

# Numerička analiza izgaranja amonijaka kao bezugličnog alternativnog goriva u eksperimentalnom predmiješanom gorioniku

---

**Novak, Tomislav**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:352001>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Novak

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Novak

NUMERIČKA ANALIZA IZGARANJA AMONIJAKA KAO BEZUGLJIČNOG  
ALTERNATIVNOG GORIVA U EKSPERIMENTALNOM PREDMIJEŠANOM  
GORIONIKU

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Jakov Baleta

Stručni voditelj: Damijan Cerinski, mag. ing. aeroing.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednik: prof. dr. sc. Ladislav Lazić

Član: doc. dr. sc. Jakov Baleta

Član: doc. dr. sc. Martina Lovrenić-Jugović

Zamjenski član: izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Sisak, rujan 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Tomislav  
PREZIME: Novak  
MATIČNI BROJ: M84/18

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj ~~završni~~ / diplomski / ~~doktorski~~ rad pod naslovom:

Numerička analiza izgaranja amonijaka kao bezugljičnog alternativnog goriva u eksperimentalnom  
predmiješanom gorioniku

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih  
koji su u njemu navedeni.

Sisak, 28.09.2020.

(vlastoručni potpis)

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

## Zahvala

*Ovaj diplomski rad izrađen je unutar projekta „Razvoj sustava za ispitivanje višefaznih strujanja i izgaranja s ciljem povećanja istraživačkih aktivnosti znanstvenog i poslovnog sektora“, KK.01.1.1.04.0070., sufinanciranog od strane Europske unije, sredstvima Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.*

*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Jakovu Baleti na vodstvu prilikom izrade ovog diplomskog rada te podršci koju mi je pružao tijekom cijelog procesa. Imao je povjerenja u mene kada drugi nisu te me tjerao na stjecanje viših akademskih ciljeva, makar bilo na račun gubitka dragocjenog sna.*

*Posebno se zahvaljujem stručnom voditelju, Damijanu Cerinskom, mag. ing. aeroing. na podršci prilikom izrade diplomskog rada, na neprekidnoj kritici manjka radne etike te s kime su radni sati prebrzo prolazili uz smijeh i veselje.*

## NUMERIČKA ANALIZA IZGARANJA AMONIJAKA KAO BEZUGLJIČNOG ALTERNATIVNOG GORIVA U EKSPERIMENTALNOM PREDMIJEŠANOM GORIONIKU

### SAŽETAK

Amonijak predstavlja bezugljično alternativno gorivo i moguće rješenje u tranziciji prema niskougličnoj ekonomiji, ali kinetika izgaranja je i dalje aktualan istraživački problem. U ovom radu provedena je simulacija izgaranja amonijaka u eksperimentalnom predmiješanom gorioniku. Analizirani su utjecaji različitih modela turbulencije na polja fizikalnih svojstava te koncentracije produkata na izlazu simulacijske domene. Za izradu rada korišten je programski paket za računalnu dinamiku fluida baziran na metodi kontrolnih volumena.

Cilj ovoga rada je unaprijediti razumijevanje procesa izgaranja amonijaka za industrijske radne uvjete variranjem modela turbulencije te omjera gorivo/zrak. Primjena različitih modela turbulencije je pokazala zadovoljavajuća podudaranja s eksperimentalnim mjerenjima. Simulacije predviđaju razine CO<sub>2</sub> niže od eksperimentalnih, ali pokazuju isti trend variranjem omjera gorivo/zrak. Predviđanja koncentracija NO pokazuju zadovoljavajuću točnost u usporedbi s eksperimentalnim vrijednostima za slučaj blizu stehiometrijskog omjera. Ovaj rad doprinosi širenju trenutnog znanja o izgaranju amonijaka pri radnim uvjetima usko nalik onima u industrijskim postrojenjima. Očekuje se da saznanja iz ovog rada pomognu pri budućim analizama prilikom konstruiranja stvarnih industrijskih sustava za izgaranje amonijaka.

Ključne riječi: Izgaranje amonijaka, računalna dinamika fluida, metoda kontrolnih volumena

## NUMERICAL ANALYSIS OF AMMONIA COMBUSTION AS A NON-CARBON ALTERNATIVE FUEL IN AN EXPERIMENTAL PREMIXED BURNER

### SUMMARY

Ammonia represents an alternative carbon-free fuel and a possible solution towards transition to a low carbon economy, although combustion kinetics is currently still a major problem. In this work, simulation of ammonia combustion in an experimental premixed burner has been conducted. The effect of different turbulence models on physical value fields, as well as species concentrations at the domain outlet was analysed. For this work, a computational fluid dynamics software based on the finite volume method was used.

The object of this work is to enhance the current understanding of the ammonia combustion process for industrial operating conditions by varying turbulence models and fuel/air ratio. Application of various turbulence models has shown satisfactory agreement to experimental measurements. Predictions of CO<sub>2</sub> concentrations were lower than experimental measurements, although a similar trend by varying fuel/air ratio was achieved. Predicted NO concentrations were matched with experimental data for the case nearest to stoichiometric conditions. This work contributes to the extension of current knowledge of ammonia combustion at operating conditions closely resembling those in industrial plants. It is expected that obtained findings from this work will help in future analysis while designing real industrial systems for ammonia combustion.

Keywords: Ammonia combustion, computational fluid dynamics, finite volume method

# SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
1.1. Klimatske promjene.....	1
1.2. Dušikov ciklus .....	2
1.3. Amonijak kao gorivo .....	3
1.4. Numerički alati .....	4
1.5. Cilj diplomskog rada .....	5
2. Matematički model.....	6
2.1. Zakoni očuvanja .....	6
2.1.1. Zakon očuvanja mase .....	6
2.1.2. Zakon očuvanja količine gibanja.....	7
2.1.3. Zakon očuvanja energije .....	8
2.1.4. Opća transportna jednačba .....	9
2.2. Sheme diskretizacije .....	9
2.2.1. Vremenska diskretizacija opće transportne jednačbe.....	10
2.2.2. Eulerova eksplicitna shema vremenske diskretizacije. ....	10
2.2.3. Eulerova implicitna shema vremenske diskretizacije. ....	10
2.3. Algoritam povezivanja polja brzine i tlaka.....	11
2.3.1. SIMPLE algoritam .....	11
2.4. Sheme diferencije .....	14
2.4.1. Shema centralnih razlika .....	14
2.4.2. Uzvodna shema .....	14
2.4.3. Hibridna shema .....	15
2.4.4. Power law shema.....	15
2.4.5. QUICK shema .....	15
2.5. Modeliranje turbulencije.....	16
2.5.1. RANS jednačbe .....	16
2.5.2. LES (eng. Large Eddy Simulation) model .....	20
2.6. Izgaranje .....	21
2.6.1. Mehanizam izgaranja i kemijske kinetike .....	21
2.6.2. Opći modul kemijskih reakcija u plinskoj fazi.....	21
2.6.3. Arrheniusova jednačba .....	21
2.6.4. San Diego mehanizam.....	22
2.6.5. Stehiometrijska potreba zraka za izgaranje .....	22
3. Postavke numeričke simulacije .....	24

4.	Rezultati i diskusija .....	26
5.	Zaključak .....	38
6.	Literatura .....	39
7.	Životopis.....	41



## POPIS SLIKA

Slika 1. Grafički prikaz porasta emisija CO <sub>2</sub> u atmosferi te godišnjih emisija za razdoblje od 1750 do 2019 [5] .....	2
Slika 2. Prikaz dušikovog ciklusa u prirodi.....	3
Slika 3. Maseni protoci kroz stranice diferencijalnog volumena [14] .....	6
Slika 4. Komponente naprezanja na stranice diferencijalnog volumena [14].....	7
Slika 5. Shema SIMPLE algoritma .....	11
Slika 6. Kontrolni volumen za diskretizaciju jednadžbe kontinuiteta.....	12
Slika 7. Shematski prikaz proračunskog čvora .....	14
Slika 8. Grafički prikaz relacije (40) [15] .....	17
Slika 9. Normalna raspodjela temperature u volumetrijskom TCI modelu .....	18
Slika 10. Simulacijska mreža .....	24
Slika 11. Temperaturna polja za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	26
Slika 12. Polja brzina za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .	27
Slika 13. CO <sub>2</sub> koncentracije za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	28
Slika 14. Utjecaj OH i O radikala na formaciju NO pri $\phi = 1.02$ ; a) molarna koncentracija OH radikala; b) molarna koncentracija O radikala; c) molarna koncentracija NO.....	29
Slika 15. Utjecaj OH radikala na formaciju CO pri $\phi = 1.02$ ; a) molarna koncentracija OH radikala; b) molarna koncentracija CO .....	30
Slika 16. Koncentracije O za poprečni presjek gorionika: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	31
Slika 17. Koncentracija OH radikala za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	32
Slika 18. Koncentracije CO za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	33
Slika 19. Koncentracije NH <sub>3</sub> za poprečni presjek .....	34
Slika 20. Koncentracije NO za poprečni presjek: a) $\phi = 0.81$ ; b) $\phi = 1.02$ ; c) $\phi = 1.14$ ; d) $\phi = 1.24$ .....	35
Slika 21. Usporedba koncentracija CO <sub>2</sub> između simulacija i eksperimentalnih mjerenja .....	36
Slika 22. Usporedba koncentracija CO za simulacije i eksperimentalna mjerenja .....	36
Slika 23. Usporedba koncentracija NO za simulacije i eksperimentalna mjerenja.....	37
Slika 24. Usporedba koncentracija neizgorenog O <sub>2</sub> za simulacije i eksperimentalna mjerenja .....	37

---

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Sheme diferencije .....	15
Tablica 2. Koeficijenti $k$ - $\zeta$ - $f$ modela turbulencije .....	20
Tablica 3. Postavke numeričke simulacije .....	24

**POPIS OZNAKA****Latinska slova**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>značenje</b>
$A$	-	Predeksponencijalni faktor
$C$	-	Courant-Friedrich-Lewy broj
$d$	m	Udaljenost dvaju kontrolnih volumena
$E_a$	J/mol	Energija aktivacije
$F$	kg/s	Maseni protok
$p$	Pa	Termodinamički tlak
$p'$	Pa	Korekcija tlaka
$p^*$	Pa	Pretpostavljeni tlak
$Pe$	-	Pecletov broj
$q$	W/m <sup>2</sup>	Gustoća toplinskog toka
$Re$	-	Reynoldsov broj
$s$	m <sup>2</sup>	Površina
$S_M$	W/m <sup>3</sup>	Izvorski član količine gibanja
$S_\phi$	W/m <sup>3</sup>	Izvorski član
$S_l$	W/m <sup>3</sup>	Komponenta izvora veličine $\phi$
$T$	K	Temperatura
$t$	S	Vrijeme
$u, v, w$	m/s	Komponente vektora brzine
$\hat{u}, \hat{v}$	m/s	Pseudo-brzine
$v_f$	m/s	Brzina strujanja
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen

---

$x, y, z$	-	Kartezijeve koordinate
-----------	---	------------------------

**Grčka slova**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$\alpha_u, \alpha_v$	-	Faktori relaksacije
$\Gamma$	-	Koeficijent difuzivnosti
$\mu$	Pa s	Dinamička viskoznost
$\nu$	m <sup>2</sup> /s	Kinematička viskoznost
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Gustoća fluida
$\tau$	N/m <sup>2</sup>	Viskozno naprezanje
$\varphi$	-	Generalna varijabla
$\Phi$	-	Omjer gorivo/zrak / stehiometrijski omjer

**Indeksi**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$I, J, i, j$	-	Relativne koordinate čvorova
$W, E$	-	Susjedni čvorovi

**Eksponenti**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$n$	-	Vrijednost u novom vremenskom trenutku
$o$	-	Vrijednost u starom vremenskom trenutku

**POPIS KRATICA**

**CDS** – *Central Differencing Scheme*

**CFD** - *Computational Fluid Dynamics*

**CFL** - *Courant-Friedrich-Lewy*

**IPCC** - *Intergovernmental Panel on Climate Change*

**LES** - *Large Eddy Simulation*

**QUICK** - *Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics*

**RANS** - *Reynolds Averaged Navier-Stokes*

**SGS** - *Sub-Grid-Scale*

**SIMPLE** - *Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*

**UDS** – *Upwind Differencing Scheme*

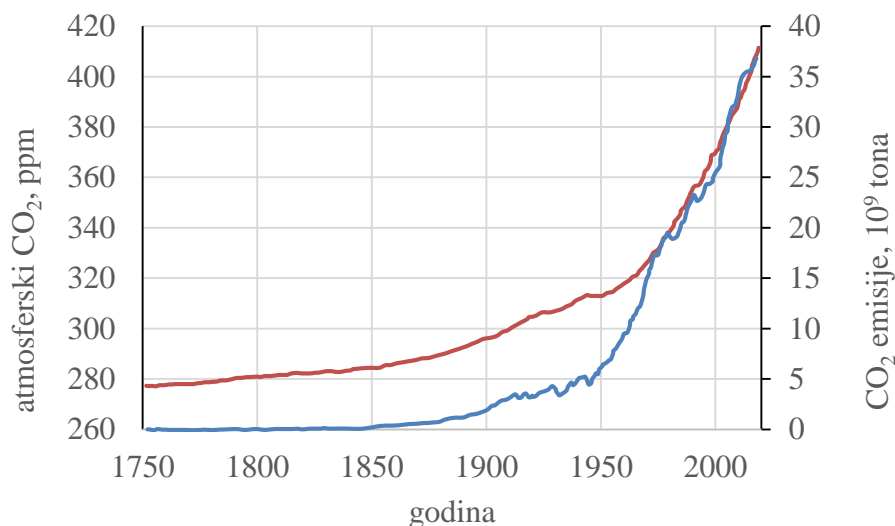
## 1. Uvod

Većina današnjih energetske potrebe se snabdijeva fosilnim gorivima koja imaju izražen negativan utjecaj na okoliš. Potrebna je revizija energetske izvora u svrhu dugotrajnog održivog razvoja civilizacije te smanjenja nastalih negativnih efekata poput porasta prosječne globalne temperature, porasta razine morske vode i sve učestalije pojave kiselih kiša. Posljednjih godina razmatra se primjena amonijaka kao bezugljičnog goriva te vektora vodika u tranziciji prema niskougličnoj ekonomiji. Uslijed brojnih prepreka primjeni amonijaka provedena su brojna istraživanja u posljednjih nekoliko desetljeća kako bi se pronašao optimalni pristup integraciji amonijaka u moderne energetske sustave.

### 1.1. Klimatske promjene

Značajno povećanje emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu od početka industrijske revolucije predstavlja stvaran problem s posljedicama u vidu globalnog zatopljenja [1]. U razdoblju od preindustrijske ere do danas prosječna globalna temperatura je porasla za ~1.15°C što predstavlja akumulaciju velike količine topline. Ta akumulirana toplina je uzročnik sljedećih promjena: regionalnih i sezonskih temperaturnih ekstrema, smanjenja količine snijega i leda u polarnim krajevima, pojačavanje kiša i padalina te promjena područja pogodnih za stanovanje mnogih životinjskih i biljnih vrsta [2]. Međuvladin panel o klimatskim promjenama (eng. Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) predviđa za 21. stoljeće dodatni porast prosječne globalne temperature, porast ekstremnih temperatura te porast broja dana s ekstremno visokim temperaturama naspram 20. stoljeća. Također se predviđaju promjene u energetskim i vodenim ciklusima te atmosferskoj recirkulaciji i distribuciji mase [3]. Ujedno, uslijed porasta prosječne temperature dolazi do taljenja santi leda koje akumuliraju vodene rezerve u polarnim predjelima planete s posljedicom porasta razine morske vode, pada saliniteta, promjena kopnenih staništa i sl. [4].

Slika 1 prikazuje porast koncentracije CO<sub>2</sub> u atmosferi od početka prve industrijske revolucije do danas. Uslijed naglog industrijskog razvoja od sredine 20. stoljeća zabilježen je eksponencijalni rast emisija CO<sub>2</sub> [5]. Neke od mjera za smanjenje CO<sub>2</sub> su smanjenje potrošnje primarne energije dobivene iz fosilnih goriva, razvoj efikasnijih sustava izgaranja te smanjenje negativnih utjecaja na prirodne sustave apsorpcije CO<sub>2</sub> poput nekontroliranog krčenja šuma te onečišćenja mora i oceana.



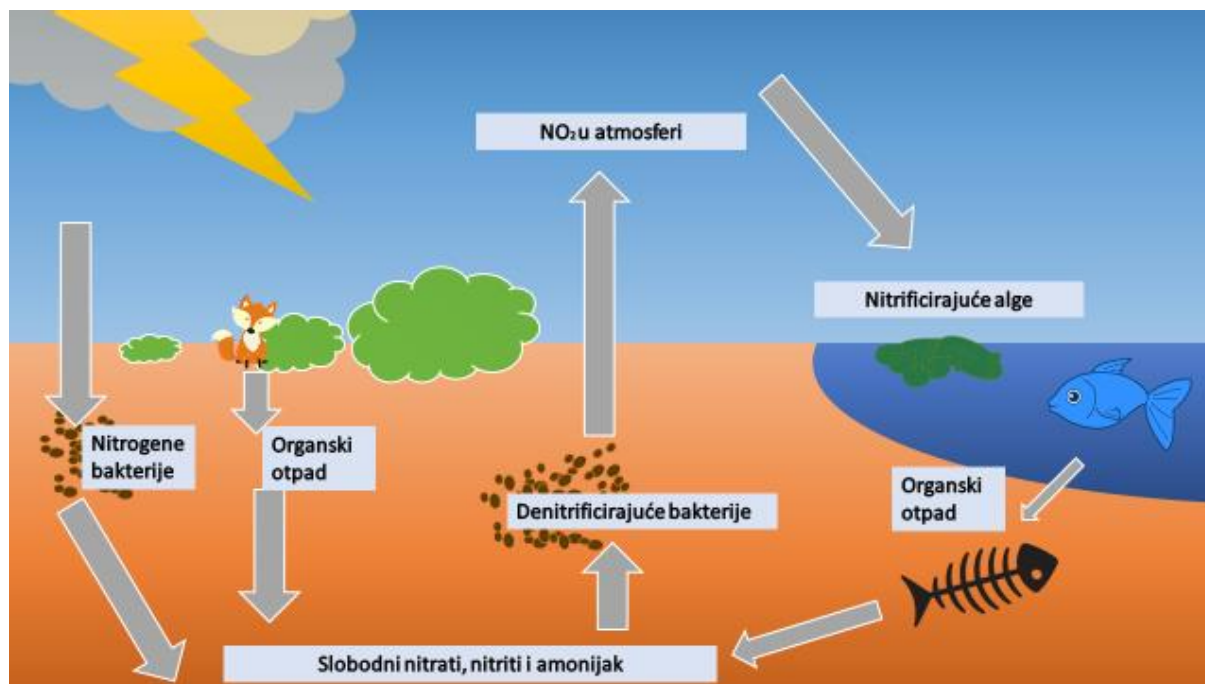
Slika 1. Grafički prikaz porasta emisija CO<sub>2</sub> u atmosferi te godišnjih emisija za razdoblje od 1750 do 2019 [5]

Kyoto protokol koji je stupio na snagu 2008. godine ima za cilj kontrolu antropogenih emisija stakleničkih plinova. Konačni cilj je stabilizacija koncentracija stakleničkih plinova unutar atmosfere na razinu koja bi spriječila nepovratne promjene klimatskog sustava. Dopunom iz Dohe u 2012. godini dogovorene su daljnje mjere smanjenja emisija stakleničkih plinova. Pariškim sporazumom iz 2016. godine dogovorene su međunarodne mjere za smanjenje porasta prosječne globalne temperature ispod 2°C naspram predindustrijskog razdoblja. Bezugljikna goriva poput amonijaka i vodika predstavljaju moguću rutu smanjenja globalnih emisija stakleničkih plinova te smanjenja ovisnosti o fosilnim gorivima.

## 1.2. Dušikov ciklus

Prijelaz s ovisnosti o fosilnim gorivima koja oslobađaju ugljik u atmosferu na goriva bogata dušikom traži detaljno razumijevanje i predviđanje mogućih utjecaja na okoliš. Kruženje dušika kroz prirodu u vidu dušikovog ciklusa je važna tema koja, za razliku od ciklusa ugljika ili vode nije široko poznata. Dušik iz atmosfere u obliku molekula N<sub>2</sub> igra ključnu ulogu zajedno s fiksnim dušikom u morima, zemlji te živim organizmima [6].

Slika 2 prikazuje glavne atmosferske, kopnene te morske izmjene dušikovog ciklusa. Prilikom električnih pražnjenja u atmosferi, uslijed oslobađanja velike količine energije dolazi do razdvajanja N<sub>2</sub> molekula te nastanka NO<sub>2</sub> koje bakterije i biljke mogu koristiti. Nitrogene bakterije u tlu te nitrificirajuće alge u moru vežu atmosferski dušik te time obogaćuju tlo i vodene površine fiksnim dušikom. Biljke iskorištavaju fiksni dušik za vlastiti rast, a životinje te biljke konzumiraju, ugibaju i vraćaju dušik u tlo. Denitrificirajuće bakterije oslobađaju dušik nazad u atmosferu. Prirodni dušikov ciklus time održava ravnotežu u okolišu. Uslijed ljudskog djelovanja u vidu izgaranja i korištenje umjetnih gnojiva dolazi do uvođenja dodatnog dušika u tlo i u vodene površine, čime dolazi do remećenja ravnoteže, a što rezultira negativnim utjecajem na okoliš.



Slika 2. Prikaz dušikovog ciklusa u prirodi

Ispuštanje dodatnog dušika u okoliš može prouzrokovati nepoželjne pojave uslijed remećenja prirodne ravnoteže. Proizvodnja amonijaka pomoću Haber-Bosch postupka za poljoprivredne i druge industrije je započela prije više od 100 godina što predstavlja veliko bogatstvo podataka za predviđanje učinka ispuštanja dušika u okoliš [6,7].

### 1.3. Amonijak kao gorivo

Trenutno se približno 80% globalnih resursa amonijaka primjenjuje u poljoprivredne svrhe u obliku gnojiva. Preostala količina se koristi u svrhe pročišćavanja vodoopskrbnih sustava te korištenja u rashladnim uređajima. Također se primjenjuje u industriji tekstila, pesticida, plastika i eksploziva [8,9]. Amonijak je pronašao široku upotrebnu vrijednost pri proizvodnji  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sintetskih vlakana, gume te u svrhu čišćenja. Amonijak je štetan za ljudsko zdravlje, no intenzivan miris je moguće osjetiti pri koncentracijama od 20 ppm, a zbog niske gustoće, amonijak brzo prelazi u više slojeve atmosfere [10].

Vodik je uvijek privlačio pažnju kao bezuglično gorivo, no uslijed brojnih izazova poput energetski skupog procesa proizvodnje, slabo razvijene infrastrukture za distribuciju te visokih troškova skladištenja, nije pronašao široko područje upotrebe. Visok udio vodika unutar amonijaka omogućuje njegovu primjenu kao energetskog vektora za iskorištenje vodika. Amonijak posjeduje razvijenu infrastrukturu za proizvodnju i transport uslijed dugotrajne primjene u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Amonijak je bezuglično gorivo te njegovim izgaranjem kao nusprodukt nastaju vodena para, dušik te dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ ). Amonijak kao bezuglično gorivo je još u fazi razvoja zbog brojnih nedostataka poput niske laminarne brzine plamena, visoke temperature samozapaljenja, uskog raspona zapaljivosti te negativnog ekološkog učinka uslijed toksičnih  $\text{NO}_x$  emisija.

Čuvanje, transport i distribucija amonijaka je značajno jednostavnija, jeftinija i sigurnija naspram vodika. Moguće ga je skladištiti na sobnoj temperaturi pri tlaku od 10 bara, dok je za vodik potrebno najmanje 248 bara pri istoj temperaturi. U kapljevitom obliku amonijak posjeduje veću volumensku energetsku gustoću od prirodnog plina i vodika. Amonijak također



posjeduje viši oktanski broj od drugih goriva, uslijed čega pokazuje bolju učinkovitost pri višim omjerima kompresije [11].

Istraživanje i razvoj amonijaka kao energetske resursa usmjereno je na razvoj tehnika izgaranja te ujedno i razvoj korištenja mješavina goriva poput amonijak/vodik te vodik/amonijak/metan. Amonijak posjeduje potencijal da postane važno bezuglično gorivo budućnosti zajedno s drugim oblicima kemijski pohranjene energije poput vodika i ugljičnih goriva dobivenih iz obnovljivih izvora energije.

Primjena amonijaka kao isplativog energetske resursa zahtijeva savladavanje određenih barijera:

- sinteza amonijaka bez ugljičnih emisija;
- iskoristivost amonijaka kao goriva za dobivanje energije;
- javno prihvaćanje kroz regulacije sigurnosti te uključenosti javnosti;
- ekonomska isplativost za integraciju tehnologija i zelenu proizvodnju amonijaka.

Sinteza amonijaka putem obnovljivih izvora energije poput vjetra ili solarne energije je od presudne važnosti u održavanju ekološke prihvatljivosti amonijaka kao bezugličnog goriva. Sinteza amonijaka se najvećim dijelom provodi koristeći prirodni plin te druga fosilna goriva. Postupak dobivanja amonijaka zahtijeva prevođenje ugljikovodičnog goriva u plinoviti vodik. Zatim se dobiveni vodik dovodi u reakciju s dušikom putem Haber-Bosch postupka čime nastaje amonijak [12].

## 1.4. Numerički alati

Računalna dinamika fluida (eng. *Computational Fluid Dynamics - CFD*) je grana mehanike fluida koja primjenjuje numeričke analize te podatkovne strukture za analizu i rješavanje problema. Primjenom računalnih alata provode se proračuni potrebni za simuliranje strujanja fluida. Neprekidan razvoj računalne dinamike fluida doprinosi razvoju modela i programskih paketa veće brzine i preciznosti, čime se smanjuju vrijeme i potrebni računalni resursi za rješavanje kompleksnih problema. Validacija računalnih modela se provodi usporedbom rezultata s eksperimentalnim mjerenjima.

Primjenom kemijske kinetike u simulacijama računalne dinamike fluida moguće je predvidjeti kompleksne kemijske procese poput izgaranja. Kemijska kinetika unosi eksperimentalno dobivene vrijednosti za brzine kemijskih reakcija te omogućuje opisivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na brzine kemijskih reakcija, mehanizme i prijelazna stanja.

Razvoj detaljnih mehanizama kemijske kinetike izgaranja omogućava predviđanje rezultata eksperimentalnih sustava. Razvoj mehanizma zahtijeva relevantne podatke o sustavu poput reaktivnosti kemijskih vrsta, brzine plamena te analize osjetljivosti.

Računalna dinamika fluida s naprednom kemijskom kinetikom koristi se za simuliranje procesa izgaranja s ciljem analize procesnih parametara i formiranja NO<sub>x</sub> emisija. Mehanizmi s nižim brojem kemijskih vrsta i reakcija smanjuju potrebu za računalnim resursima na račun točnosti simulacija te je potrebno pronaći optimum između preciznosti i učinkovitosti [1]. Mehanizmi izgaranja amonijaka su tema mnogih istraživanja još od 1965. godine kada je Newhall [2] izračunao emisije i performanse motora na amonijak. Velik broj istraživanja je u posljednjim godinama provedeno s tematikom izgaranja amonijaka kao i drugih alternativnih goriva [13].

## 1.5. Cilj diplomskog rada

Usljed globalnih klimatskih promjena uzrokovanih ispuštanjem značajnih količina CO<sub>2</sub> u atmosferu pokazala se potreba za smanjenjem emisija te smanjenjem negativnog ljudskog učinka na okoliš. Bezugljična goriva su jedan od načina smanjenja emisija CO<sub>2</sub> te je potrebno istražiti moguću primjenu i njihov utjecaj na okoliš. Amonijak je predložen kao bezugljično gorivo vrijedno istraživanja uslijed brojnih prednosti naspram vodika. Amonijak se primjenjuje u raznim industrijskim područjima od početka 20. stoljeća te posjeduje razvijenu proizvodnu i distribucijsku infrastrukturu. Izgaranjem amonijaka nastaju emisije NO<sub>x</sub> čiji je negativni utjecaj na okoliš potrebno ograničiti ili u potpunosti ukloniti.

Cilj rada je ispitati utjecaj različitih modela turbulencije na simulaciju izgaranja smjese goriva s amonijakom za različite omjere gorivo/zrak te usporediti dobivene rezultate s eksperimentalnim mjerenjima. U nastavku rada opisan je matematički model korišten u računalnoj dinamici fluida implementiran u komercijalni programski paket AVL FIRE™. Također, prikazane su postavke numeričke simulacije te analiza rezultata polja temperature, brzine strujanja i koncentracija kemijskih vrsta te usporedba simulacijski dobivenih predviđanja naspram eksperimentalnih mjerenja.

## 2. Matematički model

U sljedećem poglavlju dan je pregled najvažnijih matematičkih modela implementiranih u AVL FIRE™, programski paket za računalnu dinamiku fluida korišten u izradi ovoga rada.

### 2.1. Zakoni očuvanja

Očuvanje fizikalnih svojstava može biti objašnjeno poznavajući opću definiciju da je vremenska promjena svojstva unutar kontrolnog volumena jednaka sumi površinskog toka svojstva kroz granice kontrolnog volumena te izvora ili ponora tog svojstva unutar kontrolnog volumena.

#### 2.1.1. Zakon očuvanja mase

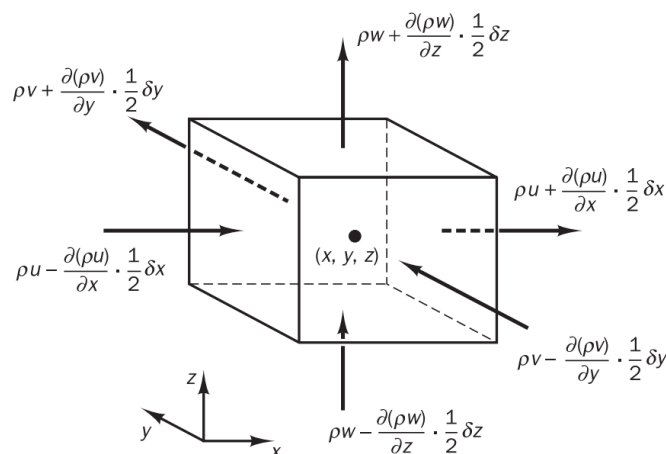
Prema zakonu očuvanja mase, masa tijela je konstantna u slučaju izostanka izvora i ponora mase unutar tijela. Matematički se to može iskazati u sljedećem integralnom obliku:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_M(t)} \rho dV = 0 \quad (1)$$

Vremenski porast mase unutar elementa fluida je:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \delta x \delta y \delta z) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \delta x \delta y \delta z \quad (2)$$

Za diferencijalni volumen možemo uzeti kocku u Kartezijevom koordinatnom sustavu. Maseni tokovi usmjereni prema volumenu uzrokuju porast mase i imaju pozitivan predznak, dok tokovi usmjereni od volumena uzrokuju pad mase te imaju negativan predznak. Slika 3 prikazuje protok mase za diferencijalni volumen. Maseni protok kroz stranicu volumena definira se korištenjem gustoće, površine stranice te normalne komponente brzine za tu stranicu.



Slika 3. Maseni protoci kroz stranice diferencijalnog volumena [14]

Porast mase unutar elementa je sada povezan s ukupnim tokom kroz stranice volumena. Sumiranjem svih tokova sa Slika 3 te dijeljenjem s elementarnim volumenom  $\delta x \delta y \delta z$  dobivamo sljedeći izraz:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

tj. što u vektorskoj notaciji možemo napisati u obliku:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4)$$

Dobiveni izraz opisuje u 3 prostorne dimenzije očuvanje mase u nekoj točki stlačivog fluida. Prvi član izražava promjenu gustoće po vremenu. Drugi član opisuje ukupni protok mase kroz volumen te se naziva konvektivnim članom.

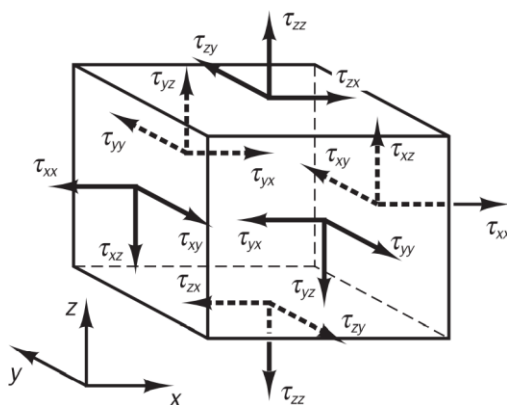
Za nestlačivi fluid (tj. kapljevinu) gustoća  $\rho$  je konstantna te jednadžbu možemo napisati u sljedećem obliku:

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

### 2.1.2. Zakon očuvanja količine gibanja

Prema drugom Newtonovom zakonu promjena količine gibanja čestice fluida jednaka je sumi sila koje djeluju na česticu. Razlikujemo dvije vrste sila: površinske sile i volumne sile. Stanje naprezanja unutar fluida definirano je pomoću tlaka ( $p$ ) te devet komponenti viskoznog naprezanja ( $\tau$ ). Slika 4 prikazuje utjecaj tlaka i komponenti viskoznog naprezanja na diferencijalni volumen.



Slika 4. Komponente naprezanja na stranice diferencijalnog volumena [14]

Analogno postupku primijenjenom za dobivanje izraza za očuvanje mase, dobivamo izraz za očuvanje količine gibanja. Jednadžba količine gibanja za  $x$ -komponentu se dobiva

izjednačavanjem promjene količine gibanja u  $x$ -smjeru čestice fluida s ukupnom silom uzrokovanom površinskim naprežanjima uz uključivanje doprinosa uslijed izvora:

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zx}}{\partial z} + S_{Mx}, \quad (7)$$

gdje  $S_{Mx}$  predstavlja izvor količine gibanja  $x$ -komponente po jedinici volumena i jedinici vremena. Izrazi za  $y$  i  $z$ -komponente se dobivaju analognim postupcima:

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial(-p + \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{zy}}{\partial z} + S_{My} \quad (8)$$

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \frac{\partial\tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial(-p + \tau_{zz})}{\partial z} + S_{Mz} \quad (9)$$

### 2.1.3. Zakon očuvanja energije

Jednadžba dolazi od prvog zakona termodinamike koji navodi da je promjena energije diferencijalnog volumena fluida jednaka zbroju toplinskih tokova kroz stranice tog volumena i radu sila izvršenom nad njime.

Rad koji površinske sile obavljaju jednak je umnošku komponenata sila i brzine u smjeru djelovanja sile. Ukupni rad u  $x$ -smjeru je dan sljedećim izrazom:

$$\left[ \frac{\partial(u(-p + \tau_{xx}))}{\partial x} + \frac{\partial(u\tau_{yx})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zx})}{\partial z} \right] \delta_x \delta_y \delta_z \quad (10)$$

Analognim postupkom dobiju se izrazi za  $y$  i  $z$ -smjer. Ukupni rad po jedinici volumena na diferencijalni volumen fluida od strane svih površinskih sila dobije se kao suma svih smjerova podijeljena s volumenom  $\delta_x \delta_y \delta_z$ . Članovi koji sadrže tlakove se mogu zajedno napisati u sljedećem obliku:

$$-\frac{\partial(up)}{\partial x} - \frac{\partial(vp)}{\partial y} - \frac{\partial(wp)}{\partial z} = -div(p\mathbf{u}) \quad (11)$$

Grupiranjem jednadžbi (10) i (11) dobivamo izraz za ukupni rad obavljen na volumen fluida od strane površinskih naprežanja:

$$\begin{aligned} [-div(p\mathbf{u})] + \left[ \frac{\partial(u\tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial(u\tau_{yx})}{\partial y} + \frac{\partial(u\tau_{zx})}{\partial z} + \frac{\partial(v\tau_{xy})}{\partial x} + \frac{\partial(v\tau_{yy})}{\partial y} + \right. \\ \left. + \frac{\partial(v\tau_{zy})}{\partial z} + \frac{\partial(w\tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial(w\tau_{yz})}{\partial y} + \frac{\partial(w\tau_{zz})}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Toplinski tok  $\mathbf{q}$  se sastoji od 3 komponente;  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$ . Prijenos topline diferencijalnom volumenu fluida uslijed toplinskog toka u  $x$ -smjeru dan je sljedećim izrazom:

$$\left[ \left( q_x - \frac{\partial q_x}{\partial x} \frac{1}{2} \delta_x \right) - \left( q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} \frac{1}{2} \delta_x \right) \right] \delta_y \delta_z = -\frac{\partial q_x}{\partial x} \delta_x \delta_y \delta_z \quad (13)$$

Tok za y i z-smjerove se dobiva analognim postupkom, nakon čega proizlazi:

$$-\frac{\partial q_y}{\partial y} \delta_x \delta_y \delta_z \quad (14)$$

$$-\frac{\partial q_z}{\partial z} \delta_x \delta_y \delta_z \quad (15)$$

Ukupna toplina dovedena fluidu po jedinici volumena uslijed protoka topline kroz njegove granične površine je suma tih izraza podijeljena s  $\delta_x \delta_y \delta_z$ :

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} = -\text{div } \mathbf{q} \quad (16)$$

Uzimajući u obzir Fourierov zakon provođenja topline, konačni oblik brzine dovođenja topline fluidu uslijed toplinskog provođenja je:

$$-\text{div } \mathbf{q} = \text{div}(k \text{ grad } T) \quad (17)$$

#### 2.1.4. Opća transportna jednadžba

Svi prethodno navedeni zakoni očuvanja mogu se prikazati u sličnom obliku opće transportne jednadžbe koja služi kao ishodišna točka za implementaciju numeričkih algoritama u metodi kontrolnih volumena. Variranjem vrijednosti  $\varphi$ , difuzijskog i izvorskog člana dobivamo zakone očuvanja mase, količine gibanja i energije.

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\varphi\mathbf{u}) = \text{div}(\Gamma \text{ grad } \varphi) + S_\varphi, \quad (18)$$

gdje  $\Gamma$  predstavlja koeficijent difuzivnosti. Transportna jednadžba sadrži sljedeće članove: vremensku promjenu varijable  $\varphi$ , konvekcijski, difuzijski te izvorski član. Prvi član je zadužen za vremensku akumulaciju  $\varphi$  u kontrolnom volumenu, a drugi član je zadužen za transport veličine  $\varphi$  uslijed postojanja polja brzine. Difuzijski član se odnosi na transport  $\varphi$  pod utjecajem njenog gradijenta. Izvorski član se odnosi na izvore ili ponore koji stvaraju ili uništavaju  $\varphi$ .

## 2.2. Sheme diskretizacije

Diskretizacija se provodi na općoj transportnoj jednadžbi radi njenog prevođenja iz sustava integralno-diferencijalnih jednadžbi u sustav algebarskih jednadžbi koje računalo može jednostavno riješiti. Sve sheme diskretizacije moraju ispuniti određene uvjete, poput konzervativnosti, ograničenosti i transportivnosti.

Metode diskretizacije se mogu podijeliti na mrežne (*eng. mesh metode*) i bezmrežne metode (*eng. meshless metode*). Mrežne metode uključuju 2 koraka:

1. Izrada računalne mreže kontrolnih volumena podjelom domene na manje dijelove koji su najčešće trokuti i pravokutnici u 2D, odnosno tetraedri i heksaedri u 3D.
2. Diskretizacija jednadžbi očuvanja na računalnoj mreži.

### 2.2.1. Vremenska diskretizacija opće transportne jednadžbe

Diskretizacijom jednadžbe (18) za nestacionarno strujanje dobiva se:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \left[ \rho_P \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)_P V_P + \sum_f F \varphi_{f(F,S)} \right] dt \\ &= \int_t^{t+\Delta t} \left[ \sum_f \gamma_f \left( s \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \Big|_f \right) + S_l V_P \varphi_P + S_E V_P \right], \end{aligned} \quad (19)$$

gdje je  $F$  je konvekcijski protok,  $s$  je površina,  $S_l$  je komponenta izvora veličine  $\varphi$  koja stoji uz nju,  $S_E$  je komponenta izvora veličine  $\varphi$  koja stoji samostalno,  $P$  je oznaka kontrolnog volumena, a  $f$  je veličina u središtu stranice volumena.

### 2.2.2. Eulerova eksplicitna shema vremenske diskretizacije.

Eulerova eksplicitna shema koristi diskretizaciju članova u kojoj se primjenjuju stare vrijednosti  $\varphi^0$ . Ona je prvog reda točnosti u vremenu i nestabilna je pri Courant-Friedrich-Lewy (CFL) broju većem od 1, ali je računalno nezahtjevnija.

$$\rho_P \frac{\varphi^n - \varphi^0}{\Delta t} V_p + \sum_f F \varphi_{f(F,S)}^0 = \sum_f \gamma_f s \cdot \frac{\partial \varphi^0}{\partial x_j} \Big|_f + S_l V_P \varphi_P^0 + S_E V_P \quad (20)$$

CFL broj je definiran sljedećim izrazom:

$$C = \frac{v_f}{d} \Delta t, \quad (21)$$

gdje je  $v_f$  brzina strujanja,  $d$  udaljenost dvaju kontrolnih volumena, a  $\Delta t$  vremenski korak.

### 2.2.3. Eulerova implicitna shema vremenske diskretizacije.

U implicitnoj diskretizaciji koriste se nove vrijednosti  $\varphi^n$ . Ova shema je prvog reda točnosti u vremenu te garantira ograničenost rješenja i bezuvjetno je stabilna.

$$\rho_P \frac{\varphi^n - \varphi^0}{\Delta t} V_p + \sum_f F \varphi_{f(F,S)}^n = \sum_f \gamma_f s \cdot \frac{\partial \varphi^n}{\partial x_j} \Big|_f + S_l V_p \varphi_P^n + S_e V_P \quad (22)$$

Implicitne metode zahtijevaju istodobno rješavanje jednadžbi za sve kontrolne volumene. Time zahtijevaju veće resurse za pohranu podataka i utrošak računalnog vremena po koraku integracije. Primjena implicitnih shema pri znatno grubljom vremenskoj diskretizaciji je garantirana njihovom bezuvjetnom stabilnošću.

## 2.3. Algoritam povezivanja polja brzine i tlaka

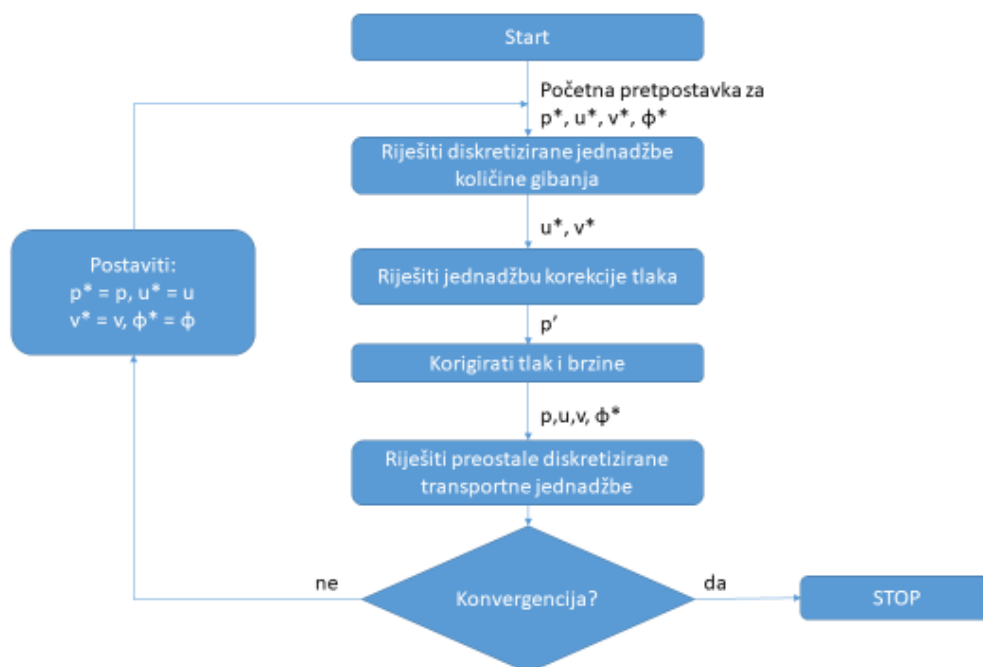
Zamjenom varijable  $\varphi$  u općoj transportnoj jednadžbi sa  $u$ ,  $v$  ili  $w$  moguće je dobiti transportne jednadžbe za pojedine komponente brzine. Svaka komponenta se pojavljuje u svim jednadžbama količine gibanja te je dodatno potrebno zadovoljiti jednadžbu kontinuiteta.

Za sustave s poznatim gradijentom tlaka proces računanja komponenti brzina je jednak kao i za sve druge skalarne veličine. Općenito, pri računanju polja strujanja je također potrebno izračunati i polje tlaka, pri njegovom nepoznatom gradijentu. U slučaju da je strujanje stlačivo moguće je koristiti jednadžbu kontinuiteta kao transportnu jednadžbu za gustoću i energetska jednadžbu za transportnu jednadžbu temperature. Zatim je moguće dobiti tlak iz gustoće i temperature uz pomoć jednadžbe stanja  $p = p(\rho, T)$ . U slučaju nestlačivog strujanja, gustoća je konstantna te nije povezana s tlakom. Tada povezivanje tlaka i brzine uvodi ograničenje u rezultat polja strujanja; ako je točno polje tlaka primijenjeno u jednadžbi količine gibanja, dobiveno polje brzina bi trebalo zadovoljiti jednadžbu kontinuiteta.

Ovakve poteškoće se mogu ukloniti primjenom iterativnog rješavača poput SIMPLE (*eng. Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations*) algoritma. Tada se primjenjuju pretpostavljeno polje tlaka za rješavanje jednadžbi količine gibanja te jednadžba korekcije tlaka čime se dobiva polje korigiranog tlaka, koje se zatim koristi za ažuriranje polja brzine i tlaka. Postupak se ponavlja do konvergencije spomenutih polja.

### 2.3.1. SIMPLE algoritam

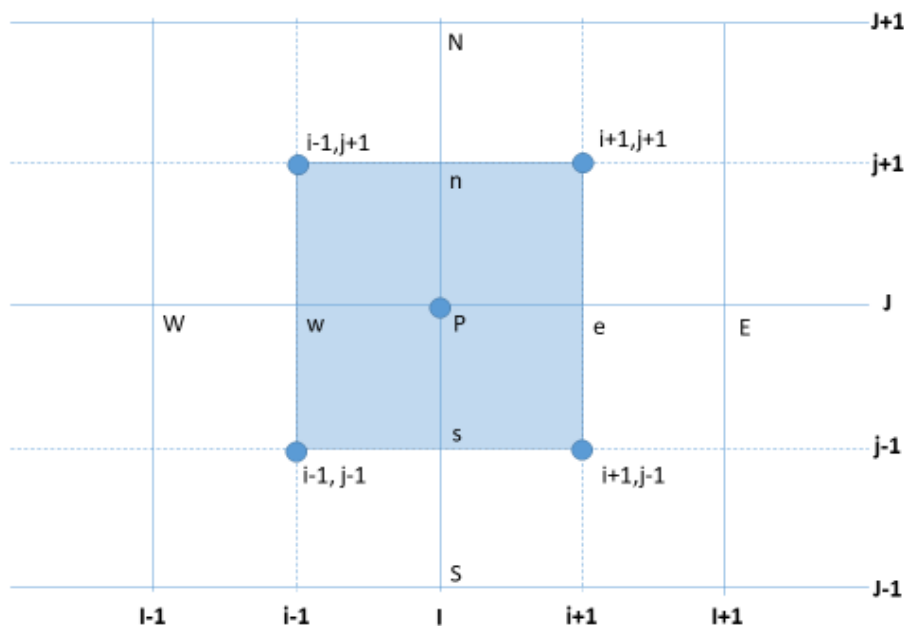
SIMPLE algoritam je baziran na iterativnom principu računanja tlaka na pomaknutoj mreži. Algoritam je relativno intuitivan za korištenje te je uspješno implementiran u brojne programe za računalnu mehaniku fluida. Ova metoda rješavanja je iterativna te je niz koraka nužno pratiti korektnim redoslijedom. Slika 5 prikazuje shemu SIMPLE algoritma.



Slika 5. Shema SIMPLE algoritma



Prilikom određivanja vrijednosti varijable unutar čvora primjenjuju se vrijednosti susjednih čvorova označenih indeksima  $(I, i, J, j)$ . Slika 6 prikazuje kontrolni volumen.



Slika 6. Kontrolni volumen za diskretizaciju jednadžbe kontinuiteta

Proračun započinje pretpostavljanjem polja tlaka  $p^*$  te se rješavaju diskretizirane jednadžbe količine gibanja za vrijednosti  $u^*$  i  $v^*$ :

$$a_{i,j}u_{i,j}^* = \sum a_{nb}u_{nb}^* + (p_{i-1,j}^* - p_{i,j}^*)A_{i,j} + b_{i,j} \quad (23)$$

$$a_{i,j}v_{i,j}^* = \sum a_{nb}v_{nb}^* + (p_{i,j-1}^* - p_{i,j}^*)A_{i,j} + b_{i,j} \quad (24)$$

Definiranjem korekcije  $p'$  kao razlike između prave vrijednosti polja  $p$  i pretpostavljene vrijednosti  $p^*$  dobivamo:

$$p = p^* + p' \quad (25)$$

Analognim postupkom definiramo korekcije  $u'$  i  $v'$  za određivanje točnih vrijednosti  $u$  i  $v$ . Supstitucijom ispravne vrijednosti  $p$  u jednadžbe količine gibanja dobiva se polje točnih brzina  $(u, v)$ . Koristeći formule za korekciju dobivamo sljedeće izraze:

$$a_{i,j}u'_{i,j} = \sum a_{nb}u'_{nb} + (p'_{i-1,j} - p'_{i,j})A_{i,j} \quad (26)$$

$$a_{I,j}v'_{i,j} = \sum a_{nb}v'_{nb} + (p'_{I,j-1} - p'_{I,j})A_{I,j} \quad (27)$$

Članove  $\sum a_{nb}u'_{nb}$  i  $\sum a_{nb}v'_{nb}$  možemo izostaviti u daljnjem radu radi pojednostavljenja izraza za korekciju brzina. Ovo izostavljanje predstavlja glavnu aproksimaciju SIMPLE algoritma. Ispuštanje člana  $\sum a_{nb}u'_{nb}$  omogućuje primjenu  $p'$  unutar računa te primjenu sekvencijalnog postupka.

$$u'_{i,j} = d_{i,j}(p'_{I-1,j} - p'_{I,j}) \quad (28)$$

$$v'_{I,j} = d_{I,j}(p'_{I,j-1} - p'_{I,j}), \quad (29)$$

gdje je:

$$d_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{a_{i,j}} \quad \text{i} \quad d_{I,j} = \frac{A_{I,j}}{a_{I,j}}$$

Prethodne jednadžbe zajedno opisuju potrebne korekcije, čime dobivamo sljedeće izraze:

$$u_{i,j} = u^*_{i,j} + d_{i,j}(p'_{I-1,j} - p'_{I,j}) \quad (30)$$

$$v_{I,j} = v^*_{I,j} + d_{I,j}(p'_{I,j-1} - p'_{I,j}) \quad (31)$$

SIMPLE algoritam zahtijeva da uz jednadžbu očuvanja količine gibanja također riješimo diskretiziranu jednadžbu kontinuiteta u obliku jednadžbe za korekciju tlaka  $p'$ :

$$a_{I,j}p'_{I,j} = a_{I+1,j}p'_{I+1,j} + a_{I-1,j}p'_{I-1,j} + a_{I,j+1}p'_{I,j+1} + a_{I,j-1}p'_{I,j-1} + b'_{I,j} \quad (32)$$

Član  $b'$  predstavlja neravnotežu kontinuiteta uslijed netočnog polja brzine  $u^*$ ,  $v^*$ . Rješavanjem izraza (32) dobivamo korekciju polja tlaka  $p'$  za sve točke te je time moguće pronaći točno polje tlaka i brzina. Prethodno izostavljanje  $\sum a_{nb}u'_{nb}$  člana ne utječe na konačno rješenje jer će  $p'$ ,  $u'$  i  $v'$  članovi imati vrijednost 0 prilikom konvergencije čime je  $p^*=p$ ,  $u^*=u$ ,  $v^*=v$ .

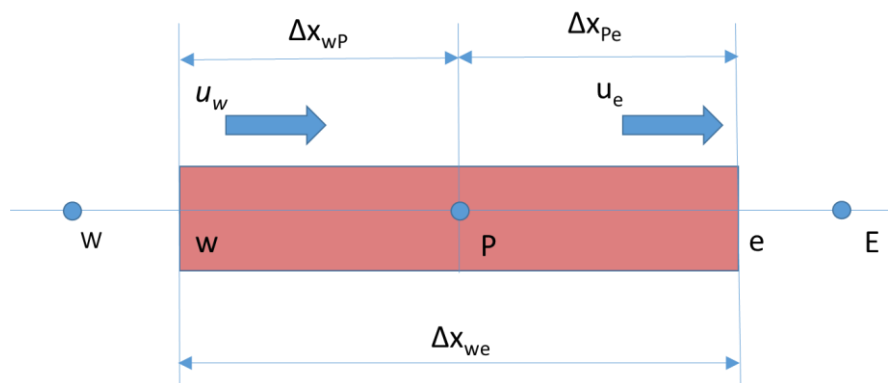
Jednadžba za korekciju tlaka je podložna divergenciji te je stoga potrebno koristiti faktore podrelaksacije tijekom iterativnog procesa za dobivanje novog tlaka  $p^{new}$  uz pomoć sljedećeg izraza:

$$p^{new} = p^* + \alpha_p p', \quad (33)$$

gdje  $\alpha_p$  predstavlja faktor podrelaksacije tlaka. U slučaju kada  $\alpha_p$  iznosi 1 pretpostavljeno polje tlaka  $p^*$  se korigira za  $p'$ . Međutim, korekcija  $p'$  je često prevelika za pretpostavljeno polje  $p^*$  te dovodi do nestabilnosti proračuna. Vrijednost  $\alpha_p$  od 0 ne bi uzrokovala korekciju što je također nepoželjno. Vrijednost između 0 i 1 za  $\alpha_p$  dopušta da se pretpostavljeno polje  $p^*$  pomiče prema točnoj vrijednosti kroz svaku sljedeću iteraciju uz održavanje stabilnosti proračuna. Prilikom odabira vrijednosti faktora podrelaksacije imamo potpunu slobodu u svrhu dobivanja konvergencije, no najčešće vrijednosti su u rasponu 0.5 do 0.8, a manje vrijednosti se mogu koristiti prilikom rada s kompleksnim geometrijama. Optimalne vrijednosti nije moguće teoretski izraziti, već su ovisne o samom problemu i specifičnostima istog. Može se reći kako svaka simulacija posjeduje individualni numerički karakter. Brzine su također podlegnute procesu relaksacije na isti način.

## 2.4. Sheme diferencije

Vrijednosti fizikalnih veličina na stranicama između kontrolnih volumena definiramo koristeći sheme diferencije. Korištenjem vrijednosti iz susjednih čvorova postiže se viši red točnosti rješenja. Slika 7 prikazuje proračunski čvor P sa susjednim čvorovima (W,E) i stranicama kontrolnih volumena (w,e).



Slika 7. Shematski prikaz proračunskog čvora

### 2.4.1. Shema centralnih razlika

U metodi kontrolnih volumena shema centralnih razlika je definirana kao:

$$-D \left. \frac{d\varphi}{dn} \right|_e = -D(\varphi_E - \varphi_P) \quad (34)$$

Vrijednost fizikalne veličine iz jednog čvora kontrolnog volumena će biti pod utjecajem vrijednosti svih ostalih čvorova u domeni uslijed difuzije koja uvodi eliptičnost u rješenje.

Kod uniformne računalne mreže konvekcijски transport je definiran kao:

$$\varphi_e = \frac{(\varphi_E + \varphi_P)}{2} \quad (35)$$

$$\varphi_w = \frac{(\varphi_W + \varphi_P)}{2} \quad (36)$$

Shema centralnih razlika pokazuje svojstvo konzervativnosti, no ne prepoznaje smjer toka ili jačinu konvekcije naspram difuzije pa nema svojstvo transportivnosti.

### 2.4.2. Uzvodna shema

Shema centralnih razlika nije u mogućnosti razlikovati smjer toka zato što je vrijednost  $\varphi_w$  pod istovremenim utjecajem  $\varphi_P$  i  $\varphi_W$ . Uzvodna shema uzima u obzir te je moguće opisati probleme izrazito jakog toka s jedne strane naspram druge. Vrijednost  $\varphi$  se uzima da je jednaka onoj uzvodno.

Uzvodna shema zanemaruje pretpostavku da je  $\varphi_e$  srednja vrijednost između  $\varphi_E$  i  $\varphi_P$  te se konvekcijски član računa iz pretpostavke da je vrijednost  $\varphi$  na granici između kontrolnih volumena jednaka vrijednosti  $\varphi$  na čvoru mreže uzvodno od te granice. Prema tome:

$$\varphi_e = \begin{cases} \varphi_P & \text{za } F_e > 0 \\ \varphi_E & \text{za } F_e < 0 \end{cases} \quad (37)$$

Uzvodna shema uvodi lažnu difuziju u rješenje u slučajevima kada se strujanje ne poklapa sa smjerom numeričke mreže.

### 2.4.3. Hibridna shema

Hibridna shema predstavlja kombinaciju sheme centralnih razlika i uzvodne sheme iskorištavajući pozitivna svojstva obje sheme. Shema centralnih razlika se primjenjuje za male Pecletove brojeve ( $Pe < 2$ ), dok se uzvodna shema koja posjeduje svojstvo transportivnosti koristi za veće Pecletove brojeve. Opći oblik diskretizirane jednadžbe je;

$$\varphi_e = \gamma \varphi_e^{CDS} + (1 - \gamma) \varphi_e^{UDS} \quad (38)$$

Hibridna shema daje fizikalno realistične rezultate te je izrazito stabilna u usporedbi sa shemama višeg reda poput QUICK sheme.

### 2.4.4. Power law shema

Power law shema postavlja difuziju na 0 kada  $Pe$  prijeđe vrijednost 10. U slučaju da je između 0 i 10 tok se procijeni koristeći polinom. Svojstva ove sheme su slična hibridnoj shemi. Shema je preciznija za jedno-dimenzijske probleme. Shema se pokazala korisnom u računalnoj dinamici fluida kao alternativa hibridnoj shemi.

### 2.4.5. QUICK shema

QUICK (*eng. Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics*) shema primjenjuje uzvodnu težinsku kvadratnu interpolaciju kroz tri točke. Shema je konzervativna te koristi konzistentan kvadratni profil, tj. vrijednost na granici između kontrolnih volumena se uvijek računa kvadratnom interpolacijom između dva nasuprotna te jednog uzvodnog čvora. Shema zbog svoje kvadratne jednadžbe pokazuje svojstvo transportivnosti.

QUICK shema posjeduje veću preciznost od sheme centralnih razlika i hibridne sheme. Također, pokazuje manju lažnu difuziju te su rezultati dobiveni s grubljim mrežama točniji od onih dobivenih uzvodnom ili hibridnom shemom. Međutim, QUICK shema može blago odstupati pri složenim proračunima.

Sljedeća Tablica prikazuje sažeti prikaz navedenih shema diferencije.

Tablica 1. Sheme diferencije

Vrsta sheme	Svojstva sheme
Shema centralnih razlika	- 2. red točnosti - moguća direktna primjena pri izrazito niskim vrijednostima $Re$ broja
Uzvodna shema	- 1. red točnosti - moguće uvođenje lažne difuzije
Hibridna shema	- 2. red točnosti

	- kombinacija centralne i uzvodne sheme
Power law shema	- efektivno uklanja lažnu difuzivnost - precizna za jedno-dimenzijske probleme
QUICK shema	- shema višeg reda - velika preciznost

## 2.5. Modeliranje turbulencije

Prema vrijednosti Reynoldsovog broja  $Re$  strujanja dijelimo na laminarna i turbulentna. Pri niskim brzinama postoje slojevi fluida između kojih ne dolazi do međusobnog miješanja te koji nisu okarakterizirani jednakim brzinama. Prilikom turbulentnog strujanja nema pravilnog gibanja već vrtložno strujanje koje nastaje uslijed prevladavanja inercijalnih nad viskoznom silama fluida. Pri tome dolazi do intenzivne disipacije energije i topline. Fizikalne veličine su ujednačene unutar područja strujanja. Granica između ovih režima strujanja definira se slijedećim izrazom:

$$Re = \frac{v \cdot x}{\nu} , \quad (39)$$

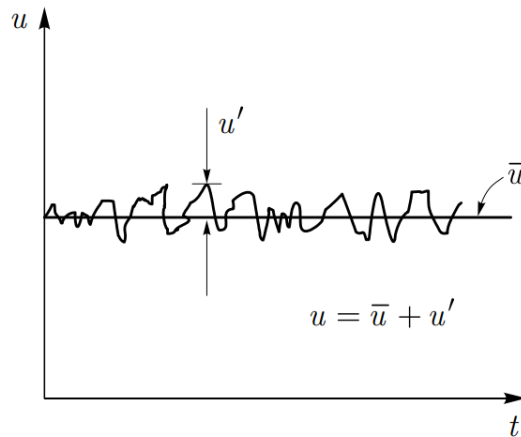
gdje je  $v$  brzina strujanja,  $x$  karakteristična duljina, a  $\nu$  kinematička viskoznost.

### 2.5.1. RANS jednadžbe

Reynolds usrednjene Navier Stokesove jednadžbe (*eng. Reynolds Averaged Navier-Stokes - RANS*) omogućuju opisivanje turbulentnog nestlačivog strujanja Newtonovskog fluida. Za predviđanje strujanja pomoću RANS jednadžbi potrebno je razviti modele turbulencije za aproksimaciju Reynoldsovih naprezanja te skalarnih transportnih članova. Modeli se dijele prema broju transportnih jednadžbi koje je potrebno riješiti uz RANS jednadžbe, od kojih su  $k-\epsilon$  i  $k-\zeta-f$  modeli korišteni u ovom radu.

U slučaju razvijenog turbulentnog strujanja diskretizacija treba obuhvaćati sve amplitude pulzacija fizikalnih veličina, zbog čega se vremenski korak postavlja na dovoljno malu vrijednost. Reynoldsovim usrednjavanjem je moguće u turbulentnom strujanju prikazati varijablu kao zbroj vremenski usrednjene vrijednosti i pulzirajućeg dijela što je prikazano na Slika 8.

$$\begin{aligned} v_i &= \bar{v}_i + v'_i \\ p &= \bar{p} + p' \end{aligned} \quad (40)$$



Slika 8. Grafički prikaz relacije (40) [15]

Primjenom Reynoldsovog usrednjavanja na jednadžbu kontinuiteta daje:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \bar{v}_i \bar{v}_j) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right) - \rho \overline{v_i' v_j'} \right] \quad (41)$$

Reynoldsovo naprežanje koje predstavlja turbulentnu difuziju količine gibanja moguće je prikazati simetričnim tenzorom sa šest nepoznanica:

$$-\rho \overline{v_i' v_j'} = -\rho \begin{bmatrix} \overline{u'^2} & \overline{u'v'} & \overline{u'w'} \\ \overline{v'u'} & \overline{v'^2} & \overline{v'w'} \\ \overline{u'w'} & \overline{v'w'} & \overline{w'^2} \end{bmatrix}, \quad (42)$$

gdje ne postoji jedinstveno rješenje uslijed postojanja više nepoznanica nego jednadžbi. Za rješavanje RANS jednadžbi potrebno je sustav zatvoriti modelima turbulencije, čiji je zadatak uskladiti broj jednadžbi s brojem nepoznatih polja.

#### k-ε model

Model se fokusira na mehanizme koji utječu na turbulentnu kinetičku energiju. Standardni k-ε model sadrži 2 jednadžbe. k i ε primjenjujemo za definiranje brzinske skale  $\vartheta$  i skale duljine l sljedećim izrazima:

$$\vartheta = k^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$

$$l = \frac{k^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon} \quad (44)$$

Standardni k-ε model koristi sljedeće transportne jednadžbe za k i ε:

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \text{div}(\rho k \mathbf{U}) = \text{div} \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_k} \text{grad } k \right] + 2\mu_t S_{ij} \cdot S_{ij} - \rho \varepsilon \quad (45)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \text{div}(\rho \varepsilon \mathbf{U}) = \text{div} \left[ \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \text{grad } \varepsilon \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} 2\mu_t S_{ij} \cdot S_{ij} - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (46)$$

Jednadžbe sadrže pet slobodnih konstanti:  $C_{\mu}$ ,  $\sigma_k$ ,  $\sigma_{\varepsilon}$ ,  $C_{1\varepsilon}$  i  $C_{2\varepsilon}$ .

### PDF (eng. Probability Density Function) model interakcije turbulencije i kemijskih reakcija

Ovaj model služi za simuliranje interakcije turbulencije i kemijskih reakcija za distribuirano predmiješano izgaranje i baziran je na pretpostavljenom PDF modelu za lokalnu trenutnu temperaturu (normalna distribucija) te na eksplicitnom odnosu za srednje vrijednosti funkcije  $\overline{f(T)}$ . Taj odnos je dobiven iz Gaussove tehnike kvadrature. Slika 9 prikazuje normalnu distribuciju temperature u modelu.

Pretpostavlja se da je temperatura  $T$  nasumična varijabla koja zadovoljava normalnu raspodjelu, tj.  $T=a+\sigma x$ , gdje  $a=\bar{T}$  predstavlja srednju vrijednost,  $\sigma=\sqrt{T'T'}$  je varijanca,  $T'$  je temperaturna pulzacija, a  $x$  je Gaussova standardna vrijednost u rasponu 0-1 koja zadovoljava funkciju gustoće vjerojatnosti:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (47)$$

Tada srednja vrijednost bilo koje nelinearne funkcije temperature je:

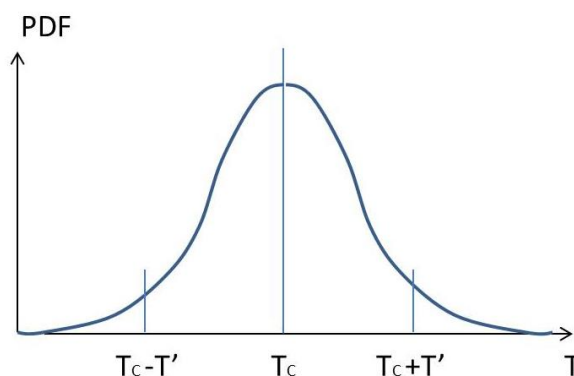
$$\overline{f(T)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(a + \sigma x)p(x)dx \quad (48)$$

Primjenom približne Gaussove kvadrature formule na integral:

$$\overline{f(T)} \approx \sum_{k=1}^n f(a + \sigma x_k)c_k, \quad (49)$$

gdje se čvorovi ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ) i koeficijenti ( $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ ) određuju sa:

$$c_k = \int_{-\infty}^{+\infty} l_{n,k}^2(x)p(x)dx \quad (50)$$



Slika 9. Normalna raspodjela temperature u volumetrijskom TCI modelu

*k*- $\zeta$ -*f* model turbulencije

Model opisuje turbulentnu viskoznost primjenom Durbinovog eliptičnog koncepta te je robusniji i manje osjetljiv na neujednačenosti mreže. Koeficijenti modela turbulencije su navedeni u Tablici 2. Cilj razvoja je bio unaprijediti stabilnost prijašnjeg  $\bar{v}^2$ -*f* modela rješavanjem transportne jednadžbe za omjer:

$$\zeta = \frac{\bar{v}^2}{k} \quad (51)$$

Turbulentna viskoznost  $\nu_t$  dana je kao:

$$\nu_t = C_\mu \zeta k T, \quad (52)$$

gdje su  $k$  turbulentna kinetička energije,  $T$  turbulentno vrijeme,  $\zeta$  normirana karakteristična brzina. Pri tome je turbulentna kinetička energija  $k$ :

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \rho(P_k - \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (53)$$

Disipacija turbulentne kinetičke energije:

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \rho \frac{C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \varepsilon}{T} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (54)$$

Normirana karakteristična brzina:

$$\rho \frac{D\zeta}{Dt} = \rho f - \rho \frac{\zeta}{k} P_k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\zeta} \right) \frac{\partial \zeta}{\partial x_j} \right], \quad (55)$$

gdje je  $f$  eliptična funkcija i računa se prema:

$$f - L^2 \frac{\sigma^2 f}{\partial x_j \partial x_j} = \left( C_1 + C_2 \frac{P_k}{\zeta} \right) \frac{\left( \frac{2}{3} - \zeta \right)}{T} \quad (56)$$

Produkcija turbulentne kinetičke energije je:

$$P_k = \nu_t S^2 \quad (57)$$

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}} \quad (58)$$

Turbulentno vrijeme  $T$ :

$$T = \max \left[ \min \left( \frac{k}{\varepsilon}, \frac{0.6}{\sqrt{6} C_\mu |S| \zeta} \right), C_T \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (59)$$

Turbulentna dužina  $L$  je:



$$L = C_L \max \left[ \min \left( \frac{k^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon}, \frac{k^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{6} C_\mu |S| \zeta} \right), C_\eta \left( \frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (60)$$

Tablica 2. Koeficijenti  $k$ - $\zeta$ - $f$  modela turbulencije

$C_\mu$	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	$C_1$	$C_2$	$\sigma_k$	$\varepsilon_k$	$\sigma_\zeta$	$C_T$	$C_L$	$C_\eta$
0.22	$1.4(1+0.012/\zeta)$	1.9	0.4	0.65	1	1.3	1.2	6	0.36	85

Naspram prethodno spomenutog  $k$ - $\varepsilon$  modela,  $k$ - $\zeta$ - $f$  model odbacuje tradicionalnu praksu uvođenja empirijskih funkcija prigušivanja. Model je prikladniji za protoke s jačim vrtloženjem poput motora s unutarnjim izgaranjem. Primjena  $k$ - $\zeta$ - $f$  modela omogućuje dobivanje veće preciznosti, no zahtijeva dodatne računalne resurse naspram drugih modela.

### 2.5.2. LES (eng. Large Eddy Simulation) model

Usljed značajnih razlika u ponašanju većih i manjih vrtloga razvoj općeg turbulentnog modela se susreo s mnogim preprekama. Pri dovoljno visokim vrijednostima  $Re$  broja manji vrtlozi su izotropni, dok su veći vrtlozi anizotropni te podložni utjecaju geometrije sustava, graničnih uvjeta te volumnih sila. LES model pristupa problematici time da se veći vrtlozi rješavaju dok se mali vrtlozi posebno modeliraju.

LES primjenjuje prostorno filtriranje za odvajanje velikih i malih vrtloga primjenom filtracijske funkcije i granične vrijednosti. Tijekom prostornog filtriranja informacije vezane za manje vrtloge su uništene. Ovaj gubitak informacija te interakcije između većih i manjih vrtloga uvodi tzv. SGS (eng. *Sub-Grid-Scale*) naprezanja čije je djelovanje potrebno razriješiti primjenom odgovarajućih modela.

U LES-u je potrebno definirati prostorne operacije filtriranja pomoću filtracijske funkcije:

$$\bar{\varphi}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(x, x', \Delta) \varphi(x', t) dx'_1 dx'_2 dx'_3 \quad , \quad (61)$$

gdje  $\bar{\varphi}(x, t)$  član predstavlja filtracijsku funkciju,  $\varphi(x', t)$  predstavlja izvornu funkciju, a  $\Delta$  predstavlja graničnu vrijednost.

Najčešće korišteni oblici filtracijskih funkcija za trodimenzionalne LES proračune su:

Box filter:

$$G(x, x', \Delta) = \begin{cases} 1/\Delta^3 & |x - x'| \leq \Delta / 2 \\ 0 & |x - x'| > \Delta / 2 \end{cases} \quad (62)$$

Gaussov filter:

$$G(x, x', \Delta) = \left( \frac{\gamma}{\pi \Delta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\gamma \frac{|x - x'|^2}{\Delta^2} \right) \quad (63)$$

Spectral cut-off:

$$G(x, x', \Delta) = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin[(x_i - x'_i)/\Delta]}{(x_i - x'_i)} \quad (64)$$

## 2.6. Izgaranje

Izgaranje je izrazito kompleksna pojava čije opisivanje mora obuhvatiti turbulentno strujanje, prijenos topline konvekcijom i zračenjem te brojne kemijske reakcije. Predviđanje temperatura, toplinskih tokova, produkata izgaranja te njihovih koncentracija je od presudne važnosti za konstruiranje procesa te naknadno održavanje. Numeričko simuliranje procesa izgaranja omogućuje predviđanje tih procesa. Procesima izgaranja upravljaju transportne jednadžbe za protjecanje fluida te prijenos topline s dodatkom modela kemijskih reakcija.

Plinovito izgaranje je moguće podijeliti na predmiješano i nepredmiješano. Primjer izgaranja s miješanjem je Bunsenov plamenik, gdje dolazi do miješanja zraka i goriva prije zapaljenja, dok je za nepredmiješano izgaranje mlazni plamen.

Za pravilno modeliranje procesa izgaranja potrebno je opisati sljedeće važne procese:

1. termodinamika izgaranja;
2. entalpija formacije;
3. transportni procesi;
4. kemijska kinetika;
5. kemijska ravnoteža plinova;
6. temperatura adijabatskog plamena.

### 2.6.1. Mehanizam izgaranja i kemijske kinetike

Izgaranje goriva se ne odvija u jednoj reakciji, već je potreban niz manjih reakcija. Kemijska kinetika određuje koliko je vremena potrebno sustavu da poprimi konačno stanje ravnoteže. Kemijske reakcije se često odvijaju uslijed sudara parova molekula. Prilikom sudara dolazi do pucanja i nastanka novih kemijskih veza. Takve reakcije nastanka posrednih veza i kemijskih vrsta se nazivaju elementarne reakcije i uključuju stabilne posredne vrste i radikale.

### 2.6.2. Opći modul kemijskih reakcija u plinskoj fazi

Ovim modulom omogućuje se računanje velikog broja novih aplikacija simulacijskog programa koje uključuju kemijske reakcije u plinovitoj fazi. Neke od primjena su:

- proces izgaranja u dizel i benzinskim motorima;
- proces izgaranja predmiješanog goriva u kompresijskim motorima;
- procesi izgaranja u prećima i plamenicima;
- procesi poput kalcinacije.

Ulazni podaci poput svojstava kemijskih vrsta te sustava kemijskih reakcija se uvode koristeći podatkovne datoteke primjenom formatiranja kompatibilnog s programskim rješenjem Chemkin za rješavanje kompleksnih problema kemijske kinetike.

### 2.6.3. Arrheniusova jednadžba

Arrhenniusova jednadžba opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o temperaturi. Jednadžbu je 1889. godine predložio švedski znanstvenik Svante Arrhenius. Moguće ju je primijeniti za

modeliranje temperature ovisnosti koeficijenta difuzije te temperaturno potaknutih procesa. Arrheniusova jednadžba daje ovisnost konstante brzine kemijske reakcije o temperaturi. U eksponencijalnom obliku jednadžba poprima slijedeći oblik:

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad (65)$$

gdje je  $k$  frekvencija molekulskih sudaranja koje rezultiraju reakcijom,  $T$  je apsolutna temperatura (u Kelvinima),  $A$  je predeksponencijalni faktor, konstanta specifična za svaku kemijsku reakciju,  $E_a$  je aktivacijska energija reakcije, a  $R$  je univerzalna plinska konstanta. Alternativno je moguće izraziti supstitucijom  $R$  za Boltzmannovu konstantu, a energiju aktivacije je moguće izraziti u obliku po molekuli umjesto po molu.

Arrhenius je argumentirao da reaktanti moraju prvo zadovoljiti energiju aktivacije da bi se transformirali u produkte. Moguće je statistički izračunati udio molekula koje zadovoljavaju energiju aktivacije koristeći statističku mehaniku. Arrheniusova energija aktivacije se eksperimentalno određuje te predstavlja makroskopske parametre specifične za reakcije koji se ne mogu jednostavno povezati s graničnim energijama i uspješnosti individualnih sudara na molekularnoj razini [16,17].

U diferencijalnom obliku jednadžba poprima oblik:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (66)$$

Integriranjem prethodne jednadžbe se dobiva linearna ovisnost  $\ln k$  o  $T$ , čime je iz nagiba krivulje moguće odrediti aktivacijsku energiju.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + konst \quad (67)$$

#### 2.6.4. San Diego mehanizam

Mehanizam je razvijen 90-ih godina prošlog stoljeća no ažuriranja se odvijaju do današnjeg dana. Jiang et al. [18] su ga upotpunili 2019. godine s 90 novih elementarnih koraka i 19 kemijskih vrsta koje uključuju izgaranje amonijaka te nastanak  $\text{NO}_x$  produkata. Ažurirani mehanizam pokazuje bolje poklapanje s eksperimentalnim vrijednostima, međutim rezultati blago odstupaju unutar dopuštenih granica. Pri visokim ekvivalencijskim omjerima pokazuje bolje djelovanje nego pri nižim omjerima.

Mehanizam je dizajniran za fokusiranje na uvjete bitne za plamenove, visokotemperaturno paljenje te detonacije. Baziran je na jednostavnim kemijskim sustavima koji su s vremenom postajali sve kompleksniji. Koristi se relativno mali broj kemijskih vrsta i reakcija potrebnih za opisivanje sustava i fenomena. Time se smanjuje utjecaj nepouzdanih procesnih parametara. San Diego mehanizam time pokazuje da relativno malen broj elementarnih koraka je od presudne važnosti za predviđanje, dok su kumulativni efekti manje utjecajnih koraka od zanemarivog značenja. Takav pristup je povoljan zato što nesigurnosti parametara uvode dodatne nesigurnosti u predviđanja pri velikom broju koraka.

#### 2.6.5. Stehiometrijska potreba zraka za izgaranje

Prilikom proračunavanja izgaranja pretpostavljamo da dolazi do potpunog izgaranja goriva. Većina reakcija izgaranja uključuje oksidaciju ugljikovodičnih goriva. Time sav ugljik oksidira

do CO<sub>2</sub> i vodik do H<sub>2</sub>O. U slučaju prisutnosti drugih gorivih elemenata oni također oksidiraju. Kemijska jednadžba potpunog izgaranja se može napisati poznavajući sve prisutne spojeve te uzimajući u obzir atomsku ravnotežu. Tim postupkom moguće je dobiti točnu količinu potrebnog oksidirajućeg sredstva, koje je najčešće zrak. Izgaranje s manje zraka od stehiometrijske potrebe se naziva bogata smjesa (*eng. fuel rich*), a izgaranje s viškom zraka se naziva siromašna smjesa (*eng. fuel lean*) izgaranje.

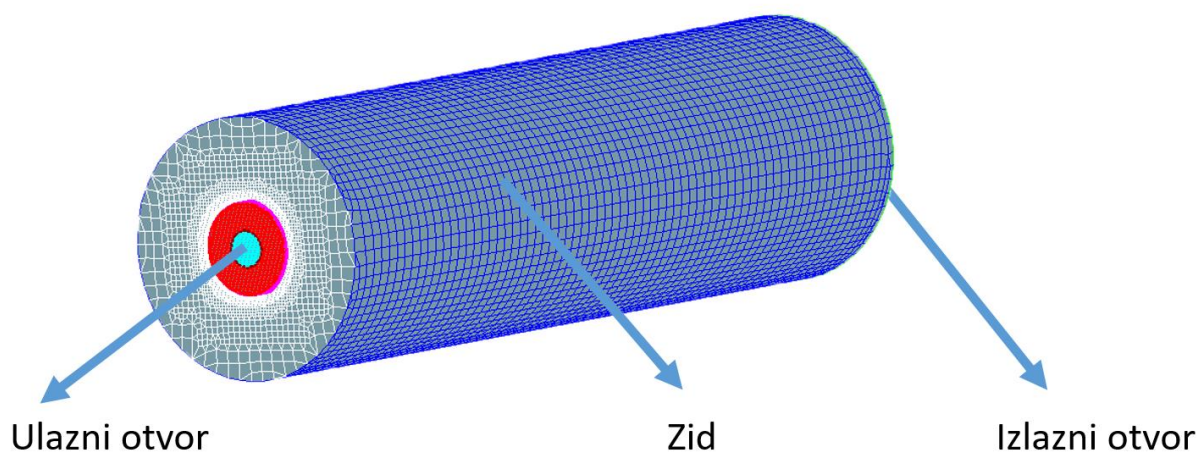
Za dano gorivo moguće je izračunati omjer:

$$\phi = \frac{(A/F)_{st}}{(A/F)_{stvarno}} = \frac{(F/A)_{stvarno}}{(F/A)_{st}}, \quad (68)$$

gdje  $(A/F)_{st}$  predstavlja stehiometrijski odnos zraka i goriva, a  $(A/F)_{stvarno}$  predstavlja omjer zraka i goriva u danoj mješavini. Omjer  $\phi < 1$  ukazuje da se radi o siromašnoj smjesi, a u slučaju  $\phi > 1$  smjesa je bogata gorivom, dok je pri  $\phi = 1$  ostvaren stehiometrijski omjer.

### 3. Postavke numeričke simulacije

Simulacija se provodi korištenjem komercijalnog računalnog paketa AVL FIRE™ koji predstavlja industrijski standard za računalnu dinamiku fluida, posebice u motorima s unutrašnjim izgaranjem. Za primjenu ovog računalnog paketa potrebno je zadati geometriju, postaviti mrežu kontrolnih volumena (Slika 10) te zadati početne i rubne uvjete simulacije. Tablica 3 sadrži postavke numeričke simulacije korištene pri izradi ovoga rada.



Slika 10. Simulacijska mreža

Parametri numeričke simulacije postavljeni su sukladno eksperimentalnim podacima. Vremenski korak je postavljen na  $5 \cdot 10^{-4}$  sekundu čime će se moći obuhvatiti tranzijentne pojave i omogućiti stabilan proračun. Rubni uvjeti na ulazu su određeni temperaturom smjese od 293 K te brzinama u rasponu 16.71-24.1 m/s, sukladno eksperimentu.

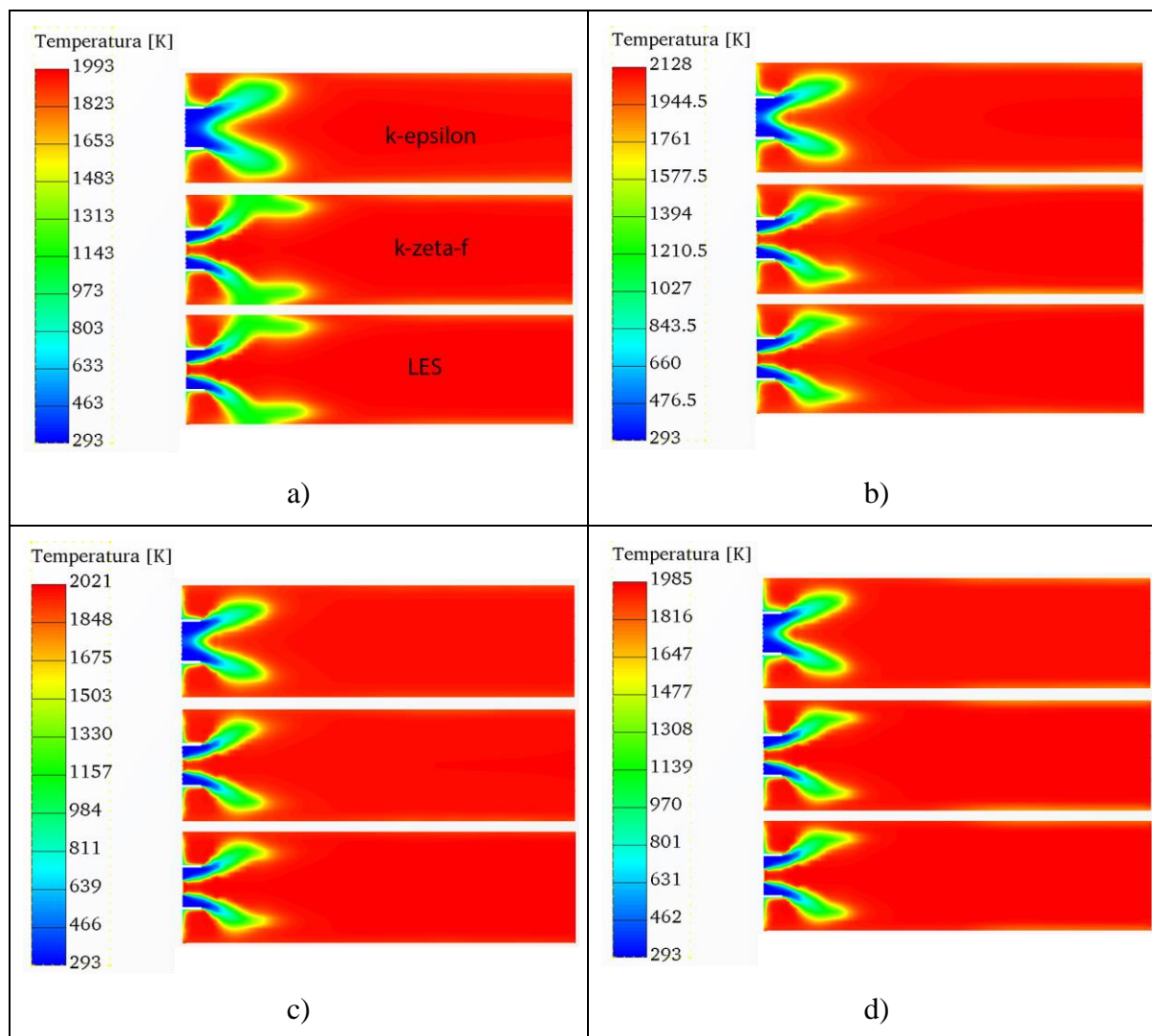
Tablica 3. Postavke numeričke simulacije

Vremenski korak		5e-04s			
Ulaz	Gorivo	Smjesa amonijak/metan/zrak (44 kW)			
	Omjer gorivo/zrak	0.81	1.02	1.14	1.24
	Normalna brzina [m/s]	24.1	19.88	18.11	16.71
	Temperatura [K]	293			
Temperatura stijenke		1500 K			
Izlaz	Konstantni tlak [bar]	1			
Modeli turbulencije		$k-\varepsilon$	$k-\zeta-f$	LES	

Kod izlaznog rubnog uvjeta narinut je konstantni statički tlak u iznosu od 1 bar. Za model turbulencije korišteni su  $k-\varepsilon$ ,  $k-\zeta-f$  i LES modeli. Konvergencija se postiže uz pretpostavku kada se reziduali fizikalnih veličina spuste ispod četiri reda veličine u odnosu na početno rješenje. Sprega polja brzine i tlaka izvršena je korištenjem SIMPLE algoritma. Uzvodna shema diferencije je odabrana za jednadžbe turbulencije i energetske jednadžbu. Za jednadžbe kontinuiteta i količine gibanja odabrana je shema centralnih razlika.

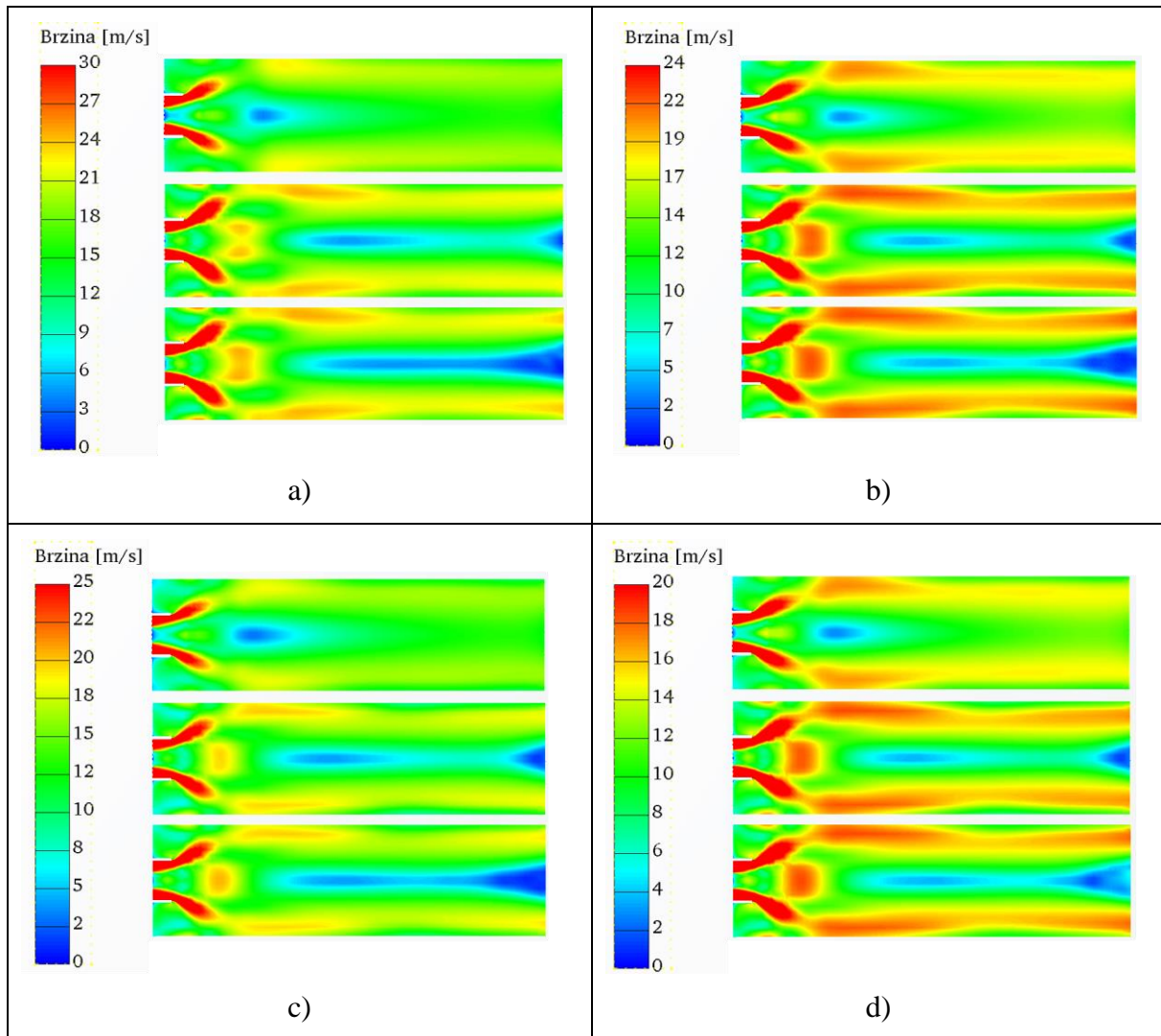
#### 4. Rezultati i diskusija

Slika 11 prikazuje usporedbu temperaturnih polja za korištene modele turbulencije i omjere gorivo/zrak. U svim naknadnim usporedbama korišten je isti redoslijed modela turbulencije za sve omjere gorivo/zrak. Redoslijed modela odozgo prema dolje je  $k-\varepsilon$ ;  $k-\zeta-f$ ; LES. Najviše vrijednosti temperatura su postignute za omjer gorivo/zrak 1.02, dok su preostali modeli postigli slične vrijednosti. Najveća promjena temperature se nalazi u blizini ulaza domene te zatim nema značajnih temperaturnih promjena.



Slika 11. Temperaturna polja za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

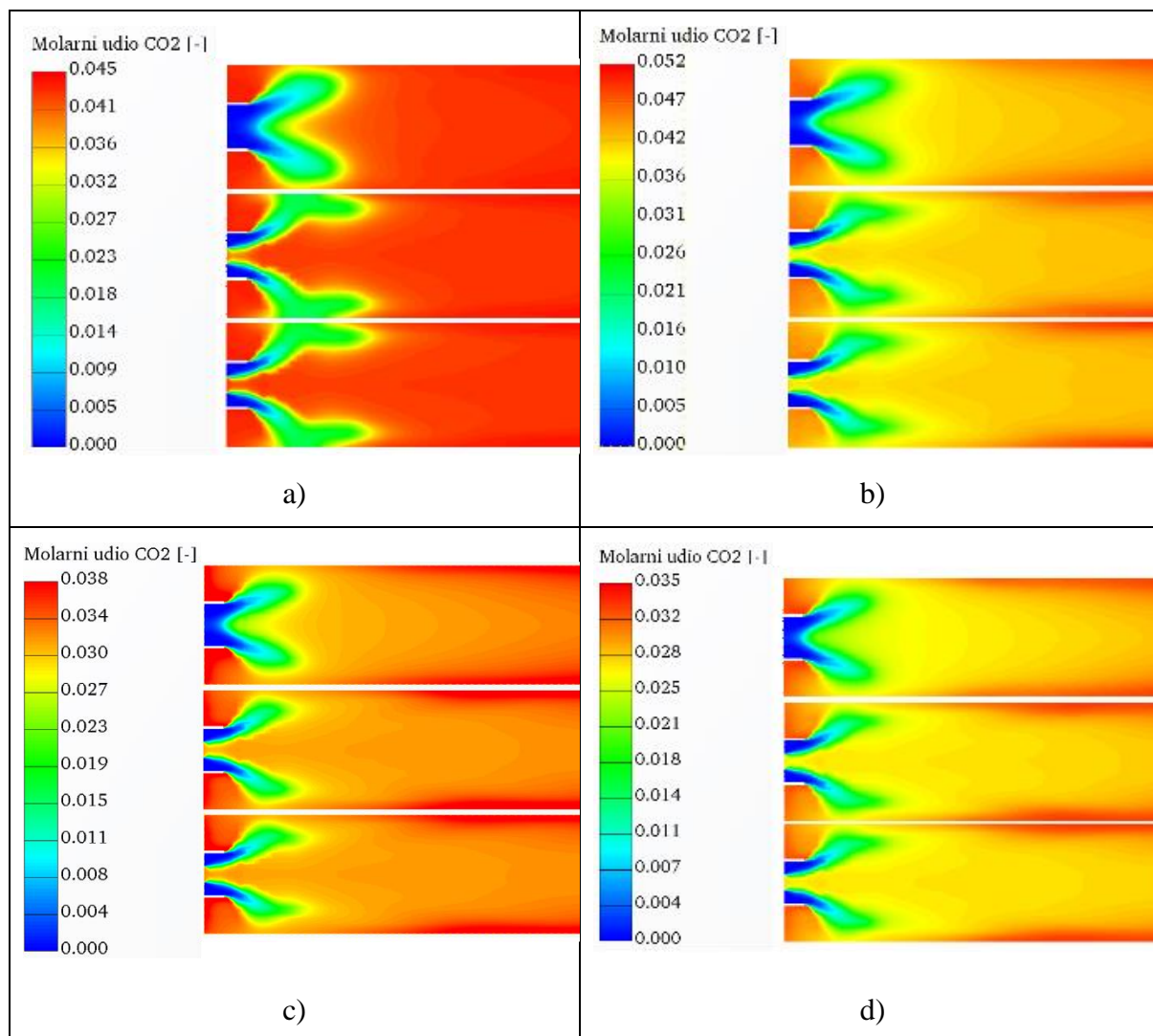
Slika 12 prikazuje polja brzina za poprečni presjek gorionika. Pri višim omjerima gorivo/zrak su maksimalne brzine niže zbog manjeg udjela zraka naspram nižih omjera gorivo/zrak. Rezultati za  $k-\zeta-f$  i LES su vidljivo slični zato što je  $k-\zeta-f$  specijalno razvijen za strujanja s izraženom rotacijskom komponentnom.



Slika 12. Polja brzina za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

Slika 13 prikazuje koncentracije  $\text{CO}_2$  za poprečni presjek gorionika. Nema značajnih razlika u koncentracijama  $\text{CO}_2$  za različite modele turbulencije. Različiti omjeri gorivo zrak pokazuju višu koncentraciju  $\text{CO}_2$  za slučaj 1.02 koji je najbliži stehiometrijskom odnosu.



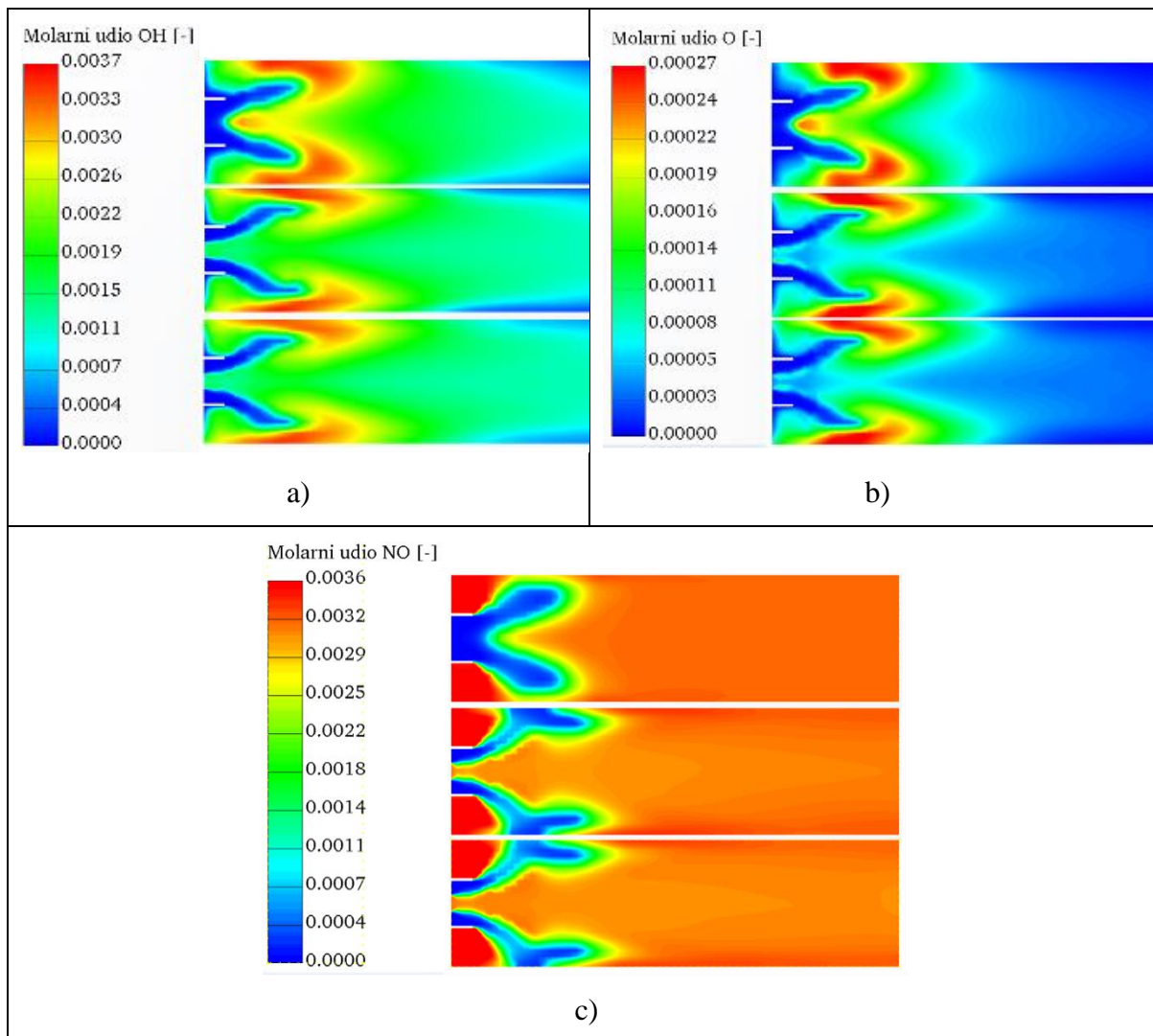


Slika 13. CO<sub>2</sub> koncentracije za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

Slika 14 prikazuje utjecaj OH i O radikala na formaciju NO. Radikali OH i O imaju značajan utjecaj na formaciju NO zbog njihovog značajnog utjecaja na kemijske reakcije NH<sub>3</sub>/zrak sustava što je vidljivo u sljedećim reakcijama:



Prema tome je za smanjenje emisija CO važno prisustvo aktivnih radikala poput OH i O.

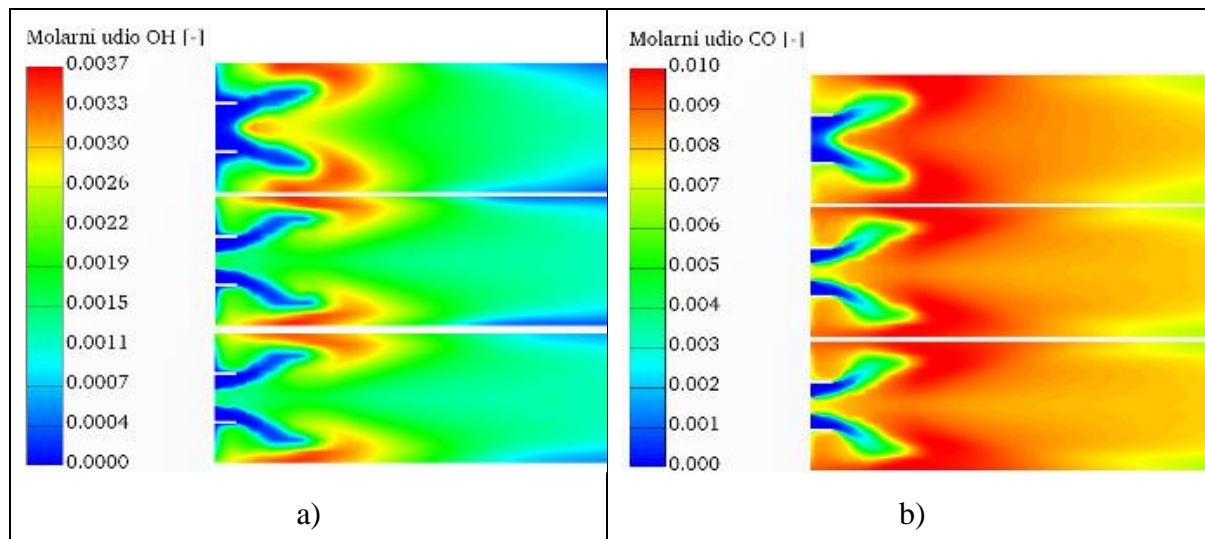


Slika 14. Utjecaj OH i O radikala na formaciju NO pri  $\phi = 1.02$ ; a) molarna koncentracija OH radikala; b) molarna koncentracija O radikala; c) molarna koncentracija NO

Prema reakciji:

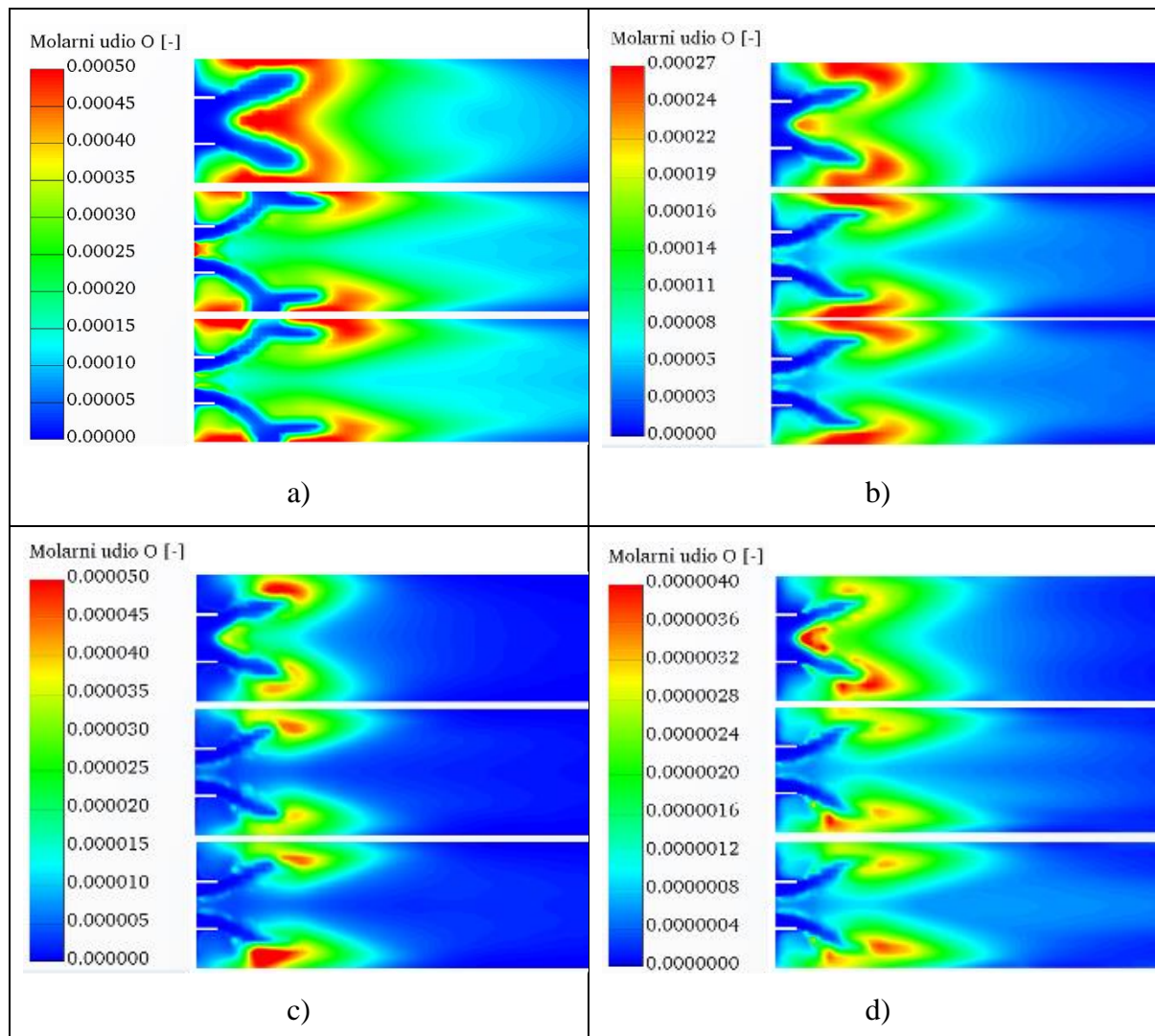


OH radikal je najznačajnija kemijska vrsta za prevođenje CO u CO<sub>2</sub>. Slika 15 prikazuje utjecaj OH radikala na formaciju CO za omjer gorivo/zrak od 1.02.



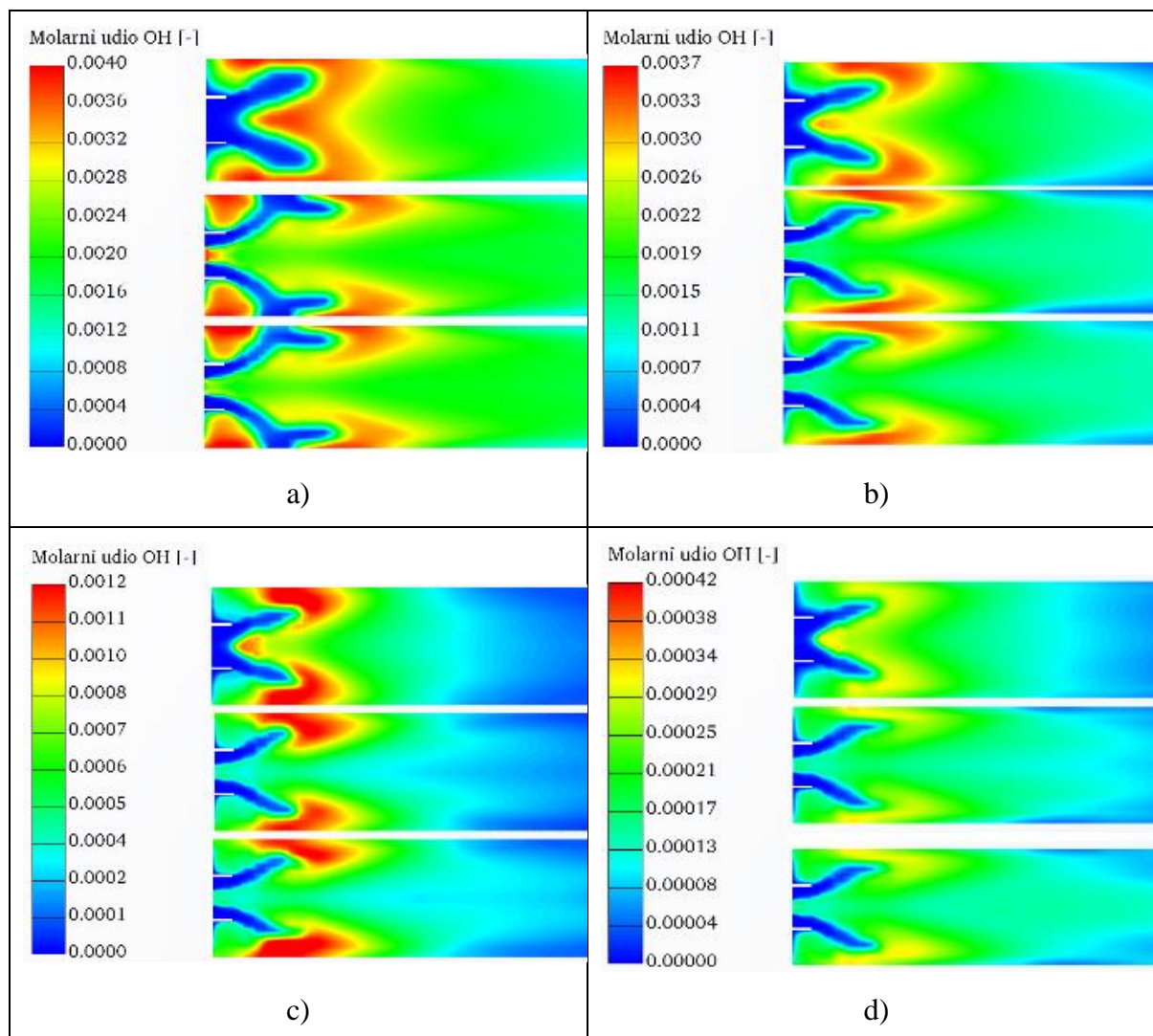
Slika 15. Utjecaj OH radikala na formaciju CO pri  $\phi = 1.02$ ; a) molarna koncentracija OH radikala; b) molarna koncentracija CO

Nakon što je objašnjena uloga OH i O radikala potrebno je diskutirati njihov razvoj prema različitim omjerima gorivo/zrak. Slika 16 prikazuje pad koncentracije O radikala u domeni porastom omjera gorivo/zrak. Iznad omjera gorivo/zrak od 1.02 radikalni su potpuno iskorišteni za sve modele turbulencije. Prema tome je očekivano da dođe do smanjenja odstupanja između koncentracija CO i NO za različite modele turbulencije s porastom omjera gorivo/zrak uslijed iskorištenja svih dostupnih radikala.



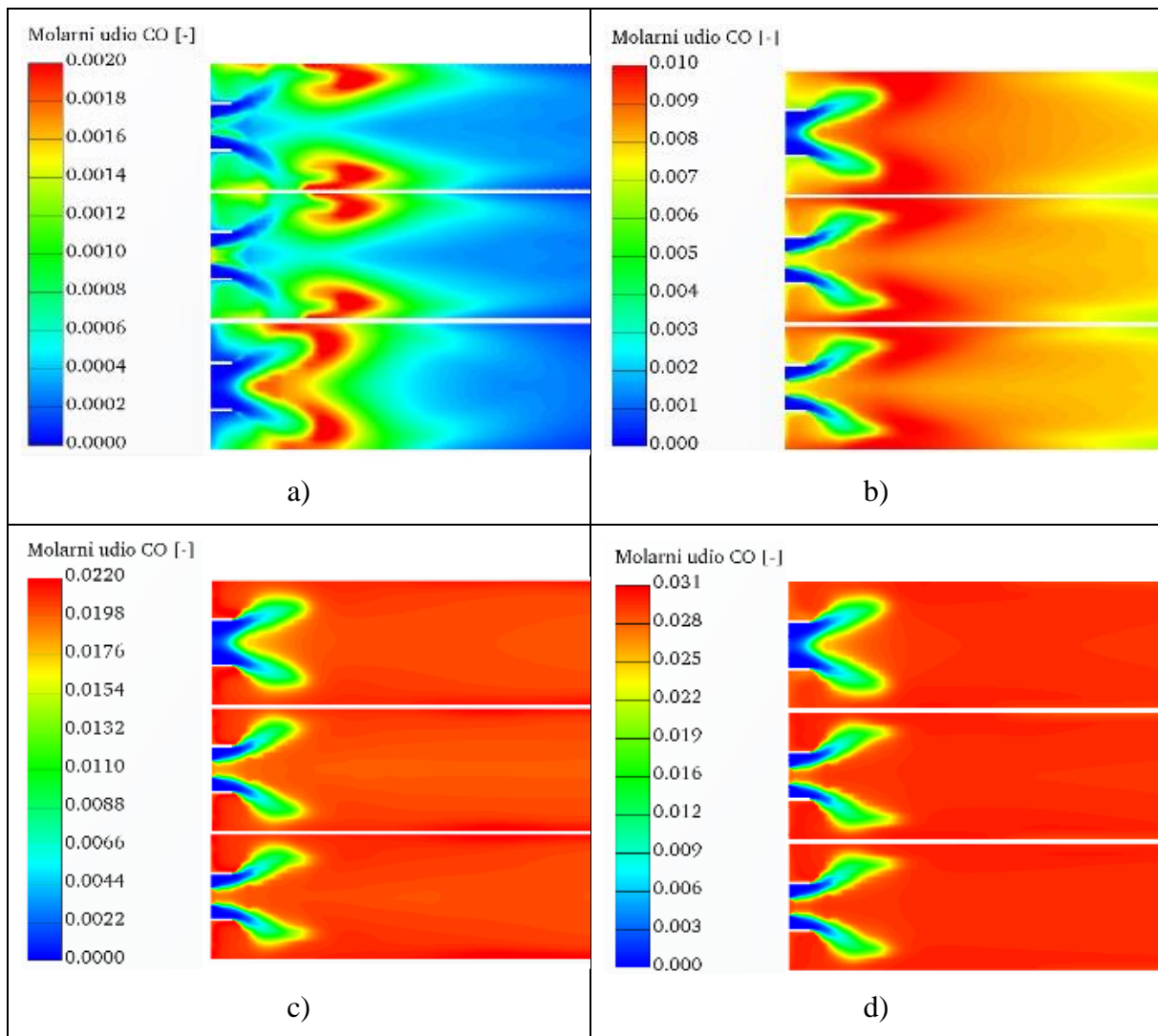
Slika 16. Koncentracije O za poprečni presjek gorionika: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

Slično obrazloženje se može primijeniti za OH radikale, međutim ne dolazi do potpunog iskorištenja OH radikala za razliku od O radikala. Slika 17 prikazuje smanjenje koncentracije OH radikala u domeni s porastom omjera gorivo/zrak.



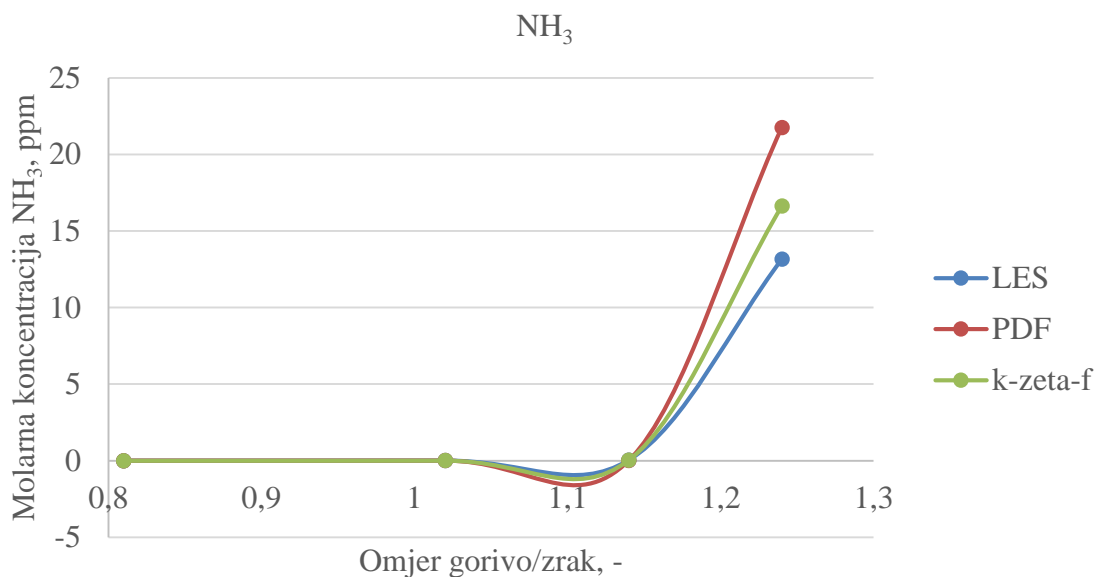
Slika 17. Koncentracija OH radikala za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

Slika 18 prikazuje koncentracije CO za poprečni presjek gorionika. Pri višim omjerima gorivo/zrak zamjećujemo porast razine CO što je očekivano za goriva iznad stehiometrijskog omjera. Također, pri višim omjerima gorivo/zrak dolazi do veće potrošnje OH radikala što je vidljivo u porastu razine CO. Smjese višeg omjera gorivo/zrak također pokazuju porast razine CO uslijed nedostatka dovoljne količine kisika za potpuno izgaranje.



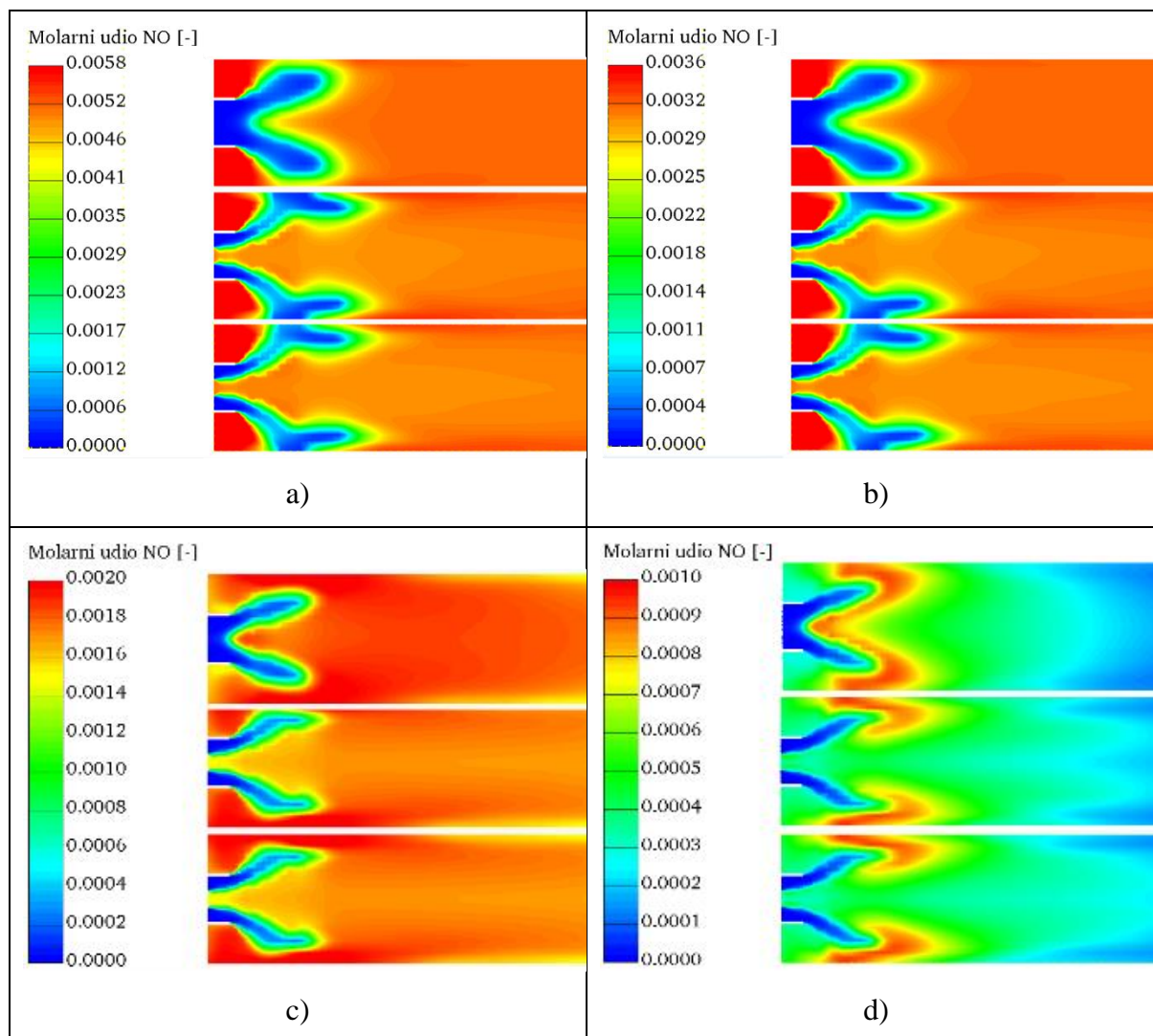
Slika 18. Koncentracije CO za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

Uslijed nedostatka kisika za potpuno izgaranje goriva pri višim omjerima gorivo/zrak vidljiv je ostatak neizgorenog goriva u ispušnim plinovima. Značajne količine neizgorenog amonijaka su vidljive jedino za slučajeve iznad stehiometrijskog omjera. Slika 19 prikazuje udio amonijaka u produktima izgaranja na izlazu.



Slika 19. Koncentracije  $\text{NH}_3$  za poprečni presjek

Proizvodnja NO prati slično ponašanje, no s naglašenom ulogom O radikala. Slika 20 prikazuje koncentracije NO za poprečni presjek gorionika. Uslijed porasta odnosa gorivo/zrak dolazi do sniženja koncentracija NO, što je suprotno ponašanje slučaju gorenja ugljikovodika. Razlog tome je već spomenut utjecaj OH i O radikala na CO i NO koncentracije.



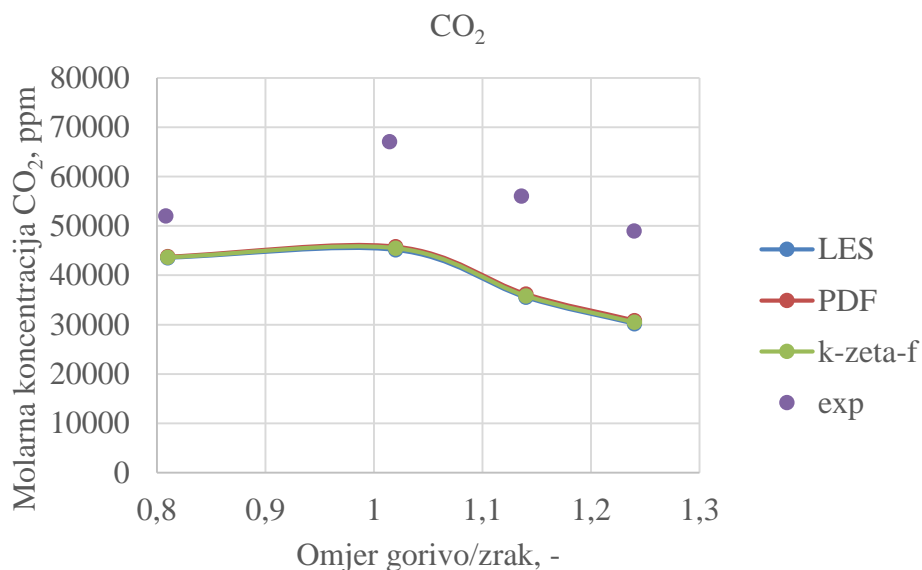
Slika 20. Koncentracije NO za poprečni presjek: a)  $\phi = 0.81$ ; b)  $\phi = 1.02$ ; c)  $\phi = 1.14$ ; d)  $\phi = 1.24$

#### Usporedba s eksperimentalnim vrijednostima

Pravilna validacija je jedino moguća usporedbom rezultata simulacija s eksperimentalnim mjerenjima. Koncentracije za razne kemijske vrste su navedene u eksperimentu [19] na izlazu iz gorionika.

Usporedba emisija CO<sub>2</sub> simulacija i eksperimentalnih mjerenja pokazuje značajno niže vrijednosti, no očuvan je trend promjena vrijednosti. Slika 21 prikazuje usporedbu simulacija i eksperimenta za koncentracije CO<sub>2</sub>.

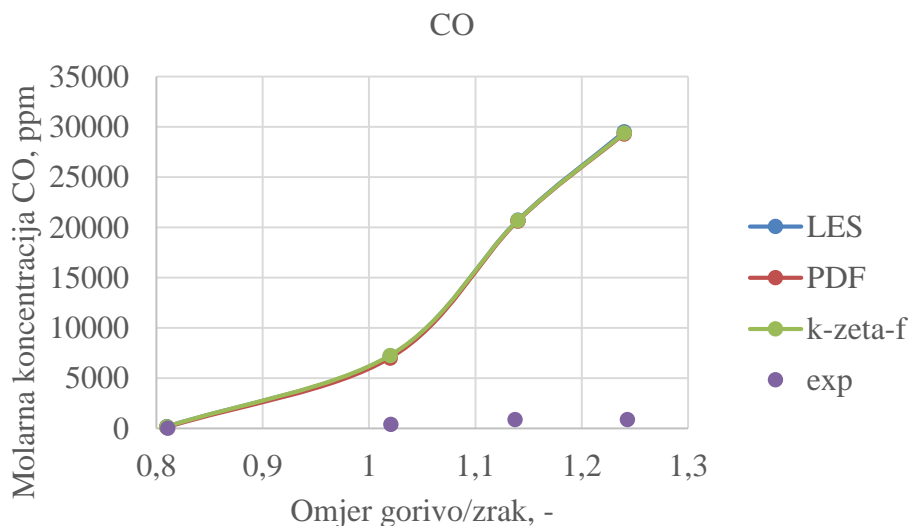




Slika 21. Usporedba koncentracija CO<sub>2</sub> između simulacija i eksperimentalnih mjerenja

Modeli turbulencije ne pokazuju značajna međusobna odstupanja. Simulacije predviđaju niže razine CO<sub>2</sub>, no pokazuju isti trend kao i eksperimentalne vrijednosti.

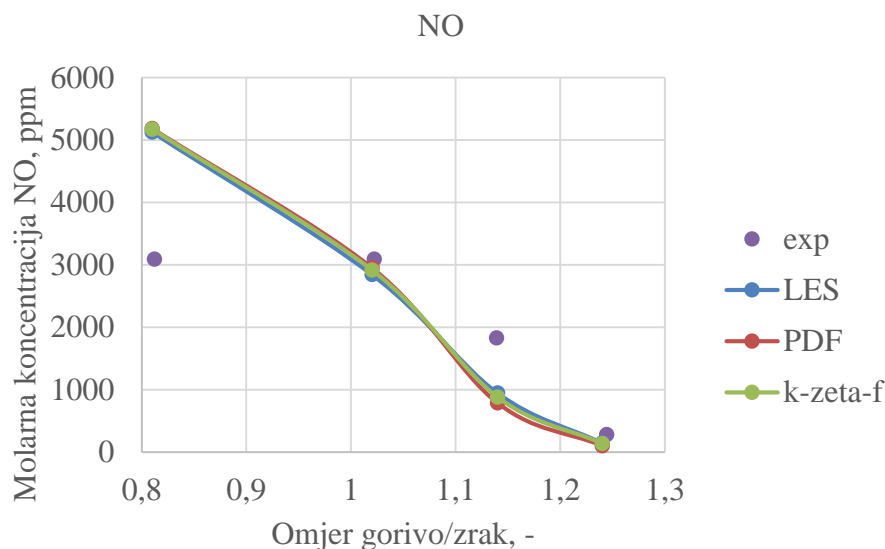
Pri eksperimentalnom mjerenju koncentracija CO samo su prva dva mjerenja točna. Koncentracije u eksperimentu za ostale točke su bile značajno više od gornje granice instrumenta za mjerenje (900 ppm). Simulacije predviđaju značajno više razine CO od eksperimentalnih mjerenja. Slika 22 prikazuje usporedbu simulacijskih predviđanja koncentracija CO s eksperimentalnim mjerenjima.



Slika 22. Usporedba koncentracija CO za simulacije i eksperimentalna mjerenja

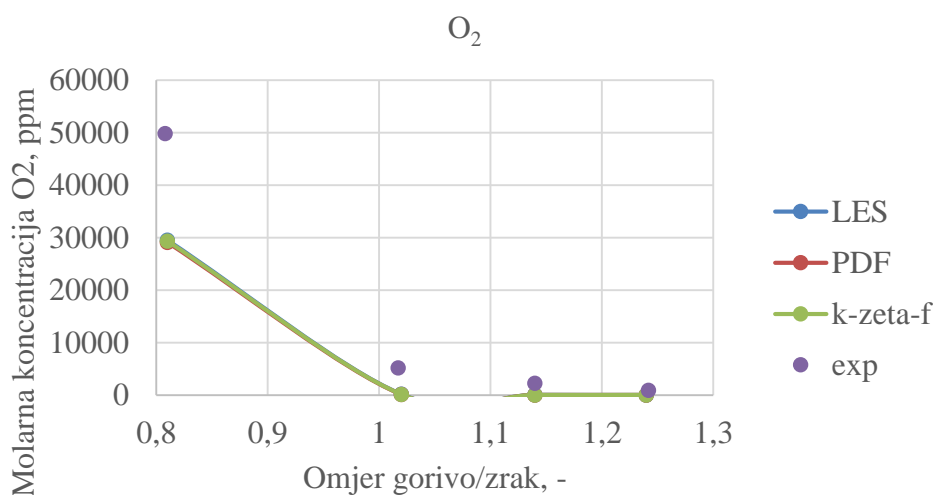
Postignuto je zadovoljavajuće predviđanje NO koncentracija za slučaj 1.02 koji je najbliži stehiometrijskom omjeru te za slučaj 1.24. Za slučaj ispod stehiometrijskog omjera simulacija predviđa znatno više koncentracije NO, dok za 1.14 slučaj predviđa koncentracije niže od

eksperimentalnog mjerenja. Slika 23 prikazuje usporedbu simulacija i eksperimenta za koncentracije NO na izlazu gorionika.



Slika 23. Usporedba koncentracija NO za simulacije i eksperimentalna mjerenja

Predviđene koncentracije kisika su niže od eksperimentalnih mjerenja za sve slučajeve osim 1.24 gdje pokazuju zadovoljavajuće predviđanje što ukazuje na pretjerano trošenje kisika za nastanak previsokih koncentracija NO što je vidljivo sa Slika 23. Usporedba predviđenih koncentracija neizgorenog kisika za simulacije i eksperimentalna predviđanja dana je na Slika 24. S obzirom da je CO<sub>2</sub> u simulacijama predviđen u nižoj koncentraciji i da je veća potrošnja kisika, navodi nas na zaključak da ugljikova kemija još uvijek zahtijeva značajne istraživačke napore u svrhu poboljšanja predviđanja. S druge pak strane, može se konstatirati da je dušikova kemija opisana sa zadovoljavajućom točnošću.



Slika 24. Usporedba koncentracija neizgorenog O<sub>2</sub> za simulacije i eksperimentalna mjerenja

## 5. Zaključak

Amonijak predstavlja obećavajuće bezuglično gorivo te omogućuje ubrzanje tranzicije na vodikovu ekonomiju u predstojećim desetljećima. Postoji širok raspon mogućih primjena za amonijak poput goriva za plinske turbine, motore s unutarnjim izgaranjem, brodskih dizel motora, u mješavinama s prirodnim plinom te kao pogonsko gorivo za mlazne motore.

Kroz ovaj rad prikazani su utjecaji modela turbulencije na rezultate simulacija izgaranja mješavina amonijak/metan/zrak različitih omjera gorivo/zrak za radne uvjete u predviđenim industrijskim uvjetima. Modeli turbulencije korišteni u CFD simulacijama su naknadno uspoređeni s eksperimentalnim vrijednostima sa zadovoljavajućom točnošću.

Simulacije su se razlikovale za korištene modele turbulencije te omjere gorivo/zrak u rasponu 0.81-1.24. Međusobna usporedba modela pokazuje slične rezultate za  $k$ - $\zeta$ - $f$  i LES što je razumljivo jer je  $k$ - $\zeta$ - $f$  specijalno razvijen za rotacijska strujanja.  $k$ - $\varepsilon$  model nije pokazao znatna odstupanja te model interakcije kemijskih reakcija i turbulencije nije imao značajan utjecaj na rezultate. Analizom O i OH radikala potvrđen je njihov utjecaj na NO i CO prilikom izgaranja.

Nakon usporedbi modela turbulencija s eksperimentalnim rezultatima vidljivo je da  $k$ - $\zeta$ - $f$  i LES pokazuju bolje slaganje s eksperimentalnim mjerenjima u slučaju koncentracija NO, pogotovo pri većim omjerima gorivo/zrak. Također, prisutno je nedovoljno predviđanje koncentracija CO<sub>2</sub> naspram eksperimentalnih mjerenja te prevelika potrošnja O<sub>2</sub> u reakcijama. Potrebno je uložiti daljnji napor u razvoj i poboljšanje mehanizma s posebnim naglaskom na kemiju ugljika.

## 6. Literatura

- [1] Kim Y, Tanaka K, Matsuoka S. Environmental and economic effectiveness of the Kyoto Protocol. *PLoS ONE* 2020;15:e0236299. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236299>.
- [2] Climate Change: Global Temperature | NOAA Climate.gov n.d. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature> (pristupljeno: 9. rujan 2020).
- [3] Withey P, Johnston C, Guo J. Quantifying the global warming potential of carbon dioxide emissions from bioenergy with carbon capture and storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;115:109408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109408>.
- [4] Solaun K, Cerdá E. Climate change impacts on renewable energy generation. A review of quantitative projections. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;116:109415. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109415>.
- [5] Lindsey R. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. ClimateGov 2020. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (pristupljeno: 9. rujan 2020).
- [6] Fowler D, Coyle M, Skiba U, Sutton MA, Cape JN, Reis S, et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Phil Trans R Soc B* 2013;368:20130164. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>.
- [7] MacFarlane DR, Cherepanov PV, Choi J, Suryanto BHR, Hodgetts RY, Bakker JM, et al. A Roadmap to the Ammonia Economy. *Joule* 2020;4:1186–205. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.004>.
- [8] Valera-Medina A, Xiao H, Owen-Jones M, David WIF, Bowen PJ. Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science* 2018;69:63–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>.
- [9] van Grinsven HJM, Bouwman L, Cassman KG, van Es HM, McCrackin ML, Beusen AHW. Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *J Environ Qual* 2015;44:356–67. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0102>.
- [10] Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy 2006:23.
- [11] Dimitriou P, Javaid R. A review of ammonia as a compression ignition engine fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45:7098–118. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.209>.
- [12] Frattini D, Cinti G, Bidini G, Desideri U, Cioffi R, Jannelli E. A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. *Renewable Energy* 2016;99:472–82. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.040>.
- [13] Kobayashi H, Hayakawa A, Somarathne KDKA, Okafor EC. Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* 2019;37:109–33. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.
- [14] Versteeg HK, Malalasekera W. An introduction to computational fluid dynamics The Finite volume method. second edition. 2007.
- [15] Pasic A. Određivanje aerodinamickih sila pri gibanju automobila. Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2012.

- [16] Pauling L. General Chemistry. vol. 3rd edition. San Francisco: W.H.Freeman and Company; 1970.
- [17] Levine RD. Molecular Reaction Dynamics. 1st ed. 2005.
- [18] Jiang Y, Gruber A, Seshadri K, Williams F. An updated short chemical-kinetic nitrogen mechanism for carbon-free combustion applications. *Int J Energy Res* 2020;44:795–810. <https://doi.org/10.1002/er.4891>.
- [19] Valera-Medina A, Marsh R, Runyon J, Pugh D, Beasley P, Hughes T, et al. Ammonia–methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation. *Applied Energy* 2017;185:1362–71. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.073>.

## 7. Životopis

Osobni podaci:

- Ime i prezime: Tomislav Novak
- Datum i mjesto rođenja: 20.08.1996. Sisak
- Adresa: Vjekoslava Karasa 6, 44010 Sisak
- Telefon: 097/713-6282
- E-mail: [tnovak.sisak@gmail.com](mailto:tnovak.sisak@gmail.com)

Obrazovanje:

- 2018.-2020. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij
- 2015.-2018. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo
- 2011.-2015. Srednja škola Viktorovac, farmaceutski tehničar