3</sub>	·CH <sub>3</sub>	metilni radikal
CH <sub>2</sub>	:CH <sub>2</sub>	metilni radikal
CH	:ĊH	metilni radikal
CH <sub>2</sub> O		
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O·	
CH <sub>2</sub> OH	·CH <sub>2</sub> OH	
HCO	HĊO	
CO		ugljik (II) oksid
CO <sub>2</sub>		dušik (IV) oksid

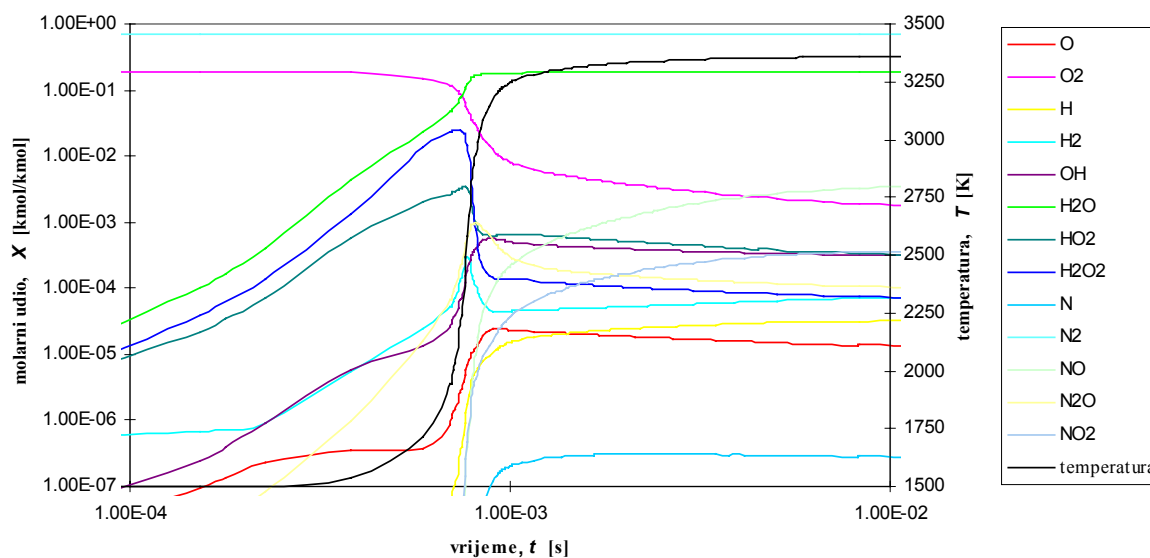
### 2.2.9. Sistem CH<sub>4</sub>-zrak

Prema [5, 13, 20] oksidacija metana odvija se u dva glavna lanca. Oba lanca kreću tako da metan (CH<sub>4</sub>) izgubi jedan H atom i tako nastane metilni radikal (CH<sub>3</sub>), što je opisano

reakcijama 43-50 u tablici 2.6. Prvi (tzv. C lanac) se nastavlja oksidacijom metilnog radikala pri čemu nastaje  $\text{CH}_2\text{O}$  (reakcije 51-53). Taj dalje postepeno gubi vodikove atome te je rezultat ugljik (II) oksid (reakcije 86-99), te nakon daljnje oksidacije ugljik (IV) oksid (reakcije 39-42).



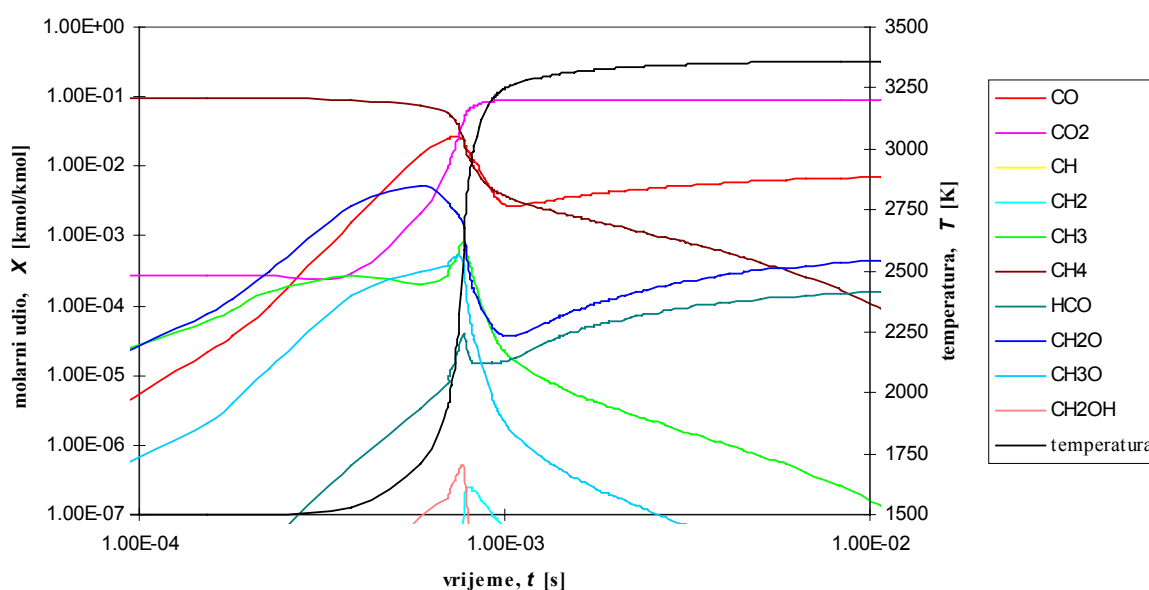
Slika 2.7. Mehanizam oksidacije metana, C lanac



Slika 2.8a. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (I dio) u sistemu reakcija metan-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-99

Tok C lanca oksidacije metana prikazan je na slici 2.7. Osim prethodno opisane glavne linije lanca postoje i nekoliko manje važnih laterala koje većina autora navode. Najznačajnija je prema sl. 2.8b oksidacija metilnog radikala  $\text{CH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{O}$  (reakcije 58-60), koji zatim gubi vodikov atom (reakcije 78-82). Osim toga, može se uočiti krak od metilnog radikala ( $\text{CH}_3$ ) nastavljaćući postepenim gubitkom vodikovih atoma (reakcije 61-77) i konačnom oksidacijom, međutim taj se krak lanca pokazao u ovom slučaju zanemarivim. Ukupno, C

lanac oksidacije metana obuhvaća kemijske vrste dane u tablici 2.4 i reakcije 39-99 u tablici 2.6.



Slika 2.8b. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (II dio) u sistemu reakcija metan-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-99

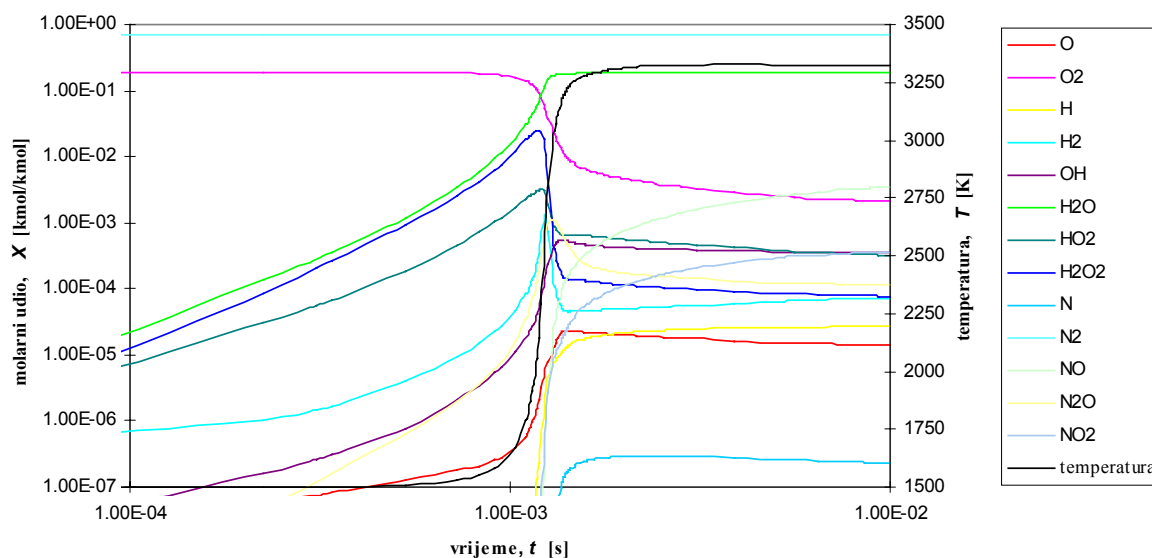
Izgaranjem stehiometrijske smjese metana i zraka pri atmosferskom tlaku i s početnom temperaturom od 1500 K dobiveni su rezultati prikazani na slikama 2.8a-b. Treba primijetiti da je izgaranje metana značajno sporije nego izgaranje vodika što potvrđuje intuitivno znanje. Tek sada dolazi do izražaja značaj uključivanja radikala  $\text{HO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  u model izgaranja vodika, jer su prilikom oksidacije metana ti radikali značajno prisutniji nego  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  i  $\text{OH}$ . To je posljedica sporijeg procesa i time više vremena za rekombinaciju izrazito aktivnih radikala, čije su koncentracije dakle niže. Kako je njihova reaktivnost međutim značajno veća, tako je praćenje njihovih koncentracija neophodno. Zamjetan je i utjecaj  $\text{N}_2\text{O}$  na nastanak dušik (II) oksida, što je također najvjerojatnije posljedica niže brzine odvijanja procesa oslobađanja topline.

Tablica 2.5. Spojevi u sistemu reakcija metan-zrak, tzv.  $\text{C}_2$  lanac oksidacije

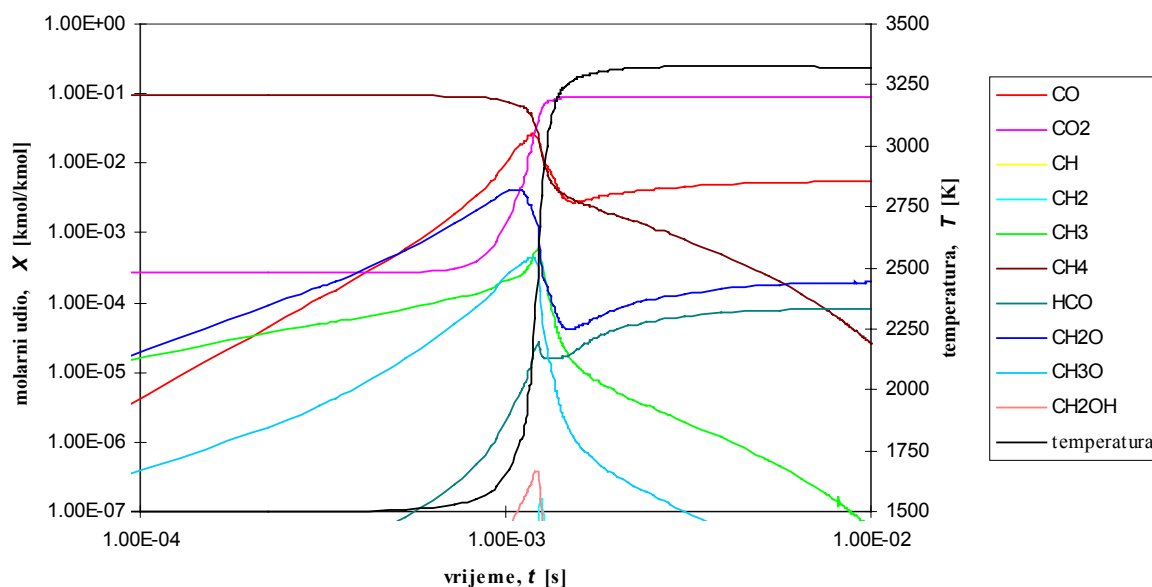
oznaka	radikali	naziv
$\text{C}_2\text{H}_6$		etan
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	etilni radikal
$\text{C}_2\text{H}_4$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	etilni radikal
$\text{C}_2\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	etilni radikal
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}$	etilni radikal
$\text{C}_2\text{H}$	$:\dot{\text{C}}\text{C}\text{H}$	etilni radikal
$\text{CH}_2\text{CO}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{O}$	
$\text{HCCO}$	$\text{H}\dot{\text{C}}\dot{\text{C}}\text{O}$	



(reakcije 106-119), zatim gubi atom ugljika (reakcije 120-121), te konačno prelazi u ugljik (II) oksid (reakcije 61-64). Osim te glavne linije postoji i više lateralnih, danih reakcijama 122-143. Daljnja oksidacija kemijskih vrsta označenih plavom bojom prikazana je slici 2.7. Da bi se modelirao  $C_2$  lanac oksidacije metana potrebno je već uvedenim reakcijama dodati reakcije 100-143 iz tablice 2.6, te kemijske vrste dane u tablici 2.5.



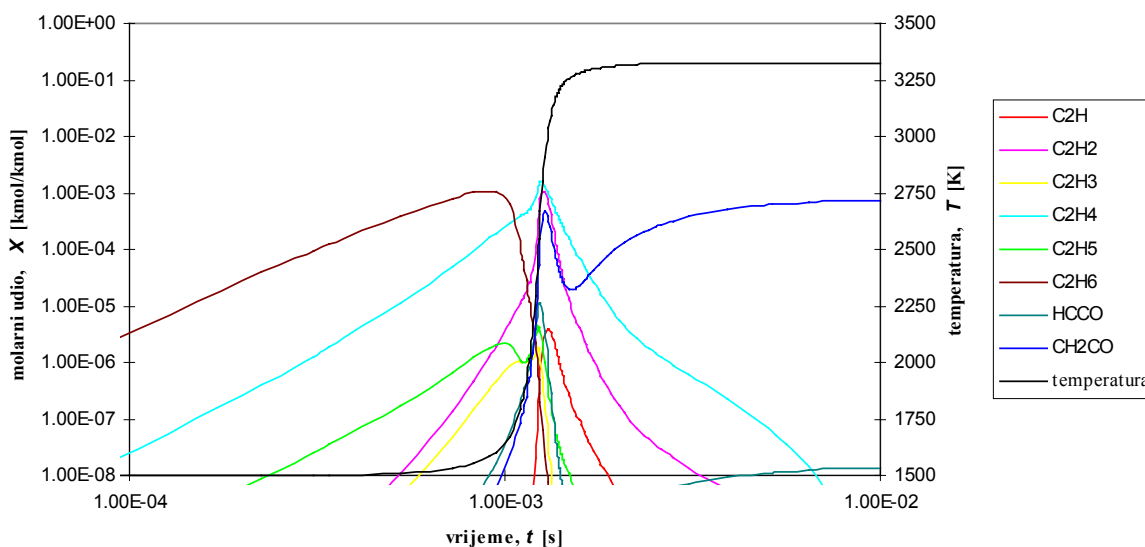
Slika 2.10a. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (I dio) u sistemu reakcija metan-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-143



Slika 2.10b. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (II dio) u sistemu reakcija metan-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-143

Simulacija izgaranja je ponovljena na istom primjeru, dakle oksidacija stehiometrijske smjese metana i zraka pri atmosferskom tlaku i s početnom temperaturom od 1500 K (sl. 2.10a-c). Razlika između dva modela je očita usporedbom slika 2.10 i 2.8, dakle rezultati modeliranja

procesa oksidacije metana sa i bez uzimanja u obzir tzv. C<sub>2</sub> lanca. U prethodnom slučaju dolazi do značajnog usporenja procesa (2-3 puta), te prema tome nije moguće zanemariti proces oksidacije metana rekombinacijom metilnog radikala u etan, te njegovim daljnjim izgaranjem.



Slika 2.10c. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (III dio) u sistemu reakcija metan-zrak prema tablici 2.6, reakcije 1-143

Prema slici 2.10c može se zaključiti da se metilni radikal rekombinira u etan i pri nižim temperaturama, ali do daljnje oksidacije dolazi tek značajnim povišenjem temperature, kada etan vrlo naglo prelazi u C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, a ovaj gotovo momentalno u C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Daljnja se oksidacija uglavnom odvija tek kod visokih temperatura, i to prelaskom (preko C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) bilo u C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ili u CH<sub>2</sub>CO, te daljnjim izgaranjem preko CH<sub>2</sub>, HCCO i C<sub>2</sub>H.

Tablica 2.6. Reakcije sistema metan-zrak

No	reakcija	$k_0$	$E_a$	$\alpha$	referenca
1.	$H+H+M \leftrightarrow H_2+M$	1.00E+12	0.00E+00	-1.00	[21]
2.	$H+HO_2 \leftrightarrow H_2+O_2$	2.50E+10	2.93E+06	0.00	[25]
3.	$H+HO_2 \leftrightarrow H_2O+O$	1.00E+10	4.49E+06	0.00	[19]
4.	$H+HO_2 \leftrightarrow OH+OH$	2.50E+11	7.95E+06	0.00	[25]
5.	$H+O+M \leftrightarrow OH+M$	6.20E+10	0.00E+00	-0.60	[13]
6.	$H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$	2.10E+12	0.00E+00	-1.00	[20]
7.	$H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$	1.60E+16	0.00E+00	-2.00	[13]
8.	$H_2+O \leftrightarrow H+OH$	1.80E+07	3.73E+07	1.00	[19]
9.	$H_2+O_2 \leftrightarrow OH+OH$	1.70E+10	2.00E+08	0.00	[20]
10.	$H_2+OH \leftrightarrow H_2O+H$	2.63E+10	2.16E+07	0.00	[22]
11.	$H_2O_2+M \leftrightarrow OH+OH+M$	1.20E+14	1.90E+08	0.00	[20]
12.	$H_2O_2+H \leftrightarrow H_2+HO_2$	1.70E+09	1.57E+07	0.00	[17]
13.	$H_2O_2+H \leftrightarrow H_2O+OH$	1.00E+10	1.50E+07	0.00	[17]
14.	$H_2O_2+O \leftrightarrow HO_2+OH$	2.80E+10	2.68E+07	0.00	[17]
15.	$H_2O_2+OH \leftrightarrow HO_2+H_2O$	1.00E+10	7.54E+06	0.00	[21]
16.	$HO_2+HO_2 \leftrightarrow H_2O_2+O_2$	2.00E+09	0.00E+00	0.00	[19]
17.	$HO_2+OH \leftrightarrow H_2O+O_2$	5.00E+10	4.19E+06	0.00	[21]
18.	$O+HO_2 \leftrightarrow O_2+OH$	4.80E+10	4.19E+06	0.00	[21]
19.	$O+O+M \leftrightarrow O_2+M$	1.89E+07	-7.49E+06	0.00	[13]

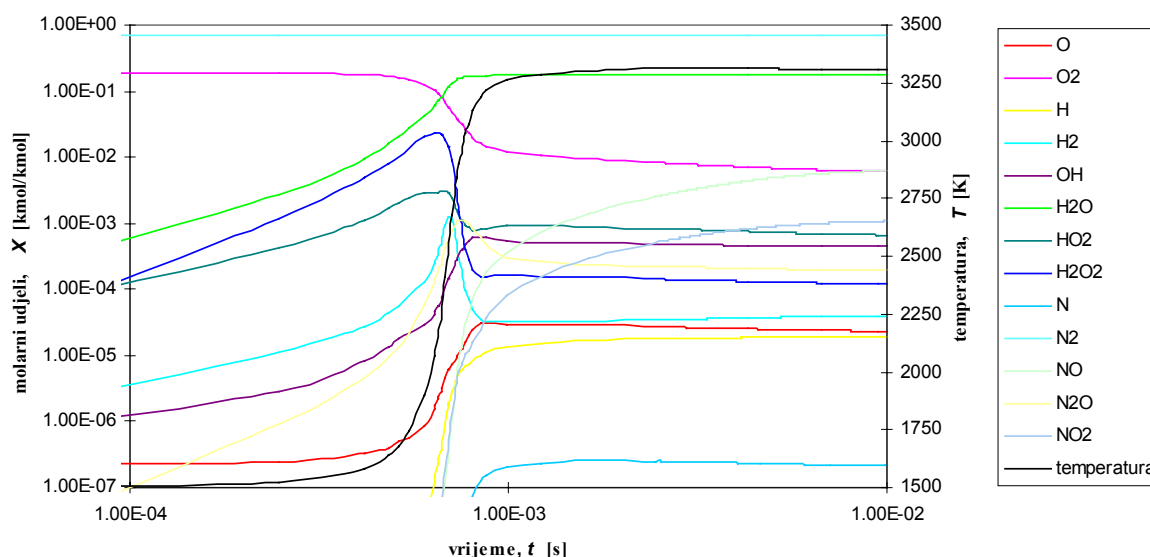
No	reakcija	$k_0$	$E_a$	$\alpha$	referenca
20.	$O_2+H\leftrightarrow O+OH$	2.00E+11	7.03E+07	0.00	[17]
21.	$OH+OH\leftrightarrow H_2O+O$	7.60E+09	4.19E+06	0.00	[15]
22.	$N+O_2\leftrightarrow NO+O$	6.40E+06	2.63E+07	1.00	[25]
23.	$N+OH\leftrightarrow NO+H$	4.20E+10	0.00E+00	0.00	[22]
24.	$N_2+M\leftrightarrow N+N+M$	9.90E+17	5.54E+08	-1.50	[15]
25.	$N_2+O\leftrightarrow NO+N$	6.89E+10	3.14E+08	0.00	[22]
26.	$N_2O+M\leftrightarrow N_2+O+M$	1.60E+11	2.16E+08	0.00	[13]
27.	$N_2O+H\leftrightarrow N_2+OH$	7.60E+10	6.32E+07	0.00	[22]
28.	$N_2O+O\leftrightarrow N_2+O_2$	1.00E+11	1.18E+09	0.00	[20]
29.	$N_2O+O\leftrightarrow NO+NO$	1.00E+11	1.18E+09	0.00	[20]
30.	$N_2O+OH\leftrightarrow N_2+HO_2$	2.00E+09	4.19E+07	0.00	[13]
31.	$NO+M\leftrightarrow N+O+M$	5.20E+18	3.16E+08	-1.50	[15]
32.	$NO+HO_2\leftrightarrow NO_2+OH$	3.02E+09	1.00E+07	0.50	[22]
33.	$NO+NO+O_2\leftrightarrow NO_2+NO_2$	7.95E+03	0.00E+00	0.00	[22]
34.	$NO+NO\leftrightarrow N_2+O_2$	4.80E+20	1.80E+08	-2.50	[15]
35.	$NO+O_2\leftrightarrow NO_2+O$	1.90E+09	1.95E+08	0.00	[22]
36.	$NO_2+M\leftrightarrow NO+O+M$	1.10E+13	2.76E+08	0.00	[13]
37.	$NO_2+H\leftrightarrow NO+OH$	3.50E+11	6.28E+06	0.00	[13]
38.	$N+CO_2\leftrightarrow NO+CO$	1.90E+08	1.42E+07	0.00	[13]
39.	$CO+HO_2\leftrightarrow CO_2+OH$	5.80E+10	9.60E+07	0.00	[20]
40.	$CO+O+M\leftrightarrow CO_2+M$	6.17E+08	1.26E+07	0.00	[13]
41.	$CO+O_2\leftrightarrow CO_2+O$	2.50E+09	2.00E+08	0.00	[20]
42.	$CO+OH\leftrightarrow CO_2+H$	1.51E+04	-3.19E+06	1.30	[22]
43.	$CH_4+M\leftrightarrow CH_3+H+M$	2.10E+14	3.91E+08	0.00	[22]
44.	$CH_4+CH_2\leftrightarrow CH_3+CH_3$	1.30E+10	3.98E+07	0.00	[20]
45.	$CH_4+H\leftrightarrow CH_3+H_2$	2.24E+01	3.64E+07	3.00	[22]
46.	$CH_4+HO_2\leftrightarrow CH_3+H_2O_2$	1.80E+08	7.83E+07	0.00	[13]
47.	$CH_4+O\leftrightarrow CH_3+OH$	1.20E+04	3.19E+07	2.08	[20]
48.	$CH_4+O_2\leftrightarrow CH_3+HO_2$	7.90E+10	2.34E+08	0.00	[13]
49.	$CH_4+OH\leftrightarrow CH_3+H_2O$	3.50E+00	8.37E+06	3.08	[20]
50.	$CH_3+H\leftrightarrow CH_4$	2.63E+25	-1.10E+07	-5.10	[18]
51.	$CH_3+O\leftrightarrow CH_2O+H$	1.30E+11	8.33E+06	0.00	[22]
52.	$CH_3+O_2\leftrightarrow CH_2O+OH$	5.20E+10	1.45E+08	0.00	[20]
53.	$CH_3+OH\leftrightarrow CH_2O+H_2$	4.20E+09	0.00E+00	0.00	[22]
54.	$CH_3+M\leftrightarrow CH_2+H+M$	1.90E+13	3.83E+08	0.00	[20]
55.	$CH_3+H\leftrightarrow CH_2+H_2$	2.00E+08	1.26E+07	0.70	[22]
56.	$CH_3+O\leftrightarrow CH_2+OH$	5.00E+10	5.02E+07	0.00	[20]
57.	$CH_3+OH\leftrightarrow CH_2+H_2O$	6.00E+07	8.37E+06	0.70	[22]
58.	$CH_3+HO_2\leftrightarrow CH_3O+OH$	2.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
59.	$CH_3+O_2\leftrightarrow CH_3O+O$	7.00E+09	1.07E+08	0.00	[20]
60.	$CH_3+OH\leftrightarrow CH_3O+H$	1.70E+07	1.31E+07	0.96	[18]
61.	$CH_2+O\leftrightarrow CO+H+H$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
62.	$CH_2+O\leftrightarrow CO+H_2$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
63.	$CH_2+O_2\leftrightarrow CO+H_2O$	1.90E+07	-4.19E+06	0.00	[13]
64.	$CH_2+O_2\leftrightarrow CO+OH+H$	8.60E+07	-2.09E+06	0.00	[20]
65.	$CH_2+H\leftrightarrow CH+H_2$	7.30E+14	0.00E+00	-1.56	[20]
66.	$CH_2+O\leftrightarrow CH+OH$	5.00E+10	5.02E+07	0.00	[20]
67.	$CH_2+O\leftrightarrow HCO+H$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[22]
68.	$CH_2+O_2\leftrightarrow CH_2O+O$	5.00E+10	3.77E+07	0.00	[13]
69.	$CH_2+O_2\leftrightarrow CO_2+H+H$	1.60E+09	4.19E+06	0.00	[20]
70.	$CH_2+O_2\leftrightarrow CO_2+H_2$	6.90E+08	2.09E+06	0.00	[20]
71.	$CH_2+O_2\leftrightarrow HCO+OH$	4.30E+07	-2.09E+06	0.00	[20]
72.	$CH_2+OH\leftrightarrow CH+H_2O$	1.13E+04	1.26E+07	2.00	[13]
73.	$CH_2+OH\leftrightarrow CH_2O+H$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
74.	$CH+CO_2\leftrightarrow HCO+CO$	3.40E+09	0.00E+00	0.00	[13]
75.	$CH+O\leftrightarrow CO+H$	5.70E+10	0.00E+00	0.00	[20]
76.	$CH+O_2\leftrightarrow HCO+O$	3.30E+10	0.00E+00	0.00	[20]
77.	$CH+OH\leftrightarrow HCO+H$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]

No	reakcija	$k_0$	$E_a$	$\alpha$	referenca
78.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	2.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
79.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	1.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
80.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	6.30E+07	1.09E+07	0.00	[13]
81.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
82.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	1.00E+11	1.05E+08	0.00	[20]
83.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	1.00E+11	1.05E+08	0.00	[13]
84.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	2.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
85.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.48E+10	6.28E+06	0.00	[13]
86.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{M}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{H}+\text{M}$	3.31E+13	3.39E+08	0.00	[13]
87.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CH}_4$	1.00E+11	2.34E+07	0.00	[15]
88.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{H}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{H}_2$	1.00E+11	1.93E+07	0.00	[22]
89.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1.00E+11	3.56E+07	0.00	[15]
90.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{OH}$	1.80E+10	1.29E+07	0.00	[13]
91.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{HO}_2$	6.00E+10	1.34E+08	0.00	[15]
92.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}\leftrightarrow\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	2.40E+08	4.19E+06	0.00	[22]
93.	$\text{HCO}+\text{M}\leftrightarrow\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	1.60E+11	6.15E+07	0.00	[20]
94.	$\text{HCO}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{CO}+\text{CH}_4$	3.02E+10	0.00E+00	0.00	[18]
95.	$\text{HCO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CO}+\text{H}_2$	4.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
96.	$\text{HCO}+\text{O}\leftrightarrow\text{CO}+\text{OH}$	1.00E+11	0.00E+00	0.00	[22]
97.	$\text{HCO}+\text{O}\leftrightarrow\text{CO}_2+\text{H}$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
98.	$\text{HCO}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{CO}+\text{HO}_2$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[22]
99.	$\text{HCO}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+11	0.00E+00	0.00	[13]
100.	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_6$	3.18E+38	1.16E+07	-7.00	[13]
101.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_3$	4.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
102.	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	2.10E+11	8.04E+07	0.00	[20]
103.	$\text{CH}_3+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
104.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{HCO}$	1.60E+06	3.12E+06	1.20	[13]
105.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3$	2.00E+09	4.02E+06	0.00	[20]
106.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_4$	5.50E-02	3.47E+07	4.00	[20]
107.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	5.40E-01	2.18E+07	3.50	[20]
108.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{O}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{OH}$	2.50E+10	2.66E+07	0.00	[20]
109.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$	8.70E+06	7.58E+06	1.05	[13]
110.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	3.20E+09	2.10E+07	0.00	[20]
111.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}+\text{M}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5+\text{M}$	6.37E+21	-2.26E+05	-28.00	[13]
112.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	1.10E+11	3.56E+07	0.00	[20]
113.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	4.80E+09	5.15E+06	0.00	[20]
114.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{M}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2+\text{M}$	2.60E+14	3.32E+08	0.00	[20]
115.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{M}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}+\text{M}$	3.00E+12	1.34E+08	0.00	[20]
116.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[13]
117.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_3$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
118.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	4.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
119.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{OH}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.00E+09	0.00E+00	0.00	[13]
120.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$	2.20E+07	1.08E+07	1.00	[20]
121.	$\text{CH}_2+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	3.20E+10	0.00E+00	0.00	[20]
122.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{M}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}+\text{M}$	4.20E+13	4.48E+08	0.00	[13]
123.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{OH}$	3.16E+12	6.28E+07	-0.60	[13]
124.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	6.00E+09	2.93E+07	0.00	[20]
125.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}$	3.60E+01	5.82E+06	2.70	[20]
126.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{OH}$	2.00E+05	1.26E+08	1.50	[13]
127.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	3.20E+08	8.37E+05	0.00	[20]
128.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CO}$	4.83E-07	-8.37E+03	4.00	[13]
129.	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	4.10E+02	3.60E+06	2.39	[20]
130.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}+\text{CO}$	5.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
131.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{O}$	6.00E+08	0.00E+00	0.00	[20]
132.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2\leftrightarrow\text{HCO}+\text{CO}$	2.40E+09	0.00E+00	0.00	[20]
133.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	3.30E+10	0.00E+00	0.00	[20]
134.	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}+\text{M}$	3.60E+12	2.48E+08	0.00	[20]
135.	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}_2$	7.50E+10	3.35E+07	0.00	[20]

No	reakcija	$k_0$	$E_a$	$\alpha$	referenca
136.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{OH}$	1.00E+10	3.35E+07	0.00	[13]
137.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	2.80E+10	0.00E+00	0.00	[20]
138.	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+09	1.26E+07	0.00	[20]
139.	$\text{HCCO} + \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]
140.	$\text{HCCO} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.00E+11	0.00E+00	0.00	[13]
141.	$\text{HCCO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	1.00E+11	0.00E+00	0.00	[13]
142.	$\text{HCCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{OH}$	1.50E+09	1.05E+07	0.00	[20]
143.	$\text{HCCO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CO} + \text{H}$	1.00E+10	0.00E+00	0.00	[20]

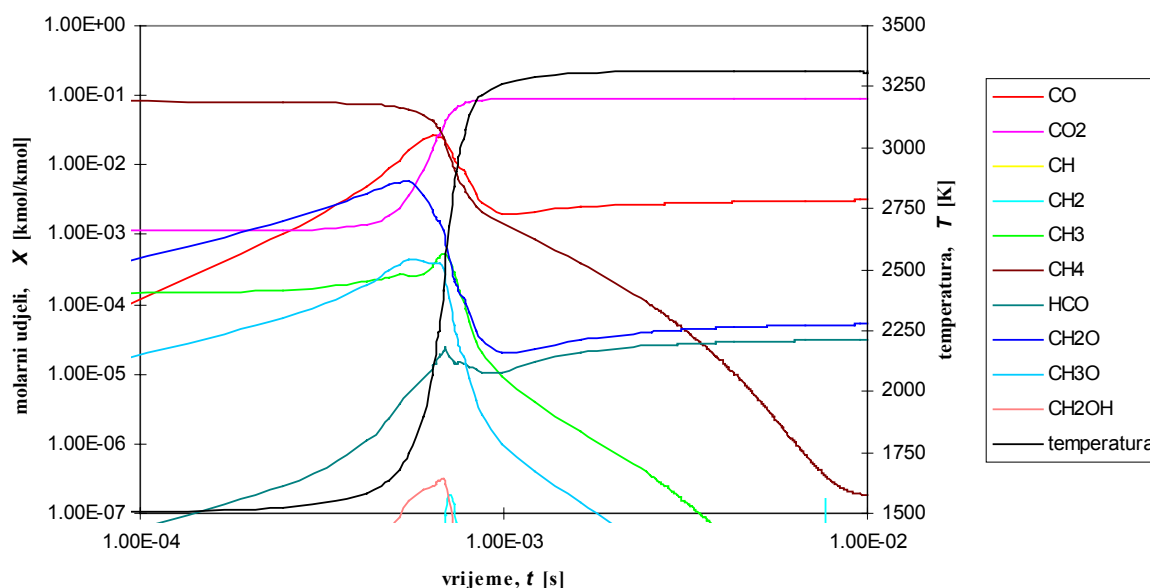
### 2.2.10. Sistem prirodni plin-zrak

Prirodni se plin sastoji od metana ( $\text{CH}_4$ ), te nešto etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propana ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butana ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), viših ugljikovodika, dušika ( $\text{N}_2$ ), vodika ( $\text{H}_2$ ), kisika ( $\text{O}_2$ ) i sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Koncentracije propana, butana i viših ugljikovodika su uglavnom tako male da je njihovo zanemarivanje sasvim opravdano s obzirom da bi trebalo dodati još nekoliko stotina elementarnih reakcija koji bi opisivale njihovo izgaranje u zraku.

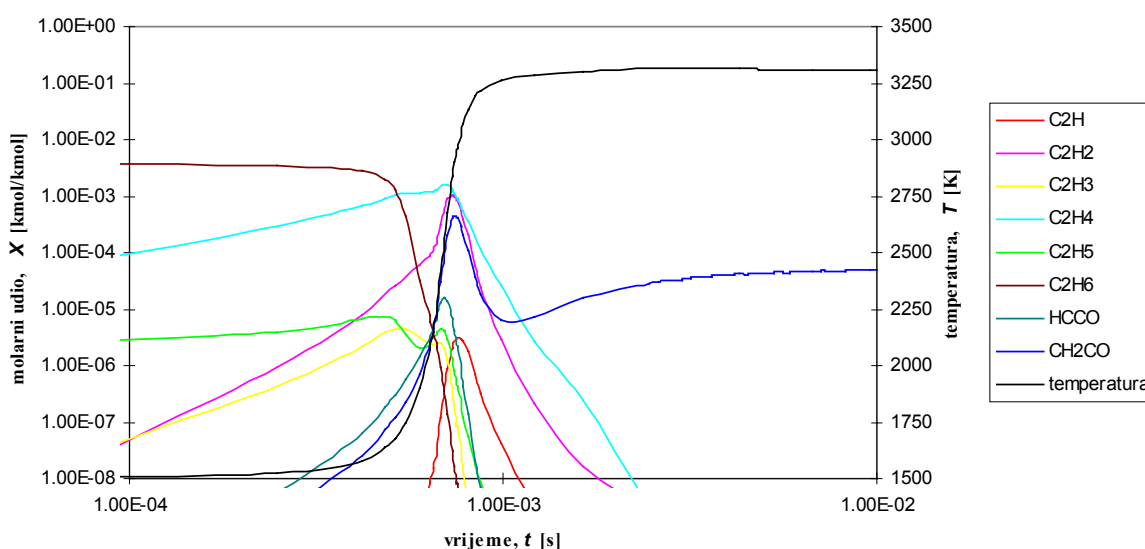


Slika 2.11a. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (I dio) pri izgaranju prirodnog plina

Pretpostavljeno je da se može zanemariti koncentracija sumporovodika, jer bi njeno uključivanje značilo dodavanje kemijske kinetike spojeva sumpora, a ne bi značajno utjecalo na proces izgaranja goriva, niti na stvaranje dušičnih oksida. Jedino bi interes za proces produkcije sumpornih oksida mogao opravdati takav pristup. Dušik, vodik i kisik su već implicitno uključeni u izgaranje metana u zraku, kao i etan, koji nastaje spajanjem dvaju  $\text{CH}_3$  radikala i predstavlja tzv.  $\text{C}_2$  lanac izgaranja metana, koji je kako se pokazalo, neophodno uzeti u obzir.



Slika 2.11b. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (II dio) pri izgaranju prirodnog plina



Slika 2.11c. Promjena molarnih udjela kemijskih vrsta (III dio) pri izgaranju prirodnog plina

Prema tome, ako prirodni plin pojednostavimo kao mješavinu metana i etana, što nije daleko od stvarnosti, sistem elementarnih reakcija dan u tablici 2.6 predstavlja kinetiku izgaranja prirodnog plina u zraku. Sastav prirodnog plina dan je u tablici 2.7.

Rezultati simulacije prethodno navedenim sistemom reakcija (tab. 2.6) primijenjenog na oksidaciju prirodnog plina prema [3] i zraka, uz pretičak zraka od  $\lambda = 1.05$ , prikazani su na slici 2.11. Najvažnija razlika u odnosu na prethodni primjer (sl. 2.10) je u tome što se izgaranje odvija brže, što se može objasniti pretičkom zraka u ovome primjeru, dok se u prethodnom radilo o stehiometrijskoj smjesi.

Tablica 2.7. Sastav prirodnog plina prema [3]

Sastav goriva	X	Y	Y'
	[kmol/kmol]	[kg/kg]	[kg/kg]
CH <sub>4</sub>	0.8130	0.701	0.701
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0285	0.046	0.060
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0040	0.010	dodano etanu
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0014	0.004	dodano etanu
CO <sub>2</sub>	0.0089	0.021	0.021
N <sub>2</sub>	0.1435	0.217	0.218
ostalo	0.0007	0.001	dodano dušiku

## 2.3. MODELIRANJE TRANSPORTNIH PROCESA

U prethodnom je poglavlju prezentiran model izgaranja plina, ali u njemu nije definirano određivanje početnih uvjeta te što se događa s produktima nakon izgaranja. Takav je model adekvatan procesu koji se odvija u kemijskom reaktoru, gdje za vrijeme odvijanja kemijskih procesa nema pritjecanja reaktanata niti ispuštanja produkata. Međutim, u ložištu je proces izmjene tvari i strujanja iste vrlo važan dio procesa i nikako se ne može zanemariti.

Moguće je materijalni volumen zamisliti kao kemijski reaktor i na njemu primijeniti prethodni kinetički model, ali je jednostavnije pratiti što se odvija u pojedinom prostornom volumenu. Da bi se moglo prezentirati kako strujanje utječe na procese u ložištu, potrebno je iznijeti mehanizam praćenja transportnih procesa sa strane točke u prostoru, ili njenog reprezentanta, infinitezimalnog volumena.

### 2.3.1. Opća transportna jednadžba

Osnovni zakoni postavljeni su za materijalni volumen  $V_m$ , a pomoću Reynoldsovog transportnog teorema [91] mogu se prevesti u formu koja vrijedi za infinitezimalni prostorni volumen (dodatak B). Diferencijalni oblik brzine promjene fizikalne veličine  $\varphi$  dan je sa:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi)}_{\text{akumulacija}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j \varphi)}_{\text{konvekcija}} = \underbrace{S_\varphi}_{\text{izvor / ponor}} + \underbrace{\frac{\partial J_{\varphi,j}}{\partial x_j}}_{\text{difuzija}} \quad (2.77)$$

gdje je  $\rho\varphi$  volumenska gustoća neke fizikalne veličine, koja je definirana u prostoru i vremenu funkcijom:

$$\varphi = \varphi(x_i, t) \quad (2.78)$$

$v_j$  brzina strujanja fluida,  $S_\varphi$  volumenski izvor veličine  $\varphi$ , a  $J_{\varphi,j}$  difuzijski fluks te veličine kroz površine infinitezimalnog prostornog volumena. Članovi u jednadžbi (2.77) imaju sljedeće fizikalno značenje: prvi član na lijevoj strani jednadžbe je promjena fizikalne veličine  $\varphi$  u vremenu, dok je drugi član izmjena te veličine s okolnim prostorom putem konvekcije. Na desnoj strani prvi član je volumenski izvor ili ponor veličine, a posljednji član predstavlja difuzivnu izmjenu veličine s okolnim prostorom.

Pojedini osnovni zakoni dobivaju se iz izraza (2.77) uvrštavanjem vrijednosti za  $\varphi$ ,  $S_\varphi$  i  $J_{\varphi,j}$  prema shemi danoj u tablici 2.8.

**Zakon održanja mase** (jednadžba kontinuiteta):

Masa materijalnog volumena je konstantna.

Primjenom Reynoldsovog transportnog teorema taj zakon u diferencijalnom obliku glasi [5]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j) = 0 \quad (2.79)$$

**Zakon brzine promjene količine gibanja** (jednadžba količine gibanja, impulsna jednadžba, prvi Cauchyjev zakon):

Brzina promjene količine gibanja materijalnog volumena je jednaka zbroju vanjskih masenih i površinskih sila koje djeluju na materijalni volumen.

Prijelazom pomoću Reynoldsovog transportnog teorema s materijalnog volumena na prostorni dobije se diferencijalni oblik gornjeg zakona za nestacionarno strujanje stlačivog fluida [5]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j v_i) = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.80)$$

gdje je  $f_i$  vektor masene gustoće vanjskih sila, a  $\sigma_{ij}$  tenzor naprezanja u fluidu. Jednadžba (2.80) je vektorska, dakle sadrži tri skalarne jednadžbe. Tenzor naprezanja je simetričan tenzor, što je moguće dokazati primjenom zakona brzine promjene momenta količine gibanja (jednadžbe momenta količine gibanja, drugog Cauchyjevog zakona):

$$\sigma_{kj} = \sigma_{jk} \quad (2.81)$$

**Zakon brzine promjene masenog udjela kemijske vrste** u višekomponentnom sistemu (jednadžba transporta kemijske vrste, jednadžba transporta mase):

Brzina promjene masenog udjela kemijske vrste u materijalnom volumenu je jednaka zbroju brzine nastajanja i brzine dovođenja te kemijske vrste u materijalni volumen.

Za nestacionarno strujanje stlačivog fluida primjenom Reynoldsovog transportnog teorema se dobije [5]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha - \frac{\partial j_{\alpha,j}}{\partial x_j} \quad (2.82)$$

gdje je  $Y_\alpha$  maseni udio kemijske vrste  $\alpha$  u infinitezimalnom volumenu,  $\omega_\alpha$  brzina nastajanja (izvor ili ponor), a  $j_{\alpha,j}$  fluks te vrste kroz površine volumena. Dvije potonje veličine je potrebno za svaku komponentu propisati odgovarajućom konstitutivnom relacijom.

### Zakon brzine promjene unutrašnje energije:

Brzina promjene unutrašnje energije u materijalnom volumenu je jednaka brzini dovođenja topline materijalnom volumenu te snazi rada koji okolina vrši na materijalnom volumenu.

Kako je brzina promjene unutrašnje energije u ložištu gotovo jednaka brzini promjene entalpije, ova je veličina, uz zanemarenje brzine promjene tlaka te prijelaza mehaničke energije u toplinsku, izabrana kao relevantna. To je sasvim opravdano obzirom na veličine toplinskih tokova u ložištu. Za nestacionarno strujanje stlačivog fluida primjenom se Reynoldsovog transportnog teorema dobije jednadžba transporta entalpije [5] u ložištu (energetska jednadžba):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q''' - \frac{\partial q_j}{\partial x_j} \quad (2.83)$$

gdje je  $q_j$  gustoća toplinskog toka kroz površine infinitezimalnog volumena,  $q'''$  izvor/ponor topline, a  $h$  specifična entalpija.

U ložištu su značajna dva izvora topline: zbog prevladavanja egzotermnih kemijskih reakcija oslobađa se toplina  $q_C'''$  te toplina  $q_R'''$  koja se izmjenjuje zračenjem s okolinom volumena:

$$q''' = q_C''' + q_R''' \quad (2.84)$$

Potrebno je dakle propisati konstitutivnim relacijama vrijednosti dvaju izvora i toka.

Tablica 2.8. Pregled osnovnih zakona održanja

Naziv	$\varphi$	$S_\varphi$	$J_{\varphi,j}$	jednadžba
Jednadžba kontinuiteta	1	0	0	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = 0$
Jednadžba količine gibanja	$v_i$	$\rho f_i$	$\sigma_{ij}$	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_i) = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$
Jednadžba kemijske vrste $\alpha$	$Y_\alpha$	$\omega_\alpha$	$-j_{\alpha,j}$	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha - \frac{\partial j_{\alpha,j}}{\partial x_j}$
Jednadžba entalpije	$h$	$q'''$	$-q_j$	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q''' - \frac{\partial q_j}{\partial x_j}$

Predmet ovoga rada je stacionarni model procesa u ložištu generatora pare, te se prvi član lijeve strane u jednadžbama (2.79-2.80, 2.82-2.83) može izostaviti. Procesi na dimnoj strani ložišta su vrlo brzi, te se stoga njihova dinamika može zanemariti. Interes u ovome radu je

prvenstveno na nastanku polutanata prilikom izgaranja prirodnog plina, a na taj proces vremenska promjena rubnih uvjeta ne utječe značajno.

Model procesa u ložištu generatora pare je opisan prema tome sljedećim skupom nelinearnih parcijalnih diferencijalnih jednačbi:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = 0 \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_i) = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.86)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha - \frac{\partial j_{\alpha,j}}{\partial x_j} \quad (2.87)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q_C''' + q_R''' - \frac{\partial q_j}{\partial x_j} \quad (2.88)$$

Ukupni broj skalarnih nepoznatih veličina iznosi  $22 + 5n_\alpha$ , gdje je  $n_\alpha$  broj kemijskih vrsta koje se uzimaju u obzir u modelu. Kako je model dan sa samo  $5 + n_\alpha$  parcijalnih diferencijalnih jednačbi, te je s njime obuhvaćeno i toliko nepoznatih veličina:

$$\rho = \rho(x_j) \quad (2.89)$$

$$v_i = v_i(x_j) \quad (2.90)$$

$$Y_\alpha = Y_\alpha(x_j) \quad (2.91)$$

$$h = h(x_j) \quad (2.92)$$

te uz simetričnost tenzora naprezanja (2.81), potrebno je postaviti  $14 + 4n_\alpha$  konstitutivnih relacija:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(x_k) \quad (2.93)$$

$$j_{\alpha,i} = j_{\alpha,i}(x_j) \quad (2.94)$$

$$q_i = q_i(x_j) \quad (2.95)$$

$$f_i = f_i(x_j) \quad (2.96)$$

$$\omega_\alpha = \omega_\alpha(x_j) \quad (2.97)$$

$$q_C''' = q_C'''(x_j) \quad (2.98)$$

$$q_R''' = q_R'''(x_j) \quad (2.99)$$

### 2.3.2. Difuzivni transport

Difuzivni transport pojedinih fizikalnih veličina između infinitezimalnog volumena i okoline uzrokovan je pojavama na molekularnoj razini. Molekule se u svom mikroskopskom gibanju

sudaraju i time prenose pojedina svojstva. Prenošenje impulsa se zove molekularno trenje između čestica ili viskoznost. Newton je primijetio da je iznos viskoznosti proporcionalan iznosu gradijenta brzine. Na sličan je način Fick zamijetio da je molekularna difuzija čestica (difuzija mase) u binarnoj smjesi ovisna o gradijentu koncentracije tih dviju kemijskih vrsta, a Fourier je ustanovio da je molekularno provođenje topline (kondukcija) proporcionalno gradijentu temperature.

### Newtonov zakon viskoznosti

Newtonov zakon viskoznosti [92] homogenog i izotropnog fluida uspostavlja linearnu zavisnost između tenzora naprežanja u fluidu i tenzora brzine deformacije. Fluidi koji zadovoljavaju ovu pretpostavku se zovu newtonski fluidi, a pretpostavlja se da zakon vrijedi i za plinove u ložištu generatora pare. Generaliziran za trodimenzionalno stlačivo strujanje zakon glasi:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \Sigma_{ij} \quad (2.100)$$

gdje je  $\Sigma_{ij}$  tenzor viskoznih naprežanja, te iznosi:

$$\Sigma_{ij} = 2\mu D_{ij} - \frac{2}{3}\mu D_{kk}\delta_{ij} \quad (2.101)$$

$p$  termodinamički tlak u fluidu, a  $\mu$  dinamički koeficijent molekularne viskoznosti. Eksperimentalno utvrđena veza [92] između srednjeg mehaničkog tlaka:

$$p_m = -\frac{1}{3}\sigma_{kk} \quad (2.102)$$

i termodinamičkog tlaka glasi:

$$p = p_m + \mu_v \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \quad (2.103)$$

gdje je  $\mu_v$  dinamički koeficijent volumenske viskoznosti.

Uz tenzor brzine deformacije strujanja fluida:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.104)$$

tenzor viskoznih naprežanja  $\Sigma_{ij}$  postaje:

$$\Sigma_{ij} = \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3}\mu - \mu_v \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (2.105)$$

Uvrstivši Newtonov zakon viskoznosti (2.100 i 2.105) u jednadžbu količine gibanja (2.86) dobije se Navier-Stokesova jednadžba za stacionaran slučaj koja opisuje strujanje stlačivog newtonskog fluida:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j v_i) = \rho f_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3}\mu - \mu_v \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \quad (2.106)$$

**Fickov zakon difuzije**

Fickov zakon difuzije [93] uspostavlja vezu između fluksa (difuzije) kemijske vrste kroz površinu infinitezimalnog volumena i gradijenta koncentracije te vrste:

$$j_{\alpha,j} = -\Gamma_{\alpha} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial x_j} \quad (2.107)$$

gdje je  $\Gamma_{\alpha}$  koeficijent difuzije vrste  $\alpha$  u smjesu i svojstvo je fluida. Jednadžba transporta kemijske vrste (2.87) dobiva oblik:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j Y_{\alpha}) = \omega_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \Gamma_{\alpha} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial x_j} \right) \quad (2.108)$$

**Fourierov zakon provođenja**

Fourierov zakon provođenja [93] daje vezu između gustoće toplinskog toka i gradijenta temperature:

$$q_j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (2.109)$$

gdje je  $T$  temperatura, a  $\lambda$  koeficijent toplinske vodljivosti i termodinamičko je svojstvo fluida. Jednadžba transporta entalpije za stacionarno strujanje postaje:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j h) = q_C''' + q_R''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) \quad (2.110)$$

Jedinica temperature u članu koji opisuje kondukciju je irelevantna jer se radi o gradijentu temperature.

**Koeficijent toplinske vodljivosti**

Prema definiciji Prandtlovog broja  $Pr$  postavlja se veza između koeficijenta toplinske vodljivosti  $\lambda$  i dinamičkog koeficijenta molekularne viskoznosti  $\mu$ :

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (2.111)$$

Prandtlov broj je termodinamičko svojstvo fluida te se za sastav plina kakav se nalazi u ložištu može reći da je pretpostavka o konstantnom Prandtlovom broju zadovoljavajuća. Kako je specifična entalpija povezana s temperaturom preko specifične topline:

$$dh = c_p dT \quad (2.112)$$

moguće je kondukciju u jednadžbi transporta entalpije izraziti preko gradijenta specifične entalpije:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j h) = q_C''' + q_R''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \quad (2.113)$$

### Koeficijent difuzije mase kemijske vrste u smjesu

Na isti se način kao s koeficijentom toplinske vodljivosti prema definiciji postavlja i veza između koeficijenta difuzije mase  $\Gamma_\alpha$  kemijske vrste  $\alpha$  u smjesu i dinamičkog koeficijenta molekularne viskoznosti  $\mu$  preko Prandtl-Schmidtovog  $\sigma_\alpha$ :

$$\sigma_\alpha = \frac{\mu}{\Gamma_\alpha} \quad (2.114)$$

gdje je Prandtl-Schmidtov broj također termodinamičko svojstvo fluida koje se za sastav plina kakav se nalazi u ložištu može smatrati konstantnim.

### Sistem diferencijalnih jednadžbi za stacionarno, stlačivo, viskozno strujanje reaktivnog višekomponentnog fluida:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = 0 \quad (2.115)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_i) = \rho f_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu - \mu_v \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \quad (2.116)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{\sigma_\alpha} \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_j} \right) \quad (2.117)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q_C''' + q_R''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \quad (2.118)$$

Uvođenjem direkcijskih konstitutivnih relacija difuzivnog transporta broj skalarnih nepoznatih veličina smanjen je na  $15 + 3n_\alpha$ , gdje je  $n_\alpha$  broj kemijskih vrsta. Uz gore navedenih  $5 + n_\alpha$  parcijalnih diferencijalnih jednadžbi i  $5 + n_\alpha$  konstitutivnih relacija danih izrazima (2.96-2.99) potrebno je postaviti još i  $5 + n_\alpha$  termodinamičkih konstitutivnih relacija:

$$\rho = \rho(p, T, Y_\alpha) \quad (2.119)$$

$$h = h(p, T, Y_\alpha) \quad (2.120)$$

$$\mu_v = \mu_v(p, T, Y_\alpha) \quad (2.121)$$

$$\mu = \mu(p, T, Y_\alpha) \quad (2.122)$$

$$Pr = Pr(p, T, Y_\alpha) \quad (2.123)$$

$$\sigma_\alpha = \sigma_\alpha(p, T, Y_\alpha) \quad (2.124)$$

## 2.4. PRIJENOS TOPLINE ZRAČENJEM

Prijenos topline zračenjem ima posebno mjesto u modeliranju ložišta generatora pare, kao prvo po značaju pojave, a kao drugo po kompleksnosti njenog modeliranja. U izmjeni topline između ekranskih cijevi i plinskog volumena, zračenje sudjeluje s preko 90% udjela, te se često prilikom modeliranja ložišta i zanemaruje konvektivni prijenos topline na ložište. U prethodnom je radu na modelu [52] to i bilo tako učinjeno, uz još nekoliko značajnih pojednostavljenja. Stijenka je tretirana kao crna, a plin kao jedan sivi plin, čime je u model unesena manja pogreška. Osim toga su pojednostavljenja onemogućila generaciju neekvidistantne mreže, te modeliranje problema s nepravilnom geometrijom. To je prvenstveno bilo učinjeno zbog štednje na kompjuterskom vremenu. Kako su u međuvremenu računala značajno uznapredovala ti su nedostaci popravljani. Smatralo se međutim da je primjena Hottelove zonalne metode za sivu stijenku prekomplikirana, te je Schneider [94-96] primijenio Monte Carlo metodu koja je vrlo fleksibilna u uvođenju dodatnih modula. O samim metodama bit će više riječi u trećem poglavlju, a ovdje slijedi kratki prikaz modela zračenja za crnu i sivu stijenku.

### Planckov zakon

Spektralni intenzitet zračenja crnog tijela ne ovisi o smjeru zračenja nego samo o spektru. Ta se ovisnost zove Planckov zakon [97]:

$$i'_{\lambda,b} = \frac{2C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \quad (2.125)$$

gdje su  $C_1$  i  $C_2$  Planckove konstante,  $T$  apsolutna temperatura, a  $\lambda$  valna duljina zrake. Totalni intenzitet zračenja crnog tijela se dobije integracijom po čitavom spektru:

$$i'_b = \int_0^{\infty} i'_{\lambda,b} d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} T^4 \quad (2.126)$$

gdje je  $\sigma$  Stefan-Boltzmannova konstanta.

### Gustoća zračenja površine $dA$

Za difuzne površine vrijedi Lambertov zakon kosinusa [98], pa se usmjerena spektralna gustoća zračenja računa prema:

$$e'_{\lambda,b} = i'_{\lambda,b} \cos \vartheta_s \quad (2.127)$$

Za crne je površine moguća integracija usmjerene spektralne gustoće zračenja po čitavom spektru da bi se dobila usmjerena totalna gustoća zračenja:

$$e'_b = i'_b \cos \vartheta_s = \frac{\sigma}{\pi} T_s^4 \cos \vartheta_s \quad (2.128)$$

gdje je  $\vartheta_s$  kut između normale na površinu  $dA$  i zrake koja ju napušta. Površina emitira zračenje s jedne svoje strane koje se širi u obliku hemisfere. Integrira li se usmjerena spektralna gustoća zračenja po čitavoj hemisferi dobije se sferna spektralna gustoća zračenja:

$$e_{\lambda,b} = \int_{2\pi} e'_{\lambda,b} d\omega_s \quad (2.129)$$

gdje je  $d\omega_s$  infinitezimalni prostorni kut. Prelaskom na sferne koordinate  $\varphi$  i  $\vartheta$  uz:

$$d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2.130)$$

i uvrštenje zakona kosinusa (2.127) dobije se:

$$e_{\lambda,b} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} i'_{\lambda,b} \cos \vartheta_s \sin \vartheta_s d\vartheta_s d\varphi_s \quad (2.131)$$

Kako spektralni intenzitet zračenja ne ovisi kod crnog tijela o smjeru, izraz se može integrirati:

$$e_{\lambda,b} = \pi i'_{\lambda,b} \quad (2.132)$$

Sferna totalna gustoća zračenja crnog tijela se dobije integracijom po čitavom spektru:

$$e_b = \int_0^{\infty} e_{\lambda,b} d\lambda = \pi \int_0^{\infty} i'_{\lambda,b} d\lambda = \pi i'_b = \sigma T_s^4 \quad (2.133)$$

Prethodni izraz predstavlja Stefan-Boltzmannov zakon. Usmjereni i sferni radijativni toplinski tok s površine  $dA$  iznose redom:

$$dQ'_{s,b} = i'_b dA \cos \vartheta_s = \frac{\sigma}{\pi} T_s^4 dA \cos \vartheta_s \quad (2.134)$$

$$dQ^-_{s,b} = e_b dA = \sigma T_s^4 dA \quad (2.135)$$

### Slabljenje zračenja prolaskom kroz plin

Dok dvoatomni plinovi uglavnom propuštaju zračenje, troatomni ga djelomično apsorbiraju i to vrlo selektivno obzirom na spektar. Slabljenje spektralnog intenziteta zračenja na putu  $dr$  iznosi:

$$\frac{di'_\lambda}{dr} = -\alpha_\lambda i'_\lambda \quad (2.136)$$

gdje je  $\alpha_\lambda$  spektralni koeficijent apsorpcije zračenja. Između točke 1 i točke 2 intenzitet zračenja oslabio je na:

$$i'_{\lambda,2} = i'_{\lambda,1} e^{-\int_1^2 \alpha_\lambda dr} = i'_{\lambda,1} \tau(r) \quad (2.137)$$

Za slučaj konstantnog koeficijenta apsorpcije i sivog plina totalni intenziteti zračenja su proporcionalni onima crnoga tijela:

$$i_2 = i_1 e^{-\alpha r} = i_1 \tau(r) \quad (2.138)$$

gdje je  $r$  udaljenost između točaka 1 i 2.

### Toplinski tok zračenjem iz infinitezimalnog plinskog volumena $dV$

Ako je  $dV = dA dr$  u infinitezimalnom volumenu  $dV$  apsorбира se sljedeći toplinski tok:

$$dQ_g^+ = - \int_0^{\infty} \int_{4\pi} di'_\lambda dA d\omega d\lambda \quad (2.139)$$

Uz pretpostavku da se radi o sivom plinu te uvrštavanjem izraza za slabljenje spektralnog intenziteta zračenja (2.136) dobije se radijativni toplinski tok apsorbiran u infinitezimalnom volumenu  $dV$ , a također i emitiran iz istog volumena [98]:

$$dQ_g^- = dQ_g^+ = 4\alpha_g e_b dV = 4\alpha_g \sigma T_g^4 dV \quad (2.140)$$

### Zračenje emitirano s crne površine $dA_{s_1}$ i primljeno na površinu $dA_{s_2}$

Infinitezimalna crna površina  $dA_{s_2}$  prima (i apsorbira) s infinitezimalne crne površine  $dA_{s_1}$  samo dio zračenja odaslanog u smjeru  $dA_{s_2}$  umanjenog za koeficijent oslabljenja  $\tau(r)$ :

$$dQ_{s_1,b \rightarrow s_2,b} = \underbrace{dQ'_{s_1,b}}_{\text{odaslan}} \underbrace{d\omega_{s_1}}_{\text{u smjeru}} \underbrace{\tau(r)}_{\text{oslabljeno putem}} = \sigma T_{s_1}^4 \frac{dA_{s_1} \cos \vartheta_{s_1} dA_{s_2} \cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.141)$$

### Zračenje emitirano iz plinskog volumena $dV_{g_1}$ i primljeno na površinu $dA_{s_2}$

Infinitezimalna crna površina  $dA_{s_2}$  prima (i apsorbira) iz infinitezimalnog volumena  $dV_{g_1}$  samo jedan dio zračenja odaslanog u smjeru  $dA_{s_2}$  umanjenog za koeficijent oslabljenja  $\tau(r)$ :

$$dQ_{g_1 \rightarrow s_2,b} = \underbrace{dQ_{g_1}}_{\text{odaslan}} \underbrace{\frac{d\omega_{g_1}}{4\pi}}_{\text{u smjeru}} \underbrace{\tau(r)}_{\text{oslabljeno putem}} = \sigma T_{g_1}^4 \frac{\alpha_{g_1} dV_{g_1} dA_{s_2} \cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.142)$$

### Zračenje emitirano s crne površine $dA_{s_1}$ i apsorbirano u plinskom volumenu $dV_{g_2}$

Infinitezimalni plinski volumen  $dV_{g_2}$  apsorbira samo onaj udio zračenja odaslanog u smjeru  $dV_{g_2}$  s infinitezimalne crne površine  $dA_{s_1}$  umanjenog za koeficijent oslabljenja po putu  $\tau(r)$  koji je određen koeficijentom apsorpcije i duljinom puta koji zračenje prolazi volumenom  $dV_{g_2}$ :

$$dQ_{s_1,b \rightarrow g_2} = \underbrace{dQ'_{s_1,b}}_{\text{odaslan}} \underbrace{d\omega_{s_1}}_{\text{u smjeru}} \underbrace{\tau(r)}_{\text{oslabljeno putem}} \underbrace{\alpha_{g_2} dr}_{\text{apsorbirano}} = \sigma T_{s_1}^4 \frac{dA_{s_1} \cos \vartheta_{s_1} \alpha_{g_2} dV_{g_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.143)$$

### Zračenje emitirano iz plinskog volumena $dV_{g_1}$ i apsorbirano u plinskom volumenu $dV_{g_2}$

Infinitezimalni plinski volumen  $dV_{g_2}$  apsorbira samo onaj dio zračenja odaslanog u smjeru  $dV_{g_2}$  s infinitezimalnog plinskog volumena  $dV_{g_1}$  umanjenog koeficijentom oslabljenja po putu  $\tau(r)$  koji je određen koeficijentom apsorpcije i duljinom puta koji zračenje prolazi volumenom  $dV_{g_2}$ :

$$dQ_{g_1 \rightarrow g_2} = \underbrace{dQ_{g_1}}_{\text{odaslano}} \underbrace{\frac{d\omega_{g_1}}{4\pi}}_{\text{u smjeru}} \underbrace{\tau(r)}_{\text{oslabljeno}} \underbrace{\alpha_{g_2}}_{\text{apsorbirano putem}} dr = \sigma T_{g_1}^4 \frac{\alpha_{g_1} dV_{g_1} \alpha_{g_2} dV_{g_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.144)$$

### Gustoća radijativnog toplinskog toka $q_R''$ na infinitezimalnoj površini $dA$

Integracijom po čitavoj domeni radijativnog toplinskog toka na infinitezimalnu crnu površinu  $dA_{s_1}$  emitiranog iz svih infinitezimalnih plinskih volumena (2.142) te odaslano sa svih infinitezimalnih crnih površina (2.141) dobije se ukupni dozračeni toplinski tok:

$$dQ_{s,b}^+ = \int_A dQ_{s_1,b \rightarrow s_2,b} + \int_V dQ_{g_1 \rightarrow s_2,b} = \left[ \int_A \sigma T_{s_1}^4 \frac{\cos \vartheta_{s_1} \cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi^2} dA_{s_1} + \int_V \sigma T_{g_1}^4 \frac{\cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi^2} \alpha_{g_1} dV_{g_1} \right] dA_{s_2} \quad (2.145)$$

Uz odzračeni toplinski tok s iste površine prema (2.135) može se izračunati bilanca na infinitezimalnoj crnoj površini  $dA_s$  (izostavljeni su indeksi  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $g_1$  i  $g_2$  a indeks  $s$  predstavlja infinitezimalnu površinu na kojoj se radi bilanca):

$$dQ_{s,b} = -dQ_{s,b}^- + dQ_{s,b}^+ = -\sigma T_s^4 dA_s + \left[ \int_A \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta \cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} dA + \int_V \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} \alpha dV \right] dA_s \quad (2.146)$$

gdje je  $\vartheta_s$  kut zrake i normale na apsorbirajuću površinu  $dA_s$ . Izvorni član, gustoća toplinskog toka  $q_R''$  na infinitezimalnu površinu  $dA_s$  prema tome iznosi:

$$q_R'' = \frac{dQ_{s,b}}{dA_s} = -\sigma T_s^4 + \int_A \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta \cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} dA + \int_V \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} \alpha dV \quad (2.147)$$

Prelaskom na volumenski integral po čitavom ložištu prema teoremu Gauss-Ostrogradskog dobije se kompaktniji izraz:

$$q_R'' = -\sigma T_s^4 + \int_V \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^3} r_j \right) + \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} \alpha \right] dV \quad (2.148)$$

### Volumenski toplinski tok prijenosa topline zračenjem $q_R'''$

Integracijom po čitavoj domeni radijativnog toplinskog toka apsorbiranog u volumenu  $dV_{g_2}$ , a emitiranog iz infinitezimalnih plinskih volumena (2.144) te odaslano sa infinitezimalnih crnih površina (2.143) dobije se ukupni apsorbirani toplinski tok u infinitezimalnom plinskom volumenu  $dV_{g_2}$ :

$$dQ_g^+ = \int_A dQ_{s_1,b \rightarrow g_2} + \int_V dQ_{g_1 \rightarrow g_2} = \left[ \int_A \sigma T_{s_1}^4 \frac{\cos \vartheta_{s_1} \tau(r)}{\pi^2} dA_{s_1} + \int_V \sigma T_{g_1}^4 \frac{\alpha_{g_1} \tau(r)}{\pi^2} dV_{g_1} \right] \alpha_{g_2} dV_{g_2} \quad (2.149)$$

Uz odzračenu toplinski tok iz istog volumena prema (2.140) može se izračunati bilanca u infinitezimalnom volumenu  $dV_g$  (izostavljeni su indeksi  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $g_1$  i  $g_2$  a indeks  $g$  predstavlja infinitezimalni volumen na kojem se radi bilanca):

$$dQ_g = -dQ_g^- + dQ_g^+ = -4\alpha_g \sigma T_g^4 dV_g + \left[ \int_A \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta \tau(r)}{\pi^2} dA + \int_V \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi^2} dV \right] \alpha_g dV_g \quad (2.150)$$

Volumenski toplinski tok  $q_R'''$  u energetskeo jednadžbi (2.118), uz prelazak na volumenski integral pomoću teorema Gaussa-Ostrogradskog, iznosi:

$$q_R''' = \frac{dQ_g}{dV_g} = -4\alpha_g \sigma T_g^4 + \alpha_g \int_V \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \sigma T^4 \frac{\tau(r)}{\pi^3} r_j \right) + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi^2} \right] dV \quad (2.151)$$

Energetska jednadžba, u slučaju crne stijenke, dobiva time konačan izgled:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j h) = q_c''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) + \alpha_g \int_V \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \sigma T^4 \frac{\tau(r)}{\pi^3} r_j \right) + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi^2} \right] dV - 4\alpha_g \sigma T_g^4 \quad (2.152)$$

Takva integralno-diferencijalna jednadžba vrlo je teško rješiva pomoću današnjih numeričkih metoda. Hottelova zonalna metoda koja nudi jedan put za rješavanje ovog problema objašnjena je u trećem poglavlju.

### 2.4.3. Model zračenja u slučaju sivih, difuznih stijenki

Površina koja nije crna jedan dio zračenja apsorbira, a drugi dio reflektira (uz pretpostavku neprozirnosti stijenke). Apsorptivnost je omjer toplinskog toka zračenjem apsorbiranog na površini i onoga koji je na nju pao:

$$\alpha_s = \frac{dQ_{s,a}^+}{dQ_s^+} \quad (2.153)$$

Onaj dio toka koji nije na površini apsorbiran, bit će u slučaju ložišta zbog neprozirnih stijenki reflektiran. Prema tome zbroj apsorptivnosti i reflektivnosti mora biti jedan:

$$\alpha_s + \rho_s = 1 \quad (2.154)$$

Emisivnost je omjer toplinskog toka koji površina emitira i toka koji bi ta ista površina emitirala kad bi bila crno tijelo:

$$\varepsilon_s = \frac{dQ_{s,e}^-}{dQ_{s,b}^-} \quad (2.155)$$

Za površine koje su difuzne i sive vrijedi da je apsorptivnost jednaka emisivnosti:

$$\alpha = \varepsilon \quad (2.156)$$

što znači da na difuznoj sivoj površini vrijedi:

$$\varepsilon_s + \rho_s = 1 \quad (2.157)$$

Prema tome je ukupni odlazeći toplinski tok zračenjem s površine jednak onom emitiranom uvećanom za reflektirani toplinski tok:

$$dQ_s^- = dQ_{s,e}^- + dQ_{s,r}^- = \varepsilon_s dQ_{s,b}^- + (1 - \varepsilon_s) dQ_s^+ = \varepsilon_s \sigma T_s^4 + (1 - \varepsilon_s) dQ_s^+ \quad (2.158)$$

**Zračenje odaslano sa sive površine  $dA_{s_1}$  koje pada na sivu površinu  $dA_{s_2}$**

Infinitezimalna difuzna siva površina  $dA_{s_2}$  prima s infinitezimalne difuzne sive površine  $dA_{s_1}$  samo dio zračenja odaslano u smjeru  $dA_{s_2}$  umanjenog za koeficijent oslabljenja  $\tau(r)$  zbog prolaska kroz sivi plin:

$$dQ_{s_1 \rightarrow s_2} = \left[ \varepsilon_{s_1} \sigma T_{s_1}^4 + (1 - \varepsilon_{s_1}) dQ_{s_1}^+ \right] \frac{dA_{s_1} \cos \vartheta_{s_1} dA_{s_2} \cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.159)$$

**Zračenje odaslano s površine  $dA_{s_1}$  i apsorbirano u plinskom volumenu  $dV_{g_2}$**

Infinitezimalni plinski volumen  $dV_{g_2}$  apsorbira samo dio zračenja odaslano u smjeru  $dV_{g_2}$  s infinitezimalne difuzne sive površine  $dA_{s_1}$  umanjen za koeficijent oslabljenja po putu  $\tau(r)$ :

$$dQ_{s_1 \rightarrow g_2} = \left[ \varepsilon_{s_1} \sigma T_{s_1}^4 + (1 - \varepsilon_{s_1}) dQ_{s_1}^+ \right] \frac{dA_{s_1} \cos \vartheta_{s_1} \alpha_{g_2} dV_{g_2} \tau(r)}{\pi r^2} \quad (2.160)$$

Zračenje emitirano iz plinskog volumena  $dV_{g_1}$  koje pada na površinu  $dA_{s_2}$  te zračenje emitirano iz plinskog volumena  $dV_{g_1}$  i apsorbirano u plinskom volumenu  $dV_{g_2}$  dano je respektivno jednadžbama (2.142) i (2.144).

**Gustoća radijativnog toplinskog toka  $q_r''$  na infinitezimalnoj površini  $dA$**

Integracijom po čitavoj domeni radijativnog toplinskog toka na infinitezimalnu difuznu sivu površinu  $dA_{s_1}$  emitiranog iz svih infinitezimalnih plinskih volumena (2.142) te odaslano sa svih infinitezimalnih difuznih sivih površina (2.159) dobije se ukupni dozračeni toplinski tok:

$$dQ_s^+ = \int_A dQ_{s_1 \rightarrow s_2} + \int_V dQ_{g_1 \rightarrow s_2} = \left\{ \int_A \left[ \varepsilon_{s_1} \sigma T_{s_1}^4 + (1 - \varepsilon_{s_1}) dQ_{s_1}^+ \right] \frac{\cos \vartheta_{s_1} \cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi r^2} dA_{s_1} + \int_V \sigma T_{g_1}^4 \frac{\cos \vartheta_{s_2} \tau(r)}{\pi r^2} \alpha_{g_1} dV_{g_1} \right\} dA_{s_2} \quad (2.161)$$

Treba primijetiti implicitnost ove jednadžbe zbog člana  $dQ_s^+$  koji se nalazi na obje strane. Toplinski tok apsorbiran na infinitezimalnoj difuznoj sivoj površini iznosi:

$$dQ_{s,a}^+ = \varepsilon_s dQ_s^+ \quad (2.162)$$

Uz emitirani toplinski tok s iste površine prema (2.158) može se izračunati bilanca emitiranog i apsorbiranog toka na infinitezimalnoj difuznoj sivoj površini  $dA_s$  (izostavljeni su indeksi  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $g_1$  i  $g_2$  a indeks  $s$  predstavlja infinitezimalnu površinu na kojoj se radi bilanca), koja ulazi u toplinsku bilancu na stijenci:

$$dQ_s = -dQ_{s,e}^- + dQ_{s,a}^+ = -\varepsilon_s \sigma T_s^4 dA_s + \varepsilon_s \left\{ \int_A [\varepsilon \sigma T^4 + (1-\varepsilon) dQ_s^+] \frac{\cos \vartheta \cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} dA + \int_V \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} \alpha dV \right\} dA_s \quad (2.163)$$

gdje je  $\vartheta_s$  kut zrake i normale na apsorbirajuću površinu  $dA_s$ . Izvorni član, gustoća toplinskog toka  $q_R''$  na infinitezimalnu površinu  $dA_s$ , uz prelazak na volumenski integral po teoremu Gauss-Ostrogradskog, iznosi:

$$q_R'' = \frac{dQ_s}{dA_s} = -\varepsilon_s \sigma T_s^4 + \varepsilon_s \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ [\varepsilon \sigma T^4 + (1-\varepsilon) dQ_s^+] \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi^2} \alpha \right\} dV \quad (2.164)$$

Ta će gustoća toplinskog toka za slučaj adijabatske stijenke biti nula, što znači da će toplinski tok emitiran zračenjem biti jednak toku apsorbiranom na infinitezimalnoj površini.

### Volumenski toplinski tok prijenosa topline zračenjem $q_R'''$

Integracijom po čitavoj domeni radijativnog toplinskog toka apsorbiranog u volumenu  $dV_{g_2}$ , a emitiranog iz svih infinitezimalnih plinskih volumena (2.144) te odaslanog sa svih infinitezimalnih difuznih sivih površina (2.160) dobije se ukupni toplinski tok apsorbiran u infinitezimalnom plinskom volumenu  $dV_{g_2}$ :

$$dQ_g^+ = \int_A dQ_{s_1 \rightarrow g_2} + \int_V dQ_{g_1 \rightarrow g_2} = \left\{ \int_A [\varepsilon_{s_1} \sigma T_{s_1}^4 + (1-\varepsilon_{s_1}) dQ_{s_1}^+] \frac{\cos \vartheta_{s_1} \tau(r)}{\pi^2} dA_{s_1} + \int_V \sigma T_{g_1}^4 \frac{\alpha_{g_1} \tau(r)}{\pi^2} dV_{g_1} \right\} \alpha_{g_2} dV_{g_2} \quad (2.165)$$

Uz poznati odzračeni toplinski tok (2.140) može se izračunati bilanca u volumenu  $dV_g$  (izostavljeni su indeksi  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $g_1$  i  $g_2$  a indeks  $g$  predstavlja volumen na kojem se radi bilanca):

$$dQ_g = -dQ_g^- + dQ_g^+ = -4\alpha_g \sigma T_g^4 dV_g + \left\{ \int_A [\varepsilon \sigma T^4 + (1-\varepsilon) dQ_s^+] \frac{\cos \vartheta \tau(r)}{\pi^2} dA + \int_V \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi^2} dV \right\} \alpha_g dV_g \quad (2.166)$$

Izvorni član  $q_R'''$  u energetske jednačbi (2.118), uz prelaz s površinskog na volumenski integral pomoću teorema Gaussa-Ostrogradskog, iznosi:

$$q_R''' = \frac{dQ_g}{dV_g} = -4\alpha_g \sigma T_g^4 + \alpha_g \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ [\varepsilon \sigma T^4 + (1-\varepsilon) dQ_s^+] \frac{\tau(r)}{\pi^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi^2} \right\} dV \quad (2.167)$$

Energetska jednačba, u slučaju kada je stijenska difuzna i siva, dobiva time sljedeći oblik:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q_c''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) + \alpha_g \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left[ \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) dQ_s^+ \right] \frac{\tau(r)}{\pi r^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi r^2} \right\} dV - 4 \alpha_g \sigma T_g^4 \quad (2.168)$$

Potrebno je još definirati na isti način i član  $dQ_s^+$  prema izrazu (2.161) uz prelazak s površinskog na volumenski integral pomoću teorema Gaussa-Ostrogradskog:

$$dQ_s^+ = \varepsilon_s dA \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left[ \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) dQ_s^+ \right] \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi r^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi r^2} \alpha \right\} dV \quad (2.169)$$

Rješavanju ove integralno-diferencijalne jednačbe moglo se prići kao i kod crnih stijenki Hottelovom zonalnom metodom, ali je zbog kompleksnosti takvog pristupa upotrebljena mnogo fleksibilnija Monte Carlo metoda koja je ukratko objašnjena u trećem poglavlju.

Time je definirana konstitutivna relacija (2.99) za prijenos topline zračenjem, ali se pojavila nova termodinamička konstitutivna relacija za koeficijent apsorpcije koju treba postaviti:

$$\alpha_g = \alpha_g(p, T, Y_\alpha) \quad (2.170)$$

## 2.5. SPREGNUTOST IZGARANJA I TRANSPORTNIH PROCESA

Izgaranje utječe na proces strujanja na taj način što promjenom kemijskog sastava smjese mijenja i njena termodinamička svojstva. Zbog pretežite egzotermnosti reaktivnih procesa oksidacije plina pri pretvorbi energije iz kemijske u toplinsku značajna je promjena distribucije temperature po ložištu a time i gustoće smjese, što će utjecati na distribuciju brzina i pada tlaka. S druge strane transportni procesi u ložištu stalno prinose nove količine reaktanata, te odnose produkte izgaranja i time omogućuju da se proces izgaranja nastavlja. Vrlo snažna spregnutost strujanja i izgaranja je očita i potrebno ih je rješavati zajedno.

Već prije dani sistem diferencijalnih transportnih jednačbi u tab. 2.8 sadrži izvorni član koji predstavlja brzinu produkcije kemijske vrste kao posljedice izgaranja. U ovom je poglavlju taj član definiran preko već prije određene brzine promjene koncentracije. Osim toga definiran je i volumenski toplinski tok uzrokovan izgaranjem, te je zatim čitav model procesa u ložištu generatora pare rekapituliran.

### 2.5.1. Brzina produkcije kemijske vrste

Potrebno je odrediti brzinu produkcije (2.97) koja se nalazi u jednačbi transporta kemijske vrste (2.108):

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \Gamma_\alpha \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_j} \right) \quad (2.171)$$

Brzina produkcije može se izraziti preko brzine promjene masenog udjela kemijske vrste:

$$\omega_\alpha = \frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_\alpha) \quad (2.172)$$

Prelaskom na koncentraciju prema (2.9) dobije se:

$$\omega_\alpha = W_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} \quad (2.173)$$

što je već definirano izrazom za brzinu promjene koncentracije (2.21). Uvrstivši ga dobije se izraz za brzinu produkcije koji opisuje detaljni model izgaranja:

$$\omega_\alpha = W_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = W_\alpha \sum_{j=1}^{n_r} (v''_{\alpha j} - v'_{\alpha j}) k_{f,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v'_{kj}} \left( 1 - \frac{1}{K_{C,j}} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{(v''_{kj} - v'_{kj})} \right) \quad (2.174)$$

### 2.5.2. Izvor topline izgaranjem

Osim propisivanja brzine produkcije kemijskih vrsta kinetičkim modelom izgaranja potrebno je definirati i volumenski toplinski tok  $q_C'''$  (2.98) koji se izgaranjem unosi u struju plina da bi se mogla riješiti jednačba transporta entalpije (2.118). Izrazom (2.49) dan je volumenski toplinski tok koji se iz okoline unosi u reaktivni sistem. Pod okolinom se ovdje smatra struja plina vođena transportnim zakonima. Prema tome struja je plina dobila ono što je reaktivni sistem predao, a to iznosi:

$$q_C''' = - \sum_{k=1}^{n_\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \left[ C_k (\Delta H_{f,k}^0)_T \right] \quad (2.175)$$

Negativan predznak je posljedica toga što je definiran kao pozitivan prinos topline reaktivnom sistemu, a sada je pozicija gledanja sa strane okoline reaktivnog sistema. Međutim kako se kod izgaranja radi uglavnom o snažno egzotermnim reakcijama, ukupan će iznos toga izraza biti svakako pozitivan.

### 2.5.3. Jednačbe modela nakon sprezanja

Definicijom volumenskog toplinskog toka zračenjem  $q_R'''$ , brzine produkcije  $\omega_\alpha$  kemijske vrste i volumenskog toplinskog toka izgaranjem  $q_C'''$  definirane su sve volumenske konstitutivne relacije (2.96-2.99), osim one za masene sile (2.96).

Jedina masena sila koja značajno utječe na procese u ložištu je gravitaciona sila:

$$f_i = -g_i \quad (2.176)$$

za koju vrijedi da je apsolutna vrijednost vektora gravitacije jednaka gravitacijskoj konstanti:

$$|g_i| = \sqrt{g_i g_i} = g \quad (2.177)$$

Sistem diferencijalnih jednačbi za stacionarno, stlačivo, viskozno strujanje reaktivnog višekomponentnog fluida (2.115-2.118), nakon uvrštenja volumenskih konstitutivnih relacija (2.167, 2.174-2.176), poprima sljedeći oblik:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j) = 0 \quad (2.178)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu - \mu_v \right) \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \rho g_i \quad (2.179)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j Y_\alpha) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{\sigma_\alpha} \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_j} \right) + W_\alpha \sum_{j=1}^{n_r} (v''_{\alpha j} - v'_{\alpha j}) k_{f,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_{M_k}^{v'_{kj}} \left( 1 - \frac{1}{K_{C,j}} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_{M_k}^{(v''_{kj} - v'_{kj})} \right) \quad (2.180)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) - \sum_{k=1}^{n_\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \left[ C_k (\Delta H_{f,k}^0)_T \right] + \alpha_g \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left[ \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) dQ_s^+ \right] \frac{\tau(r)}{\pi r^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi r^2} \right\} dV - 4 \alpha_g \sigma T_g^4 \quad (2.181)$$

Da bi se zatvorio model treba prethodnim jednadžbama dodati relacije za odnos masenih udjela i koncentracija (2.9), za brzinu reakcije (2.22), konstantu ravnoteže (2.43) i standardnu molarnu specifičnu toplinu formacije (2.36), te u slučaju sive i difuzne stijenke implicitni izraz (2.169) za ukupni dozračeni radijativni toplinski tok na stijenku. Preostalo je još da se definiraju termodinamičke konstitutivne relacije (2.119-2.124, 2.170), dok će se emisivnost stijenke ložišta davati kao rubni uvjet.

## 2.6. MODELIRANJE TURBULENCIJE

Turbulentnom strujanju je svojstven trodimenzionalni i nestacionarni karakter čak i kad su rubni uvjeti problema stacionarni. Međutim jednako kao i laminarno strujanje i turbulentno je strujanje potpuno opisano sustavom danim u tablici 2.8. Razlog zašto razlikujemo laminarno i turbulentno strujanje leži u nestabilnosti, prividnoj stohastičnosti, turbulentnog strujanja uzrokovanog time što su karakteristična vremena i duljine fizikalnih pojava koje utječu na strujanje mnogo manje nego što su karakteristična vremena i duljine proizašle iz rubnih uvjeta. Kako je naša potreba za računanjem strujanja vezana za rubne uvjete, i za rezultate s relativno velikim karakterističnim vremenima i duljinama, računanje turbulentnog strujanja sistemom diferencijalnih jednadžbi danim u tablici 2.8 je neekonomično. Pa ipak u zadnje se vrijeme, pojavom računala koja to omogućuju, prišlo i direktnoj numeričkoj simulaciji (DNS [56-58, 60]) turbulentnog strujanja. Međutim, za sada se takav pristup ne koristi za računanje konkretnih problema nego više kao način testiranja različitih modela turbulencije. Za očekivati je da će se primjena DNS-a širiti s povećanjem dostupne kompjuterske moći, ali u početku u onim područjima gdje modeliranje turbulencije nije zadovoljilo postavljene zahtjeve. Kako nas u ložištu daleko više zanimaju toplinski tokovi na ekranske snopove cijevi nego lokalne oscilacije brzina, bilo bi sasvim neracionalno primijeniti DNS pristup.

Kod većine problema prijenosa topline i mase od interesa su jedino usrednjene vrijednosti fizikalnih veličina, ali ipak se mora voditi računa o tome kako lokalne oscilacije veličina utječu na usrednjene veličine. Taj je utjecaj značajan s jedne strane stoga što lokalne oscilacije značajno pojačavaju miješanje fluida (također i miješanje kemijskih vrsta) i time ubrzavaju procese kemijskih reakcija, a s druge zato što kemijski procesi snažno (i izrazito

nelinearno) ovise o lokalnim iznosima fizikalnih veličina, ponajprije temperature i koncentracija, te ih lokalne pulzacije ubrzavaju. Proces miješanja fluida turbulentnim vrtlozima se često naziva turbulentna difuzija, međutim taj je naziv više posljedica modeliranja (i tradicije zasnovane na Boussinesqovoj hipotezi) nego fizikalnosti takve veze. U svakom je slučaju potrebno na neki način modelirati međutjecaj usrednjenih veličina i lokalnih oscilacija trenutačnih vrijednosti tih veličina.

Modeliranju turbulencije prišlo se još davno [61, 99], ali se na tome i dalje vrlo intenzivno radi. Do nedavno svi su se pristupi modeliranju uglavnom zasnivali na usrednjavanju veličina. Iako je predložena već relativno rano [63] kombinacija između direktne numeričke simulacije i modeliranja vrtloga, tj. simulacija velikih vrtloga (engl. *Large Eddy Simulation*, LES [60, 64-65, 100-102]), tek nedavno se češće primjenjuje prilikom rješavanja konkretnih problema u strujanju. U njoj se modeliraju samo veličine na nivou slabo-energetskih, malih karakterističnih vremena i duljina, dok se viši nivoi zahvaćaju direktnom simulacijom. U ložištima, međutim ovdje vrijedi ista napomena kao i za nekorištenje direktne numeričke simulacija.

Ovdje će se dakle prići usrednjavanju osnovnih diferencijalnih jednadžbi koje opisuju procese u ložištu generatora pare na nivou koji obuhvaća sva turbulentna karakteristična vremena i duljine, što je još uglavnom standardni pristup turbulenciji.

Do prijelaza iz laminarnog strujanja u turbulentno dolazi kada Reynoldsov broj:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (2.182)$$

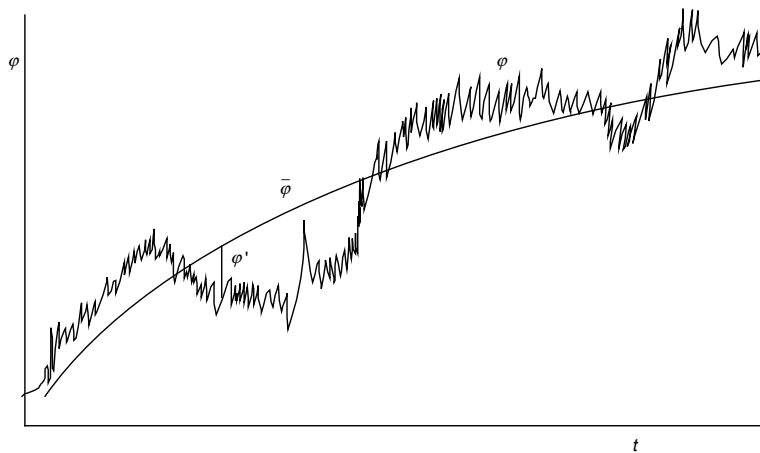
gdje je  $L$  karakteristična duljina vezana za geometriju strujanja, pređe određenu kritičnu vrijednost definiranu za pojedinu geometriju. Na temelju tipičnih veličina Reynoldsovog broja u ložištu može se zaključiti da je u njemu strujanje uglavnom turbulentnog karaktera.

### 2.6.1. Usrednjavanje transportnih jednadžbi

Predmet inženjerskog zanimanja za turbulentno strujanje nisu distribucije fizikalnih veličina u mikrodimezijama vrtloga, već makrodistribucije tih veličina, pa se tome problemu pristupa statistički. Fizikalna veličina  $\varphi$  može se rastaviti na usrednjenu  $\bar{\varphi}$  i pulzirajuću komponentu  $\varphi'$ :

$$\varphi = \bar{\varphi} + \varphi' \quad (2.183)$$

Na slici 2.12 prikazana je vremenska zavisnost veličine  $\varphi$  u nekoj točki o vremenu  $t$ . Njena usrednjena vrijednost je u ovom slučaju također nestacionarna. U slučaju da je srednja vrijednost  $\bar{\varphi}$  nezavisna od vremena, strujanje se naziva kvazistacionarnim.



Slika 2.12. Turbulentne pulzacije veličine  $\varphi$  u nekoj točki u zavisnosti od vremena  $t$

U literaturi [60] se mogu naći dvije metode usrednjavanja: Reynoldsovo i Favreovo. U Reynoldsovoj se metodi usrednjavaju fizikalne veličine  $\varphi$ , dok se u Favreovoj metodi usrednjavanje primjenjuje na veličinu pomnoženu s gustoćom. Koja će se metoda primijeniti ovisi o značajnosti pulzacija gustoće, tj. da li se gustoća može smatrati konstantnom, ili ne. U ložištu bi se strujanje svakako moglo predstaviti kao nestlačivo, jer je Machov broj vrlo mali, te je zato zavisnost gustoće o tlaku zanemariva. Međutim prema [60] kada postoji velika razlika između temperature zida i temperature plina, tj. pri velikim toplinskim tokovima, te uz izgaranje, što oboje dovodi do značajnih gradijenata gustoće, Reynoldsova metoda usrednjavanja ne daje zadovoljavajuće rezultate. Stoga se prišlo Favreovoj metodi usrednjavanja.

Veličina  $\rho\varphi$  usrednjava se na sljedeći način:

$$\bar{\rho}\tilde{\varphi} = \frac{1}{\tau_0} \int_{\tau}^{\tau+\tau_0} \rho(x_i, \tau)\varphi(x_i, \tau)d\tau \quad (2.184)$$

Vrijeme integracije  $\tau_0$  mora biti duže od vremena trajanja najtrajnijeg turbulentnog vrtloga, a u redu veličine karakterističnog vremena makroprocessa.

Odnos između veličina usrednjenih Reynoldsovom metodom (označenih sa  $\bar{\phantom{x}}$ ) i usrednjenih s Favreovom metodom (označenih sa  $\tilde{\phantom{x}}$ ) je sljedeći:

$$\bar{\rho}\tilde{\varphi} = \bar{\rho}\bar{\varphi} + \overline{\rho'\varphi'} \quad (2.185)$$

Svaka pojedina veličina se rastavi na usrednjeni i na pulzacioni dio:

$$\rho = \bar{\rho} + \rho' \quad (2.186)$$

$$p = \bar{p} + p' \quad (2.187)$$

$$T = \tilde{T} + T'' \quad (2.188)$$

$$v_i = \tilde{v}_i + v_i'' \quad (2.189)$$

$$h = \tilde{h} + h'' \quad (2.190)$$

$$Y_\alpha = \tilde{Y}_\alpha + Y_\alpha'' \quad (2.191)$$

Primijenivši Favreovu metodu usrednjavanja na jednadžbu kontinuiteta (2.79) prema integralu (2.184) dobije se:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j) = 0 \quad (2.192)$$

odnosno za stacionarno stanje:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j) = 0 \quad (2.193)$$

Treba napomenuti da Favreova metoda ne predstavlja fizikalnu simplifikaciju, već samo matematičku.

Ako se isti slijed operacija ponovi s Navier-Stokesovom jednadžbom (2.179), uz pretpostavku da dinamički koeficijent viskoznosti ne pulzira [5], dobivaju se Reynoldsove jednadžbe za stlačivi fluid:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{v}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu - \mu_v \right) \frac{\partial \tilde{v}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} - \bar{\rho} \tilde{v}_i'' \tilde{v}_j'' \right] - \bar{\rho} g_i - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} \quad (2.194)$$

Dio izraza u prvom redu gornje jednadžbe je sličan Navier-Stokesovoj jednadžbi i predstavlja količinu gibanja usrednjenih sila. Zbog nelinearnosti konvektivnog člana jedan dio utjecaja

pulzacija ne isčezava usrednjavanjem. Taj dio,  $-\bar{\rho} \tilde{v}_i'' \tilde{v}_j''$  predstavlja Reynoldsova naprezanja.

Postupak se primjenjuje na diferencijalnu jednadžbu transporta kemijske vrste (2.117):

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{Y}_\alpha) = \bar{\omega}_\alpha + \omega'_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{\sigma_\alpha} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_j} - \bar{\rho} \tilde{v}_j'' Y_\alpha'' \right) \quad (2.195)$$

te na diferencijalnu jednadžbu transporta entalpije (2.118):

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{h}) = \overline{(q_C''')} + (q_C''')' + \overline{(q_R''')} + (q_R''')' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} - \bar{\rho} \tilde{v}_j'' h'' \right) \quad (2.196)$$

Pulzirajuće komponente produkcije kemijske vrste  $\omega'_\alpha$ , volumenskog toplinskog toka izgaranjem  $(q_C''')$  i volumenskog toplinskog toka zračenjem  $(q_R''')$  nisu iščezle jer sadrže nelinearne članove, ali će se za potrebe ovoga rada one ipak zanemariti. Time se zanemaruje veza između turbulencije i zračenja, te između turbulencije i izgaranja, što svakako unosi značajnu pogrešku, ali kako težište rada nije na tome, nego na kinetici izgaranja, te kako se za sada u literaturi ne može naći nikakav model mogućeg povezivanja tih procesa, takvo zanemarivanje se može smatrati primjerenim.

Potrebno je dakle na neki način odrediti Reynoldsova naprezanja  $-\bar{\rho} v_i'' v_j''$ , te slične članove koji su proizašli iz usrednjavanja jednadžbe kemijske vrste,  $-\bar{\rho} v_i'' Y_\alpha''$ , i entalpije,  $-\bar{\rho} v_i'' h''$ . Dva su glavna pravca rješavanja ovog problema: postaviti transportne jednadžbe za dvojni korelaciju brzina (tj. Reynoldsova naprezanja), pa modelirati korelacije trećeg reda, ili odmah modelirati dvojni korelaciju brzina. Prethodni se pristup, postavljanje transportnih jednadžbi za Reynoldsova naprezanja (engl. *Reynolds stress model*, RSM) sve češće primjenjuje za slučajeve kada potonji ne daje dobre rezultate. Međutim, taj pristup iziskuje mnogo više kompjuterskog vremena jer treba riješiti devet dodatnih parcijalnih diferencijalnih jednadžbi. Za modeliranje izgaranja plina u ložištu se opet pokazuje sasvim dovoljno pribjeći potonjem pristupu.

### 2.6.2. Modeliranje Reynoldsovih naprezanja (Boussinesqova hipoteza)

Boussinesq [103] je postavio hipotezu da se efektivno turbulentno tangencijalno naprezanje uzrokovano dvojnou korelacijom pulzirajućih brzina može zamijeniti s produktom gradijenta brzine i veličine koju je nazvao turbulentnom viskoznošću. Generalizirani trodimenzionalni oblik hipoteze glasi:

$$-\bar{\rho} v_i'' v_j'' = \mu_t \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left( \mu_t \frac{\partial \tilde{v}_k}{\partial x_k} + \bar{\rho} \tilde{k} \right) \delta_{ij} \quad (2.197)$$

gdje je  $\mu_t$  koeficijent turbulentne viskoznosti, a  $\tilde{k}$  turbulentna kinetička energija:

$$\tilde{k} = \frac{1}{2} v_k'' v_k'' \quad (2.198)$$

Uvođenjem koeficijenta efektivne dinamičke viskoznosti  $\mu_{\text{eff}}$  kao zbroja molekularne viskoznosti  $\mu$  i turbulentne viskoznosti  $\mu_t$ :

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \quad (2.199)$$

dobiva se Reynoldsova jednadžba za stacionarno strujanje s modeliranim Reynoldsovim naprezanjima:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{v}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu_{\text{eff}} - \mu_v \right) \frac{\partial \tilde{v}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \\ - \bar{\rho} g_i - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \bar{p} + \frac{2}{3} \bar{\rho} \tilde{k} \right) \end{aligned} \quad (2.200)$$

Kako je za model procesa u ložištu potrebno poznavati samo razliku tlakova, a ne i apsolutne vrijednosti termodinamičkog tlaka, umjesto njega računa se efektivni tlak:

$$\bar{p}_e = \bar{p} + \frac{2}{3} \bar{\rho} \tilde{k} \quad (2.201)$$

pa Reynoldsova jednadžba poprima sljedeći oblik:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{v}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu_{\text{eff}} - \mu_v \right) \frac{\partial \tilde{v}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] - \bar{\rho} g_i - \frac{\partial \bar{p}_e}{\partial x_i} \quad (2.202)$$

Analogijom s Boussinesqovom hipotezom za Reynoldsova naprezanja, član  $-\bar{\rho} v_i'' Y_\alpha''$  iz usrednjene jednadžbe kemijske vrste (2.195), tj. turbulentna difuzija mase, modelira se na sljedeći način [59, 5]:

$$-\bar{\rho} v_j'' Y_\alpha'' = \frac{\mu_t}{\sigma_\alpha} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_j} \quad (2.203)$$

gdje je  $\sigma_\alpha$  turbulencijski Prandtl-Schmidtov broj za kemijsku vrstu  $\alpha$ . Taj broj međutim nije fizikalno svojstvo fluida kao što je molekularni Prandtl-Schmidtov broj, nego turbulencije i određuje se eksperimentalno za pojedinu geometriju. Uz pretpostavku visokog turbulentnog Reynoldsovog broja:

$$Re_t = \frac{\mu_t}{\mu} > 100 \quad (2.204)$$

molekularna difuzija postaje mala u odnosu na turbulentnu te se uz zanemarivu grešku usrednjena transportna jednadžba kemijske vrste (2.195) može pisati kao:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{Y}_\alpha) = \bar{\omega}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\alpha} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_j} \right) \quad (2.205)$$

Na isti se način, analogno Boussinesqovoj hipotezi za Reynoldsova naprezanja, član  $-\bar{\rho} v_j'' h''$  usrednjene jednadžbe entalpije (2.196) koji predstavlja turbulentnu difuziju entalpije, modelira se na sljedeći način [59, 5]:

$$-\bar{\rho} v_j'' h'' = \frac{\mu_t}{\sigma_h} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \quad (2.206)$$

gdje je  $\sigma_h$  turbulencijski Prandtl-Schmidtov broj za entalpiju  $h$ . Taj broj nije fizikalno svojstvo fluida kao npr. Prandtlov broj, nego turbulencije i određuje se eksperimentalno za pojedinu geometriju. Mjerenja pokazuju da je reda veličine 1 [59] te se prilikom modeliranja turbulencije uzima da je jednak Prandtlovom broju. Kako je Prandtl definiran kao:

$$Pr = \frac{\mu}{\lambda} \quad (2.207)$$

usrednjena jednadžba entalpije (2.196) se može pisati kao:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{v}_j \tilde{h}) = \overline{(q_C''')} + \overline{(q_R''')} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{Pr} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \right) \quad (2.208)$$

### 2.6.3. Prandtlova teorija duljine puta miješanja

Da bi se model turbulencije zasnovan na Boussinesqovoj hipotezi mogao zatvoriti potrebno je propisati iznos koeficijenta turbulentne viskoznosti  $\mu_t$ . Prandtl [61] je krenuo od kinetičke teorije plinova koja glasi:

$$\mu = \frac{1}{3} \rho l v \quad (2.209)$$

gdje je  $l$  srednji slobodni put molekule, a  $v$  srednja brzina molekule. Prandtl je prema analogiji definirao turbulentnu viskoznost kao:

$$\mu_t = \rho l_m v_t \quad (2.210)$$

gdje je  $l_m$  duljina puta miješanja, a  $v_t$  je karakteristična turbulentna brzina:

$$v_t = l_m \left| \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right| \quad (2.211)$$

Generalizacijom prethodne hipoteze za trodimenzionalni slučaj dobije se:

$$\mu_t = \rho l_m^2 \left| \max(D_{ij}) \right| \quad (2.212)$$

gdje je  $D_{ij}$  tenzor brzine deformacije fluida prema izrazu (2.104). Duljina puta miješanja se mora međutim propisivati i to je jedan od najznačajnijih nedostataka ovog modela. Drugi glavni nedostatak je isčezavanje turbulentne viskoznosti prema ovom modelu kada je brzina deformacije nula, dakle u centru struje gdje to svakako ne može biti.

Prednosti su ovog modela, za onoga koga strujanje ne zanima detaljno, 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 kao geometrijska značajka

Duljina puta miješanja propisuje se kao geometrijska značajka u ovisnosti o tipu strujanja. Dva su glavna tipa koje treba u ovom slučaju razlikovati: granični sloj i slobodna struja. Kako je u ložištu brzina u uzdužnom smjeru dominantna, ložište se može aproksimirati s cijevi pravokutnog presjeka. Za cijevi je Nikuradse [104] postavio sljedeću empirijsku relaciju:

$$\frac{l_m}{R_C} = 0.14 - 0.08 \left( 1 - \frac{y}{R_C} \right)^2 - 0.06 \left( 1 - \frac{y}{R_C} \right)^4 \quad (2.213)$$

gdje je  $y$  udaljenost od zida, a  $R_C$  udaljenost osi presjeka od zida.

### 2.6.4. Usrednjene transportne jednadžbe

“Zatvaranjem” modela turbulencije bilo pomoću Prandtlove teorije duljine puta miješanja ili preko  $k$ - $\varepsilon$  modela turbulencije dobije se sistem transportnih jednadžbi koji opisuje model procesa u ložištu i sastoji se od jednadžbe kontinuiteta, jednadžbe količine gibanja, jednadžbe kemijske vrste i entalpijske jednadžbe:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\tilde{v}_j) = 0 \quad (2.214)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{v}_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial \tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{v}_j}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{2}{3} \mu_{\text{eff}} - \mu_v \right) \frac{\partial \tilde{v}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] - \bar{\rho}g_i - \frac{\partial \bar{p}_e}{\partial x_i} \quad (2.215)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Y}_\alpha) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\alpha} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_j} \right) + \bar{\omega}_\alpha \quad (2.216)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{h}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{Pr} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \right) + \overline{(q_C''')} + \overline{(q_R''')} \quad (2.217)$$

## 2.7. TERMODINAMIČKE KONSTITUTIVNE RELACIJE

Prema pretpostavci o slaboj stlačivosti strujanja u ložištu, te zbog dominantnog utjecaja temperaturnih razlika na termodinamičke relacije u ložištu, može se zanemariti zavisnost specifične entalpije, specifične topline, koeficijenta dinamičke viskoznosti i gustoće o tlaku. Međutim, zbog velikih temperaturnih gradijenata u ložištu nikako se ne može opravdati pretpostavka o konstantnosti gore navedenih veličina, tj. mora se uzeti u obzir njihova ovisnost o temperaturi i sastavu smjese.

### 2.7.1. Specifična entalpija smjese

Specifična entalpija smjese se računa kao suma specifičnih entalpija kemijskih vrsta ponderirana masenim udjelima tih kemijskih vrsta:

$$h = \sum_{k=1}^{n_\alpha} Y_k h_k \quad (2.218)$$

gdje je specifična entalpija kemijske vrste dobivena iz specifične molarne entalpije formacije kemijske vrste  $k$ :

$$h_k = \frac{\Delta H_{f,k}^0}{W_k} \quad (2.219)$$

koja se računa iz interpolacionih polinoma prema (2.36). Pod specifičnom molarnom entalpijom formacije se podrazumijeva standardna specifična molarna entalpija formacije pri standardnoj temperaturi  $T_0$  uvećana za integral umnoška specifične topline i temperature od te temperature do temperature  $T$ . Prethodna se veličina može naći tabulirana u termodinamičkim tablicama [78], a potonja je dana preko interpolacionih polinoma.

$$\Delta H_{f,k}^0(T) = \Delta H_{f,k}^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,k} dT \quad (2.220)$$

### 2.7.2. Specifična toplina smjese

Specifična toplina smjese se računa iz specifičnih toplina kemijskih vrsta:

$$c_p = \sum_{k=1}^{n_a} Y_k c_{p,k} \quad (2.221)$$

gdje je specifična toplina kemijske vrste dobivena iz specifične molarne topline kemijske vrste:

$$c_{p,k} = \frac{C_{p,k}}{W_k} \quad (2.222)$$

koja se računa iz specifične molarne entalpije formacije kemijske vrste na sljedeći način:

$$C_{p,k} = \frac{d(\Delta H_{f,k}^0)}{dT} \quad (2.223)$$

Deriviranjem izraza za specifičnu molarnu entalpiju formacije kemijske vrste (2.36) dobije se interpolacioni polinom za molarnu specifičnu toplinu kemijske vrste:

$$C_{p,k} = (a_{1,k} + a_{2,k}T + a_{3,k}T^2 + a_{4,k}T^3 + a_{5,k}T^4)R \quad (2.224)$$

### 2.7.3. Koeficijent dinamičke viskoznosti

Koeficijent dinamičke viskoznosti  $\mu$  računa se kao funkcija lokalne temperature aproksimacijom po dijelovima (engl. *piecewise*):

$$\mu = \begin{cases} t_g \leq 100^0 \text{ C} & \rightarrow (0.09149 \cdot t_g + 13.29456) \cdot 10^{-6}; \\ t_g \in (100^0 \text{ C}, 1000^0 \text{ C}] & \rightarrow (0.17273 \cdot t_g + 5.171) \cdot 10^{-6}; \\ t_g > 1000^0 \text{ C} & \rightarrow (0.24817 \cdot t_g - 70.27) \cdot 10^{-6}; \end{cases} \quad (2.225)$$

gdje je  $t_g$  lokalna temperatura plina:

$$t_g = T - 273.15 \quad (2.226)$$

### 2.7.4. Gustoća

Prilikom modeliranja izgaranja plinovitog goriva za smjesu se može pretpostaviti ponašanje po zakonu idealnog plina, tj. gustoća smjese je funkcija lokalne temperature plina i lokalnog termodinamičkog tlaka  $p$ :

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (2.227)$$

Zbog vrlo male ovisnosti gustoće o tlaku, koji varira za svega stotinjak Pascala unutar ložišta može se zanemariti razlika između efektivnog i termodinamičkog tlaka:

$$p \approx p_e \quad (2.228)$$

Gustoća  $\rho_0$  je gustoća smjese kod normalnog tlaka  $p_0$  (101325 Pa) i temperature  $T_0$  (273.15 K) te iznosi:

$$\rho_0 = 1.293 \text{ kg/m}^3$$

Gustoća se također može i računati preko jednadžbe idealnog plina:

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_{k=1}^{n_g} \frac{Y_k}{W_k}} \quad (2.229)$$

### 2.7.5. Ostale termodinamičke konstitutivne relacije

Već je u glavi 2.3.2 rečeno da se sa zadovoljavajućom točnošću može pretpostaviti, za sastav smjese kakav se nalazi u ložištu, da su turbulentni Prandtlov broj i turbulentni Prandtl-Schmidtov broj neovisni o temperaturi. Za potrebe ovoga modela uzete su sljedeće vrijednosti:

$$Pr = 0.77 \quad (2.230)$$

$$\sigma_\alpha = 0.7 \quad (2.231)$$

što se slaže i s drugim autorima [5].

## 2.8. REKAPITULACIJA MATEMATIČKOG MODELA PROCESA U LOŽIŠTU

U ovom je poglavlju definiran matematički model procesa u ložištu generatora pare prilikom izgaranja plinovitog goriva. Model opisuje turbulentno, slabo stlačivo, višekomponentno strujanje kemijski reaktivnog fluida. Ovdje će biti iznesena rekapitulacija svih izraza koje taj model uključuje, tj. diferencijalnih jednadžbi, volumenskih i termodinamičkih konstitutivnih relacija. Usrednjene veličine se neće zbog jednostavnosti označavati s – ili s  $\sim$ , ali se njihova statistička priroda podrazumijeva.

### Diferencijalne jednadžbe

Jednadžba kontinuiteta:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j) = 0 \quad (2.232)$$

Jednadžba količine gibanja:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu_{\text{eff}} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_{\text{eff}} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] - \rho g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (2.233)$$

Jednadžba kemijske vrste:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j Y_\alpha) = \omega_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\alpha} \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_j} \right) \quad (2.234)$$

Entalpijska jednadžba:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h) = q_C''' + q_R''' + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{Pr} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \quad (2.235)$$

### Konstitutivne relacije

Brzina produkcije kemijske vrste:

$$\omega_\alpha = W_\alpha \sum_{j=1}^{n_r} (v''_{\alpha j} - v'_{\alpha j}) k_{f,j} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{v'_{kj}} \left( 1 - \frac{1}{K_{C,j}} \prod_{k=1}^{n_\alpha} C_k^{(v''_{kj} - v'_{kj})} \right) \quad (2.236)$$

Volumenski toplinski tok izgaranjem:

$$q_C''' = - \sum_{k=1}^{n_\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \left[ C_k (\Delta H_{f,k}^0)_T \right] \quad (2.237)$$

Volumenski toplinski tok zračenjem:

$$q_R''' = \alpha_g \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left[ \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) dQ_s^+ \right] \frac{\tau(r)}{\pi r^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\alpha \tau(r)}{\pi r^2} \right\} dV - 4 \alpha_g \sigma T_g^4 \quad (2.238)$$

uz izraz za ukupni dozračeni radijativni toplinski tok:

$$dQ_s^+ = \varepsilon_s dA \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left[ \varepsilon \sigma T^4 + (1 - \varepsilon) dQ_s^+ \right] \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi r^3} r_j \right] + \sigma T^4 \frac{\cos \vartheta_s \tau(r)}{\pi r^2} \alpha \right\} dV \quad (2.239)$$

Odnos masenog udjela, molarnog udjela i koncentracije kemijske vrste:

$$C_\alpha = \rho \frac{Y_\alpha}{W_\alpha} = X_\alpha \frac{p}{RT} \quad (2.240)$$

Brzina reakcije  $j$ :

$$k_{f,j} = k_{0,j} T^{\alpha_j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}} \quad (2.241)$$

Konstanta ravnoteže reakcije  $j$ :

$$K_{C,j} = (RT)^{\sum_{k=1}^{n_\alpha} (v''_{k,j} - v'_{k,j})} e^{-\left[ a'_{1,k}(1 - \ln T) - \frac{a'_{2,k}}{2} T - \frac{a'_{3,k}}{6} T^2 - \frac{a'_{4,k}}{12} T^3 - \frac{a'_{5,k}}{20} T^4 + \frac{a'_{6,k}}{T} - a'_{7,k} \right]} \quad (2.242)$$

Standardna molarna specifična toplina formacije kemijske vrste:

$$\Delta H_{f,\alpha}^0 = \left( a_{1,\alpha} + \frac{a_{2,\alpha}}{2} T + \frac{a_{3,\alpha}}{3} T^2 + \frac{a_{4,\alpha}}{4} T^3 + \frac{a_{5,\alpha}}{5} T^4 + \frac{a_{6,\alpha}}{T} \right) RT \quad (2.243)$$

Molarna specifična toplina kemijske vrste:

$$C_{p,\alpha} = \left( a_{1,\alpha} + a_{2,\alpha} T + a_{3,\alpha} T^2 + a_{4,\alpha} T^3 + a_{5,\alpha} T^4 \right) R \quad (2.244)$$

Specifična toplina smjese

$$c_p = \sum_{k=1}^{n_\alpha} \frac{Y_k}{W_k} C_{p,k} \quad (2.245)$$

Odnos specifične entalpije i temperature:

$$h = c_p t \quad (2.246)$$

Odnos apsolutne i relativne temperature:

$$t = T - 273.15 \quad (2.247)$$

Jednadžba idealnog plina (za smjesu):

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_{k=1}^{n_g} \frac{Y_k}{W_k}} \quad (2.248)$$

Koeficijent efektivne dinamičke viskoznosti:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \quad (2.249)$$

Koeficijent molekularne dinamičke viskoznosti:

$$\mu = \begin{cases} t \leq 100^0 \text{ C} & \rightarrow (0.09149 \cdot t + 13.29456) \cdot 10^{-6}; \\ t \in (100^0 \text{ C}, 1000^0 \text{ C}] & \rightarrow (0.17273 \cdot t + 5.171) \cdot 10^{-6}; \\ t > 1000^0 \text{ C} & \rightarrow (0.24817 \cdot t - 70.27) \cdot 10^{-6}; \end{cases} \quad (2.250)$$

Koeficijent turbulentne dinamičke viskoznosti:

$$\mu_t = \rho l_m^2 \left| \frac{1}{2} \max \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right| \quad (2.251)$$

$$\frac{l_m}{R_C} = 0.14 - 0.08 \left( 1 - \frac{y}{R_C} \right)^2 - 0.06 \left( 1 - \frac{y}{R_C} \right)^4 \quad (2.252)$$