

# Numeričko modeliranje spreja za primjenu u odsumporavanju dimnih plinova

---

**Grinišin, Nazar**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:806706>

*Rights / Prava:* [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-30**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Nazar Grinišin

Zagreb, 2020

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

## DIPLOMSKI RAD

NUMERIČKO MODELIRANJE SPREJA ZA PRIMJENU U  
ODSUMPORAVANJU DIMNIH PLINOVA

Mentor:  
Doc. dr. sc. Milan Vujanović

Student:  
Nazar Grinišin

Zagreb, 2020

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Milanu Vujanoviću i neposrednom voditelju mag. ing. Tiboru Bešeniću na pomoći, savjetima, iskustvu, strpljenju i dostupnosti pri izradi ovog rada kao i doc. dr. sc. Jakovu Baleti na dodatnim korekcijama.

Posebno se zahvaljujem prijateljima i obitelji na razumijevanju, motivaciji i potpori koju su mi pružili za vrijeme studija.

Nazar Grinišin

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 europskih strukturnih i investicijskih fondova, Europskog fonda za regionalni razvoj, Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014.-2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite  
Povjerenstvo za diplomске ispite studija strojarstva za smjerove:  
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Nazar Grinišin**

Mat. br.: 0035191556

Naslov rada na hrvatskom jeziku:

**Numeričko modeliranje spreja za primjenu u odsumporavanju dimnih plinova**

Naslov rada na engleskom jeziku:

**Numerical Modelling Liquid Spray of for Flue Gas Desulfurisation Application**

Opis zadatka:

Smanjenje štetnog utjecaja na okoliš među najvažnijim je zadacima današnjice, a razvoj održivih i učinkovitih tehnologija jedan je od načina za postizanje tog cilja. Istaknuto područje gdje se ulaže znatan napor jest smanjenje emisija onečišćujućih tvari u okoliš. Značajno mjesto u korištenim tehnologijama zauzimaju tzv. *scrubberi*, uređaji za apsorpciju polutanata iz dimnih plinova u kapljevit medij. Fizikalni i kemijski procesi koji se odvijaju pri apsorpciji u sprej kapljevine i dalje su predmet aktivnog istraživanja, a pritom je korištenje računalne dinamike fluida u sprezi s eksperimentalnim istraživanjima neizostavni pristup koji ubrzava i olakšava razvoj i konstrukciju tehnoloških rješenja.

Za proces apsorpcije bitne su dvije pojave – kemijske reakcije otopljenih polutanata u kapljicama spreja te sam prijelaz mase između dviju faza, gdje je modeliranje dinamike prijenosa mase iznimno važno jer ovisi o velikom broju parametara spreja i strujanja fluida, a značajno utječe na krajnji rezultat. Obje pojave odvijaju se pri kratkim vremenskim skalama i uz interakciju velikog broja kapljica, a moraju biti točno i efikasno modelirane kako bi dobiveni rezultati reproducirali stvarnu učinkovitost uklanjanja polutanata i bili primjenjivi u realnim industrijskim primjenama.

U okviru diplomskog zadatka potrebno je:

1. Opisati osnovne jednadžbe računalne dinamike fluida te opisati kemijske reakcije polutanata u kapljevitofazi;
2. Opisati pristup modeliranju koeficijenta prijenosa mase između plinovite faze i kapljica spreja te analizirati dostupne modele;
3. Prikazati numeričke metode korištene za rješavanje zadatka i numerički simulirati proces apsorpcije sumporovog dioksida u sprej kapljevine korištenjem programskog paketa AVL FIRE™;
4. Analizirati i usporediti dobivene rezultate s postojećim numeričkim i eksperimentalnim podacima iz literature.

Sva potrebna literatura za opis modela te eksperimentalni, ulazni i početni podaci za analizu bit će dostupni od strane mentora i neposrednog voditelja.

U diplomskom radu potrebno je navesti svu korištenu literaturu i eventualnu pomoć pri izradi rada.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datum obrane:

30. travnja 2020.

2. srpnja 2020.

6. – 10. srpnja 2020.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Milan Vujanović

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

# Sadržaj

<b>Popis slika</b>	<b>II</b>
<b>Popis tablica</b>	<b>III</b>
<b>Popis simbola</b>	<b>IV</b>
<b>Sažetak</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VI</b>
<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2 MATEMATIČKI MODEL</b>	<b>4</b>
2.1 Osnovni zakoni dinamike fluida . . . . .	4
2.1.1 Zakon očuvanja mase (jednadžba kontinuiteta) . . . . .	4
2.1.2 Zakon očuvanja količine gibanja . . . . .	4
2.1.3 Zakon očuvanja energije . . . . .	4
2.1.4 Toplinska jednadžba stanja za savršeni plin . . . . .	5
2.2 Metoda kontrolnih volumena . . . . .	5
2.3 Turbulencija . . . . .	7
2.3.1 k-zeta-f model turbulencije . . . . .	8
2.4 Matematički model apsorpcije . . . . .	9
2.4.1 Ravnotežno stanje . . . . .	9
2.4.2 Kemijske reakcije u kapljevitoj fazi . . . . .	10
2.4.3 Dinamika prijenosa mase . . . . .	12
2.4.4 Pregled koeficijenata prijenosa mase za kapljevitu fazu . . . . .	13
2.4.5 Hohov model koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze . . . . .	15
<b>3 MODEL SPREJA</b>	<b>17</b>
3.1 Eulerian - Lagrangian metoda opisa višefaznog strujanja . . . . .	17
3.1.1 Eulerov pristup . . . . .	17
3.1.2 Lagrangeov pristup . . . . .	17
3.2 Model interakcije sprej-stijenka . . . . .	17
3.2.1 Interakcija između kapljice i čvrste suhe površine . . . . .	18
3.2.2 Interakcija između kapljice i mokre površine . . . . .	20
3.3 Model isparavanja . . . . .	22
3.3.1 Više-komponentni model isparavanja . . . . .	22
<b>4 APSORPCIJA NA JEDNOJ KAPLJICI</b>	<b>24</b>
4.1 Implementacija u MATLAB-u . . . . .	24
4.2 Parametarska analiza modela . . . . .	27
4.3 Dinamika apsorpcije na jednoj kapljici . . . . .	29
<b>5 APSORPCIJA U SPREJ KAPLJEVINE</b>	<b>34</b>
5.1 Postavke simulacije . . . . .	34
5.2 Rezultati . . . . .	36
5.2.1 Utjecaj promjera kapljica . . . . .	40

---

5.2.2	Utjecaj protoka vode . . . . .	43
5.2.3	Utjecaj koeficijenta $\alpha$ Hohovog modela prijenosa mase . . . . .	47
5.2.4	Utjecaj morske vode . . . . .	48
5.2.5	Usporedba s eksperimentom . . . . .	50
<b>6</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>53</b>
	<b>LITERATURA</b>	<b>54</b>

## Popis slika

1.1	Prikaz sheme <i>scrubbera</i> , [5]	2
1.2	Eksperimentalni podaci, [5]	3
2.1	Dio diskretiziranog područja proračuna, [7]	6
2.2	Formiranje turbulentnog strujanja pri opstrujavanju ravne ploče, [7]	8
2.3	Radius zakrivljenja deformirane površine, [27]	15
3.1	Kriteriji udara, a) udarna energija, b) vremenska skala prema Moreira [31]	18
3.2	Grafički prikaz simulacije okomitog prskanja, [47]	21
3.3	Usporedba simulacije korištenjem WIFO modela i eksperimenta za prskanje jedne kapljice, [47]	22
3.4	Model isparavanja, [30]	23
4.1	Primjer korištenja biblioteke <b>CoolProp</b>	24
4.2	For-petlja u MATLAB-u	26
4.3	Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze	27
4.4	Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase u odnosu na promjer kapljice	27
4.5	Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase u odnosu na brzinu kapljice	28
4.6	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite promjere kapljica	29
4.7	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite brzine kapljica	30
4.8	Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 620 ppm SO <sub>2</sub> u plinu za eksperiment Kaji	31
4.9	Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 1126 ppm SO <sub>2</sub>	31
4.10	Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 1968 ppm SO <sub>2</sub>	32
4.11	Prikaz dinamike apsorpcije za slučaj $c_{\text{SO}_2}=97$ ppm	32
4.12	Prikaz dinamike apsorpcije za slučaj $c_{\text{SO}_2}=1,035$ ppm	33
5.1	Prikaz proračunske mreže	34
5.2	Tijek simulacije za kapljice $d=1$ mm, protok $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ . Lijevo Hohov model $\alpha=0,5$ , desno penetracijska teorija. Lijeva skala prikazuje molni udio vode, a desna promjer kapljica.	36
5.3	Polje temperature i brzine za Hohov model (lijevo) i penetracijsku teoriju (desno)	37
5.4	Polje temperature i brzine za $d=1$ mm. Lijevo Hohov model $\alpha=0,5$ , desno penetracijska teorija	38
5.5	Usporedba redom: $k_l$ , $k_g$ i $K_{tot}$ koeficijenata prijenosa mase za Hohov model (lijevi član para) i penetracijsku teoriju (desni član).	39
5.6	Prikaz utjecaja veličine kapljica na apsorpciju korištenjem <b>penetracijske teorije</b> . Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $d$ promjera kapljica. S lijeva na desno: $d=0,5$ mm; $d=1$ mm; $d=2$ mm; $d$ -distribucija veličina. Protok vode $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ .	40
5.7	Prikaz <b>utjecaja veličine</b> kapljica na apsorpciju korištenjem <b>Hohovog modela</b> . Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $d$ promjera kapljica. S lijeva na desno: $d=0,5$ mm; $d=1$ mm; $d=1,5$ mm; $d=2$ mm. Protok vode $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ .	41
5.8	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite protoke vode prema <b>penetracijskoj teoriji</b> za <b>konstantnu veličinu</b> kapljica $d=1$ mm. Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $k_l$ prijenosa mase. S lijeva na desno: $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ .	43



5.9	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite protoke vode prema <b>penetracijskoj teoriji</b> za <b>distribuciju veličina</b> kapljica. Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $k_l$ prijenosa mase. S lijeva na desno: $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ . . . . .	44
5.10	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite protoke vode prema <b>Hohovom modelu</b> $\alpha = 0,5$ za <b>konstantnu veličinu</b> kapljica $d=1\text{mm}$ . Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $k_l$ prijenosa mase. S lijeva na desno: $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ . . . . .	45
5.11	Dinamika apsorpcije SO <sub>2</sub> za različite protoke vode prema <b>Hohovom modelu</b> $\alpha = 0,5$ za <b>distribuciju</b> veličina kapljica. Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> u plinu, a desna veličinu $k_l$ prijenosa mase. S lijeva na desno: $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ , $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ . . . . .	46
5.12	Usporedba efikasnosti odsumporavanja Hohovog modela za $\alpha = 0,5$ lijevo, i $\alpha = 1$ desno. . . . .	47
5.13	Usporedba apsorpcije <b>destilirane</b> (lijevo) i <b>morske</b> (desno) vode za <b>Hohov model</b> $\alpha = 0,5$ distribucije veličina kapljica te protoka vode $q_v = 0,3\text{m}^3/\text{h}$ . Lijeva skala prikazuje molni udio SO <sub>2</sub> , a desna prikazuje koeficijent prijenosa mase kapljevite faze $k_l$ . . . . .	48
5.14	Usporedba apsorpcije <b>destilirane</b> (lijevo) i <b>morske</b> (desno) vode za <b>Hohov model</b> $\alpha = 0,5$ distribucije veličina kapljica te protoka vode $q_v = 0,3\text{m}^3/\text{h}$ . Lijeva skala prikazuje srednji promjer kapljica $d_{32}$ , a desna prikazuje koncentraciju H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> iona u kapljicama. . . . .	49
5.15	Usporedba efikasnosti <b>destilirane vode</b> eksperimenta te distribucije veličine kapljica penetracijske teorije i Hohovog modela $\alpha=0,5$ . . . . .	50
5.16	Usporedba efikasnosti <b>morske vode</b> eksperimenta te distribucije veličine kapljica penetracijske teorije i Hohovog modela $\alpha=0,5$ . . . . .	51
5.17	Usporedba efikasnosti <b>morske vode</b> za različite parametre $\alpha$ . . . . .	51

## Popis tablica

3.1	Kriteriji raspadanja kapljica za negrijanu suhu površinu stijenke . . . . .	19
3.2	Modeli sudara s negrijanim suhim površinama . . . . .	19
3.3	Kriteriji raspadanja kapljica pri udaru na mokru negrijanu stijenku . . . . .	20
5.1	Numeričke postavke simulacije . . . . .	35
5.2	Utjecaj promjera kapljica na efikasnost uklanjanja SO <sub>2</sub> iz dimnih plinova . . . . .	42
5.3	Usporedba efikasnosti eksperimenta, penetracijske i Hohovog modela distribucije veličine kapljica . . . . .	52

## Popis simbola

### Grčke oznake

$\alpha$	Parametar Hoh modela	–
$\mu_g$	Dinamička viskoznost kapljevite faze	Pa s
$\mu_l$	Dinamička viskoznost plinske faze	Pa s
$\rho_g$	Gustoća plinske faze	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_l$	Gustoća kapljevite faze	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Površinska napetost	N/m

### Latinske oznake

$\mathcal{R}$	Brzina reakcije	mol/kg
$c_a$	Koncentracija kemijske vrste u kapljevitoj fazi	mol/m <sup>3</sup> <sub>aq</sub>
$d$	Promjer kapljice	m
$D_g$	Binarna difuzivnost kemijske vrste u zraku	m <sup>2</sup> /s
$D_l$	Binarna difuzivnost kemijske vrste u vodi	m <sup>2</sup> /s
$H$	Henryjeva konstanta topljivosti	mol/m <sup>3</sup> Pa
$k_g$	Koeficijent prijenosa mase plinovite faze	mol/m <sup>2</sup> s Pa
$k_l$	Koeficijent prijenosa mase kapljevite faze	m/s
$K_{\text{tot}}$	Ukupni koeficijent prijenosa mase	mol/m <sup>2</sup> s Pa
$p$	Tlak	Pa
$R$	Opća plinska konstanta	8,314 J/mol K
$Re$	Reynoldsov broj	–
$Sc$	Schimdtov broj	–
$Sh$	Sherwoodov broj	–
$T$	Temperatura	K
ppm	Mjerna jedinica koncentracije u obliku volumskog omjera ( <i>parts per million</i> )	$\frac{\text{m}^3 \cdot 10^{-6}}{\text{m}^3}$
$p'$	Parcijalni tlak	Pa

## Sažetak

Ljudska težnja za zdravijim i boljim životom te harmonijom s prirodom dovodi do novih mjera regulacija izbacivanja štetnih tvari u okoliš. Povećava se potreba za smanjenjem prisutnosti polutanata u dimnim plinovima izgorenog fosilnog goriva. Fokus ovog rada je na polutantu sumporovom dioksidu i povećavanju efektivnosti pročišćavanja dimnih plinova korištenjem *scrubbera*. To je vertikalna cijev na čijem dnu ulaze dimni plinovi, a odozgo se raspršuje sprej vode.

Dan je prikaz modeliranja dinamike apsorpcije, prvo za jednu kapljicu, a zatim i za sprej vode korištenjem računalne dinamike fluida. Dinamika odsumporavanja ovisi o kemijskim reakcijama i o prijenosu mase, a u ovom radu je istražen i implementiran novi model za koeficijent prijenosa mase kapljevite faze. Rezultati su uspoređeni s postojećim modelom i eksperimentalnim podacima.

Korištene su destilirana i morska voda, a istražen je utjecaj parametara, kao što su protok vode te veličina kapljica. Model je pokazao dobar trend praćenja povećavanja efikasnosti s protokom vode i smanjivanjem veličine kapljica.

Ključne riječi: SO<sub>2</sub>, sumporov dioksid, sprej, prijenos mase, apsorpcija morskom vodom, *scrubber*

## Abstract

The human tendency for a healthier and better life along with the harmony with nature leads to new regulation measures on disposal of harmful substances into the environment. The need for reducing the presence of pollutants in flue gases of burnt fossil fuels is increasing. The focus of this master's thesis is on the sulfur dioxide pollutant and the increase of effectivity of purification of the flue gases by using the scrubber. It is a vertical tube, where the flue gases enter through its bottom, and the water spray disperses from the top of the tube.

Modelling of the absorption dynamics is presented, first for one drop only and then for the water spray as well, by using computational fluid dynamics. Desulfurisation dynamics depends on the chemical reactions and mass transfer, and this master's thesis explores and implements a new model for the liquid side mass transfer coefficient. The results are compared with the existing model through experimental data.

Pure water and seawater were used and the impact of parameters, such as water flow and size of droplets were explored. The model has shown a good trend of tracking the increase of efficiency with the water flow and reducing of the size of the droplets.

Key words: SO<sub>2</sub>, sulfur dioxide, spray, mass transfer, seawater absorption, scrubber

# 1 UVOD

Planet Zemlja nam je jedini dom, a kako su ljudi vrsta koja u velikoj mjeri modificira svoje okruženje, tako mijenjaju i cijelu Zemljinu atmosferu. U zadnjim desetljećima je uočen fenomen globalnog zagrijavanja kojeg su uzrokovali ljudi svojom djelatnošću. Također se iz strojeva i postrojenja izbacuje mnogo štetnih čestica, te su se počela provoditi istraživanja oko zagađenja. Izgaranjem fosilnih goriva se u atmosferu oslobađaju plinovi kao što su ugljični i sumporov dioksid, ugljični monoksid, dušični oksidi te male čestice rangirane u klase  $PM_{2.5}$  i  $PM_{10}$ .  $SO_2$  i  $CO_2$ ,  $NO_x$  su povezani s efektom staklenika, kiselim kišama, alergijama i drugim bolestima kako kod ljudi tako i cijele flore i faune, te s mnogim drugim negativnim posljedicama.

Za vrijeme pandemije koronavirusa SARS-CoV-2, koji izaziva bolest COVID-19, države su ograničile kretanje ljudi uvođenjem socijalnog distanciranja i karantene kako bi se smanjila brzina širenja virusa i umanjio pritisak na zdravstveni sustav. Neesencijalne tvornice su stale s proizvodnjom, a broj automobila i drugih prijevoznih sredstava na cestama se drastično smanjio. To je dovelo do smanjenja zagađenja zraka u industrijskim zonama i gradovima [1]. Širenje virusa je povezano sa zagađenjem zraka, a nađena je korelacija između polutanata kao što su  $PM_{10}$  i  $PM_{2.5}$  čestice, sumporov dioksid  $SO_2$ , dušični dioksid  $NO_2$  i ugljični monoksid  $CO$  s epidemijom COVID-19 u Kaliforniji [2]. Provedena su istraživanja koja su zagađenje zraka povezala sa stopom smrtnosti od COVID-19 infekcije u Italiji [3]. Također je provedeno istraživanje koje pokazuje smanjenje smrtnosti od zagađenja zraka [4] zbog smanjenja polutanta u zraku za vrijeme karantene.

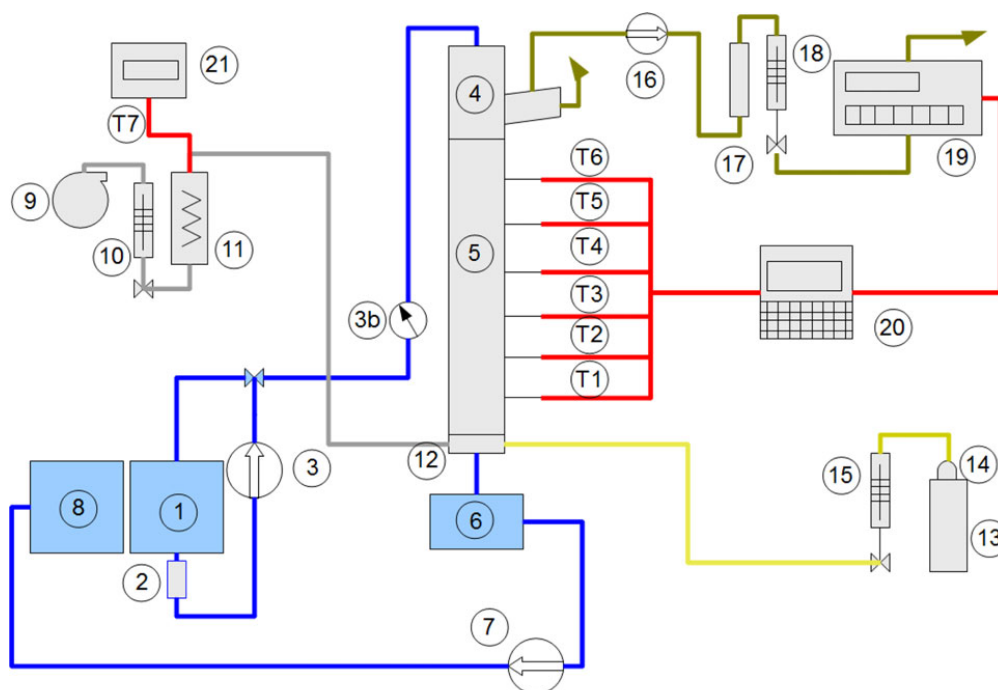
Ovaj se rad bavi problematikom uklanjanja sumporovog dioksida iz dimnih plinova. Počinje se strože regulirati ispuštanje onečišćujućih plinova u atmosferu, posebno kod brodskih motora. Gorivo dosadašnjih brodskih motora je teško loživno ulje (HFO) koje sadrži 2,5% do 4,5% masenog udjela sumpora [5]. IMO Annex VI MARPOL 73/78 [6] regulativa određuje smanjivanje izbacivanja sumporovog dioksida u atmosferu. Kako je prebacivanje na drugu vrstu goriva skupo, jer su potrebne modifikacije na samome motoru, alternativa je pročišćavanje dimnih plinova u *scrubberima*.

*Scrubber* je sustav koji se koristi za uklanjanje štetnih tvari iz dimnih plinova, prije nego što se one otpuste u atmosferu. Dijele se na mokre i suhe *scrubbere*. Mokri koriste kapljevину, a suhi čvrstu tvar tj. prah. Čestice kapljevine ili praha vežu na sebe štetne tvari, padaju na dno *scrubbera* te se spremaju u posebne posude. Prednost *scrubbera* je ta što se dimni plinovi hlade u njima, a napuštaju ih s manjom količinom štetnih tvari. Većina *scrubbera* se koristi za uklanjanje sumpora iz dimnih plinova. Generalno korišteni aktivni sastojci su kalcijev karbonat u mokrom i vapnenac pretvoreni u prah u suhom *scrubberu*.

*Scrubberi* su veoma efektivni, otklanjaju i do 98% čestica, ali imaju i nedostatke. Mokri *scrubberi* toliko ohlade dimne plinove, da ih je ponekad potrebno i dodatno zagrijavati kako bi mogli napustiti dimnjak. Dodatno zagrijavanje je i dodatni trošak. Negativna strana *scrubbera* je i proizvodnja otpada (čestice koje su apsorbirale štetne tvari), a taj otpad je potrebno pohraniti jer se ne može reciklirati. Prednost suhih *scrubbera* je taj što je volumen otpada manji. U oba slučaja utjecaj na okoliš je pozitivan.

Ovaj rad se fokusira na validaciju i verifikaciju numeričkog modeliranja odsumporavanja dimnih plinova prema eksperimentu [5]. Korišten je mokri *scrubber*, oblika vertikalne cilindrične cijevi, gdje na dnu ulaze dimni plinovi, a na vrhu se raspršuje mlaz destilirane ili morske vode. Eksperiment prikazuje slučajeve za različite protoke vode i koncentracije  $SO_2$  u dimnim plinovima. Efikasnost odsumporavanja je mjerena padom koncentracije sumporovog dioksida iz dimnih plinova neposredno prije njihovog izlaza iz *scrubbera*. Korištene su morska i destilirana voda, a

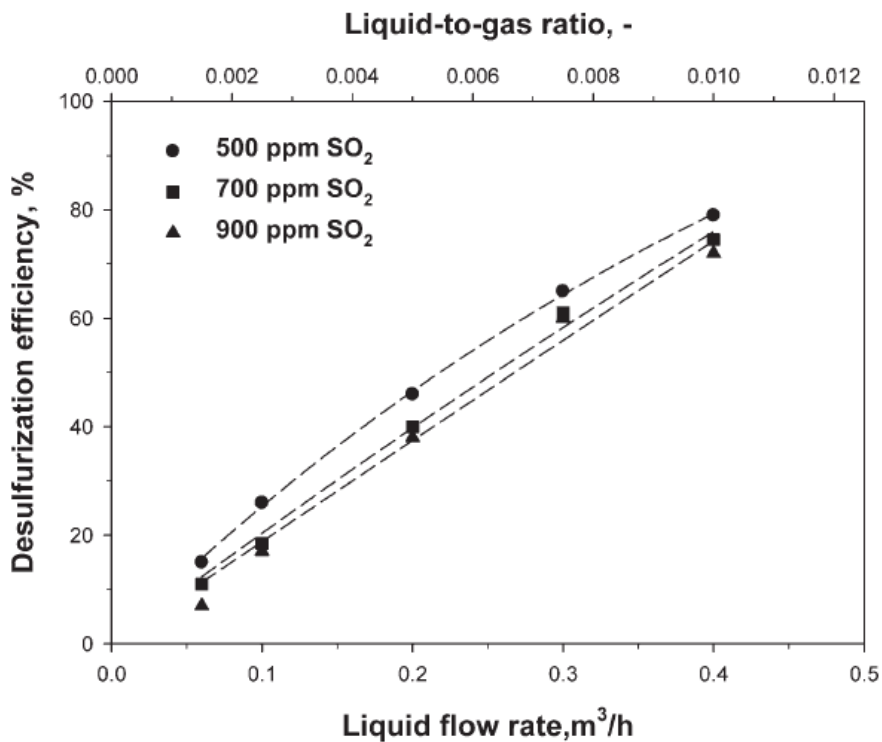
shema postrojenja je prikazana na slici 1.1.



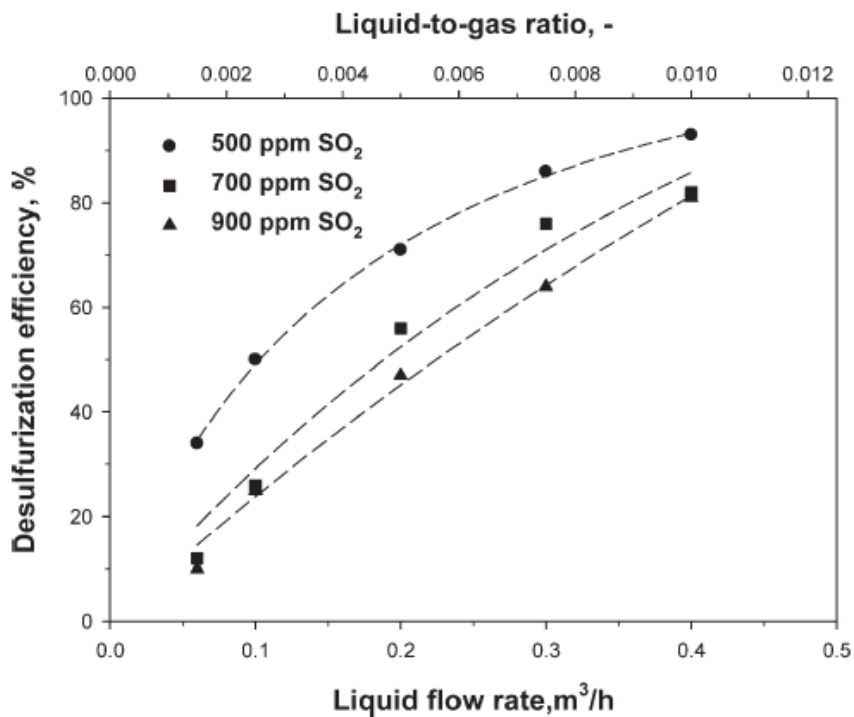
Slika 1.1: Prikaz sheme scrubbera, [5]

U ovom radu simulirana je apsorpcija sumporovog dioksida  $\text{SO}_2$  u reaktivnom dijelu *scrubbera*, označenim brojem 5 na slici 1.1. Istražen je utjecaj prijenosa mase na efikasnost odsumporavanja, prvo za jednu kapljicu, a zatim za sprej. Novi model prijenosa mase kapljevite faze je implementiran korištenjem programskog paketa MATLAB™ za jednu kapljicu i AVL FIRE™ za sprej. Prikazana je usporedba s postojećim modelom i eksperimentom. Mijenjani su ulazni parametri kao što su protok vode, veličina i raspodjela kapljica, vrsta vode i parametar modela.

Prema eksperimentu je postignuta najveća efikasnost odstranjivanja sumporovog dioksida  $\text{SO}_2$  od 79% za protok destilirane vode od  $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$  i molnog udjela sumporovog dioksida u zraku 500 ppm, prikazano na slici 1.2. Korištenje morske vode rezultira većim uklanjanjem sumporovog dioksida  $\text{SO}_2$  iz dimnih plinova.



(a) Efikasnost odsumporavanja destilirane vode



(b) Efikasnost odsumporavanja morske vode

Slika 1.2: Eksperimentalni podaci, [5]



## 2 MATEMATIČKI MODEL

U ovom poglavlju su prikazani matematički zakoni i modeli potrebni za opisivanje procesa odsumporavanja. Potrebno je razmotriti osnovne zakone i metode korištene u računalnoj dinamici fluida. Uklanjanje sumpora iz dimnih plinova uključuje veći broj fizikalnih i kemijskih procesa kao što su dvofazno strujanje plinske i kapljevite faze, kemijske reakcije te prijenos mase.

### 2.1 Osnovni zakoni dinamike fluida

Osnovni zakoni koji opisuju strujanje fluida su: zakon očuvanja mase, zakon očuvanja količine gibanja, zakon očuvanja momenta količine gibanja, zakon očuvanja energije i drugi zakon termodinamike. U slučaju nepostojanja momenta raspodijeljenih po volumenu i po površini materijalnog volumena, zakon očuvanja momenta količine gibanja svodi se na simetričnost tenzora naprezanja  $\sigma_{ji}$ . Drugi zakon termodinamike nam koristi za utvrđivanje fizikalnosti procesa i jedina nepoznata veličina je entropija (jer su ostale veličine poznate iz prijašnjih zakona) pa se ta jednadžba može rješavati neovisno od preostalih. Dan je prikaz zakona za očuvanje mase, količine gibanja i energije u diferencijalnoj formi.

#### 2.1.1 Zakon očuvanja mase (jednadžba kontinuiteta)

Zakon očuvanja mase za materijalni volumen kaže da je brzina promjene mase materijalnog volumena jednaka nuli:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j)}{\partial x_j} = 0. \quad (2.1)$$

#### 2.1.2 Zakon očuvanja količine gibanja

Zakon očuvanja količine gibanja za materijalni volumen glasi: "Brzina promjene količine gibanja materijalnog volumena jednaka je sumi vanjskih i površinskih sila koje djeluju na materijalni volumen":

$$\frac{\partial(\rho v_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}(-p\delta_{ji} + \Sigma_{ji}) + \rho f_i, \quad (2.2)$$

gdje je  $\Sigma_{ji}$  simetrični tenzor viskoznih naprezanja. Prema Newtonovom zakonu viskoznosti uz zanemarenje volumenske viskoznosti fluida:

$$\Sigma_{ji} = \mu \left( \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ji}. \quad (2.3)$$

#### 2.1.3 Zakon očuvanja energije

Zakon očuvanja energije glasi: "Brzina promjene zbroja unutrašnje i kinetičke energije materijalnog volumena jednaka je snazi vanjskih masenih i površinskih sila koje djeluju na materijalni volumen, te brzini izmjene topline materijalnog volumena s okolinom."

Uz korištenje kaloričke jednadžbe stanja (za savršeni plin) i Fourierovog zakona toplinske vodljivosti, zakon očuvanja unutarnje energije možemo zapisati kao:

$$\frac{\partial(\rho c_v T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_v v_j T)}{\partial x_j} = -p \frac{\partial v_j}{\partial x_j} + \Sigma_{ji} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + q_H. \quad (2.4)$$

### 2.1.4 Toplinska jednadžba stanja za savršeni plin

$$p = \rho RT \quad (2.5)$$

U gornjim zakonima (relacije 2.1 do 2.5) poznate veličine su viskoznost fluida  $\mu$ , toplinska provodnost fluida  $\lambda$ , specifični toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu  $c_v$ , plinska konstanta  $R$ , specifična masa  $f_i$  i toplinski izvor  $q_H$ , dok su gustoća  $\rho$ , tlak  $p$ , brzina  $v$  i temperatura  $T$  nepoznanice.

## 2.2 Metoda kontrolnih volumena

Metoda kontrolnih volumena je integralna metoda koja se temelji na integriranju konzervativnog oblika transportnih jednadžbi [7]:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t}}_{\text{Član lokalne promjene}} + \underbrace{\frac{\partial(\rho v_j \varphi)}{\partial x_j}}_{\text{Konvekcijski član}} - \underbrace{\Gamma \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_j \partial x_j}}_{\text{Difuzijski član}} = \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho v_j \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right)}_{\text{Vektor protoka}} = \underbrace{S_\varphi}_{\text{Izvorski član}} \quad (2.6)$$

po kontrolnim volumenima na koje je podijeljeno područje proračuna. Integral jednadžbe 2.6 po konačnom volumenu  $\Delta V$  prema slici 2.1 je:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho \varphi dV = - \int_{\Sigma \Delta V} \left( \rho v_j \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right) n_j dS + \int_{\Delta V} S_\varphi dV. \quad (2.7)$$

Prvi član gornje jednadžbe označava brzinu promjene sadržaja fizikalnog svojstva  $\varphi$  u konačnom volumenu  $\Delta V$ . Drugi član je zbroj konvekcijskog i difuzijskog protoka fizikalnog svojstva  $\varphi$  kroz granice konačnog volumena  $\Delta V$ , dok treći član predstavlja izvor fizikalnog svojstva  $\varphi$  u konačnom volumenu  $\Delta V$ .

Drugim riječima: brzina promjene sadržaja fizikalnog svojstva unutar konačnog volumena razmjerna je brzini protoka tog fizikalnog svojstva kroz granice konačnog volumena i brzini nastajanja (izvor) ili nestajanja (ponor) tog fizikalnog svojstva unutar konačnog volumena.

U izrazu 2.7 se pojavljuju volumenski i površinski integrali, koji se mogu aproksimirati sukladno integralnom teoremu o srednjoj vrijednosti. Tako uz konstantnu gustoću kontrolnog volumena integral u članu koji označuje lokalnu promjenu glasi:

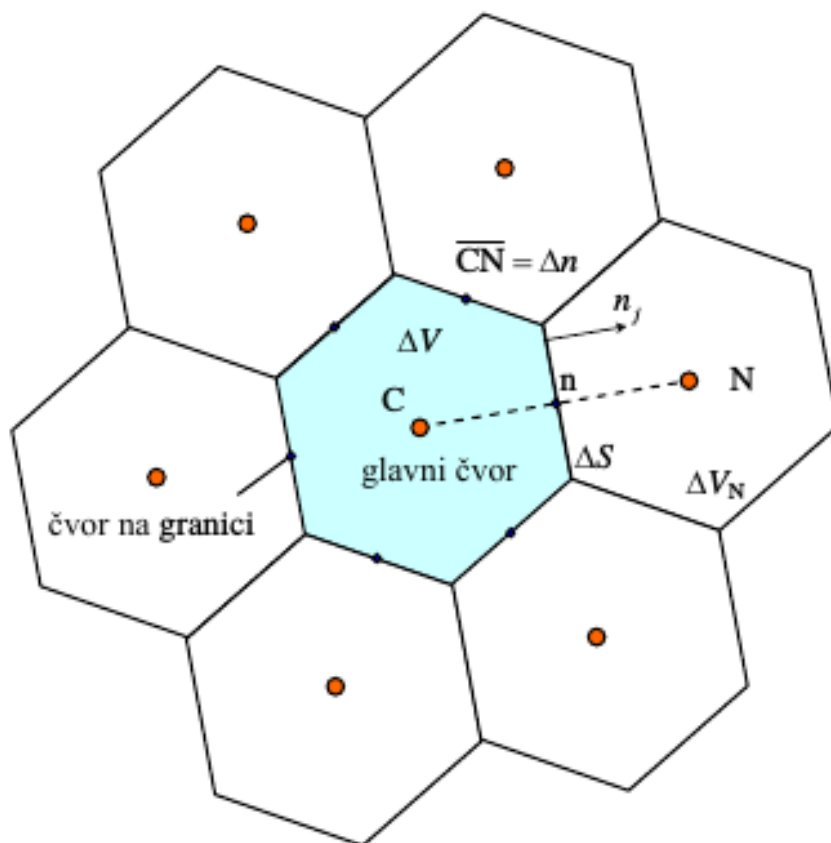
$$\int_{\Delta V} \varphi dV = \bar{\varphi}_{\Delta V} \Delta V \quad (2.8)$$

gdje je  $\bar{\varphi}_{\Delta V}$  srednja vrijednost fizikalne veličine  $\varphi$  unutar konačnog volumena. Može se pretpostaviti da je kontrolni volumen dovoljno mali, a promjene veličine  $\varphi$  se mogu aproksimirati linearnom raspodjelom (prvom potencijom razvoja u Taylorov red oko vrijednosti u čvoru C), te član lokalne promjene možemo pisati:

$$\bar{\varphi}_{\Delta V} \Delta V = \left[ \varphi_C + \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \Big|_C (x_j^T - x_j^C) \right] \Delta V, \quad (2.9)$$

gdje je  $x_j^T$  vektor položaja težišta kontrolnog volumena, a  $x_j^C$  vektor položaja centralnog čvora C. Ako centralni čvor C smjestimo u težište konačnog volumena T, onda član lokalne promjene aproksimiramo izrazom:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho \varphi dV \approx \rho \frac{d\varphi_C}{dt} \Delta V. \quad (2.10)$$



Slika 2.1: Dio diskretiziranog područja proračuna, [7]

Također možemo aproksimirati izvorski član u jednadžbi 2.7 izrazom:

$$\int_{\Delta V} S_\varphi dV \approx S_C \Delta V \quad (2.11)$$

gdje je  $S_C$  vrijednost izvorskog člana u čvoru  $C$  kao aproksimacija srednje vrijednosti izvorskog člana unutar volumena  $\Delta V$ .

Površinski integral u izrazu 2.7 označava protok fizikalnog svojstva kroz površinu konačnog volumena uslijed konvekcije (definiran vektorom  $\rho v_j \varphi$ ) i difuzije (definiran vektorom  $-\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}$ ). Zbroj ta dva vektora jest ukupni vektor toka  $J_j$ , ali protoku fizikalnog svojstva doprinosi samo normalna komponenta vektora toka  $J_j n_j$ :

$$\Delta \mathcal{I}_n = \int_{\Delta S} \left( \rho v_j \varphi - \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right) n_j dS = \left[ \rho (\overline{v_n \varphi})_{\Delta S} - \Gamma \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{\Delta S} \right] \Delta S \quad (2.12)$$

gdje je  $(\overline{v_n \varphi})_{\Delta S} \approx \overline{v_{n, \Delta S}} \overline{\varphi}_{\Delta S} \approx n_{n, n} \varphi_n$  aproksimacija srednje vrijednosti umnoška produktom srednjih vrijednosti normalne komponente brzine i vrijednosti fizikalnog svojstva na površini  $\Delta S$ . Ona vrijednosti u točki  $n$ , koja predstavlja težište površine  $\Delta S$  aproksimira se vrijednošću normalne derivacije polja  $\varphi$  u točki  $n$ . Ako uvedemo bezdimenzijsku koordinatu  $\tilde{n} = n / \Delta n$ , gdje je  $\Delta n$  udaljenost čvorova  $C$  i  $N$  prema slici 2.1 možemo pisati:

$$\Delta \mathcal{I}_n = \underbrace{\rho v_{n, n} \Delta S}_{F_n} \varphi_n - \underbrace{\frac{\Gamma \Delta S}{\Delta \tilde{n}}}_{D_n} \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{n}} \Big|_n = F_n \varphi_n - D_n \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{n}} \Big|_n \quad (2.13)$$

$F_n$  predstavlja jačinu konvekcije (maseni protok fluida kroz površinu  $\Delta S$ ), a  $D_n$  predstavlja jačinu difuzije (difuzijsku vodljivost). Od nepoznanica ostaju samo srednja vrijednost  $\varphi_n$  i normalna derivacija  $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_n$  u težištu površine  $\Delta S$ . Kako se u numeričkom postupku pamte i računaju samo čvorne vrijednosti polja  $\varphi$ , i to u glavnim čvorovima  $\varphi_C$  i  $\varphi_N$ , tražene vrijednosti na stranicama konačnog volumena se aproksimiraju s pomoću vrijednosti u glavnim čvorovima numeričkom shemom (shemom diferencija).

Uvrštavanjem jednadžbi 2.10, 2.11 i 2.13 u 2.7, slijedi;

$$\rho \frac{d\varphi_C}{dt} \Delta V = - \sum_{nb=1}^{N_{nb}} \left( F_n \varphi_n - D_n \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \tilde{n}} \right|_n \right)^{nb} + S_C \Delta V, \quad (2.14)$$

gdje je  $N_{nb}$  broj stranica konačnog volumena, a suma po  $nb$  označava zbrajanje po svim stranicama konačnog volumena.

Primjenom neke od shema diferencije koja koristi samo čvorne vrijednosti u glavnim čvorovima N i C, ukupni protok fizikalnog svojstva  $\varphi$  kroz površinu  $\Delta S$  možemo pisati u obliku:

$$\Delta \mathcal{J}_n = F_n \varphi_C + a_n (\varphi_C - \varphi_N), \quad (2.15)$$

gdje koeficijent  $a_N$  zavisi o primijenjene sheme diferencije.

Daljnijim uvrštavanjem jednadžbe 2.15 u 2.14, nakon čega se primjenjuje metoda za vremensku diskretizaciju i izvorski član se linearizira, nakon sređivanja dobivamo izraz:

$$a_c \varphi_c = \sum_{nb=1}^{N_{nb}} a_N^{nb} \varphi_N^{nb} + b \quad (2.16)$$

koji je linearna algebarska jednadžba dobivena diskretizacijom integrala po konačnom volumenu s centralnim čvorom C. Postupak se ponavlja za sve konačne volumene unutar područja proračuna, te se tako dobiva sustav linearnih algebarskih jednadžbi gdje su nepoznanice čvorne vrijednosti polja  $\varphi$ . Simboličko zapisivanje sustava jednadžbi glasi:

$$[A_{ji}][\varphi_i] = [b_i] \quad (2.17)$$

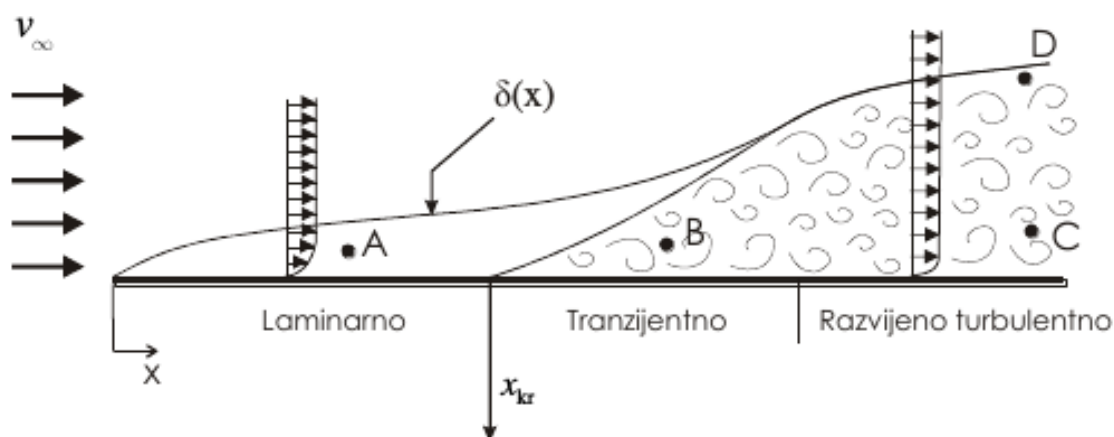
gdje je  $[A_{ji}]$  matrica sustava koja se sastoji od koeficijenata  $a_C$  (glavna dijagonala) i  $a_N^{nb}$  (izvan dijagonale),  $[\varphi]$  označuje vektor nepoznanica, a  $[b_j]$  je vektor desne strane u kojeg ulaze sve poznate veličine.

## 2.3 Turbulencija

Turbulentno strujanje fluida je najčešći oblik strujanja u prirodi, a uvijek se pojavljuje pri velikim vrijednostima Reynoldsovog broja. Turbulentno strujanje se pojavljuje u vodovodima i plinovodima, opstrujavanju brodskog trupa, aviona ili automobila, strujanje zraka u cilindru i drugdje. Karakteristika ovakvog strujanja je slučajna promjena fizikalnih veličina u vremenu i prostoru tj. kaotično nestacionarno gibanje. Čestice se intenzivno miješaju te se povećava disipacija energije.

Takvo strujanje zbog svoje stohastičke prirode nemoguće je opisati analitički. Zato se pristupa statističkom opisivanju turbulencije gdje se pulsirajuće veličine osrednjavaju po vremenskim intervalima. Neka fizikalna veličina  $f$  se prikazuje kao zbroj vremenski prosječnih vrijednosti  $\bar{f}$  i pulsirajuće vrijednosti  $f'$ . Prosječna vrijednost u razdoblju  $T_0$  je po definiciji:

$$\bar{f}(x_i, t) = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(x_i, t - \tau) d\tau, \quad (2.18)$$



Slika 2.2: Formiranje turbulentnog strujanja pri opstrujavanju ravne ploče, [7]

gdje je vrijeme osrednjavanja  $T_0$  je tako odabrano da vrijedi  $\overline{\overline{f}} = \overline{f}$ , a prosječna vrijednost pulsirajućeg dijela fizikalne veličine  $f$  iznosi nula tj.,  $\overline{f'} = 0$ .

Tako jednačba kontinuiteta za osrednjeno strujanje glasi:

$$\frac{\partial \overline{v}_j}{\partial x_j} = 0, \quad (2.19)$$

a jednačba količine gibanja:

$$\frac{\partial(\rho \overline{v}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \overline{v}_j \overline{v}_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial \overline{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial \overline{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{v}_j}{\partial x_i} \right) - \rho \overline{v'_i v'_j} \right]. \quad (2.20)$$

Zadnji član je nelinearan predstavnik pulsirajućeg strujanja, koji je ustvari simetričan tenzor u kojem je šest nepoznanica. On označuje turbulentnu difuziju količine gibanja, a kako molekularna difuzija odgovara viskozim naprežanjima, član se naziva turbulentnim ili Reynoldsovim naprežanjima. Tako ovaj član sa šest nepoznanica je potrebno modelirati s manje nepoznanica, zato i imamo više modela turbulencije.

Modeli se dijele prema redu korelacije brzina za koju se rješava transportna jednačba na modele prvog, drugog i trećeg reda. Zadatak modela je uskladiti broj nepoznanica i jednačbi sustava tako da se modelira član pulsirajućih strujanja pomoću poznatih parametara sustava.

Za modele prvog reda dvojnja korelacija brzina ( $v'_i v'_j$ ) se modelira prema hipotezi Boussinesqa u obliku:

$$-\overline{\rho v'_i v'_j} = \mu_t \left( \frac{\partial \overline{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{v}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho \overline{k} \delta_{ij}, \quad (2.21)$$

gdje je  $\mu_t$  koeficijent turbulentne viskoznosti koji nije fizikalno svojstvo fluida već funkcija uvjeta strujanja. Tako je šest komponenti tenzora Reynoldsovih naprežanja modelirano jednim nepoznatim poljem koeficijenta turbulentne viskoznosti.

Koeficijent turbulentne viskoznosti  $\mu_t$  modelira se prema modelu turbulencije, a u ovom radu se koristi k-zeta-f model.

### 2.3.1 k-zeta-f model turbulencije

Ovaj model su 2004. godine razvili Hanjalić, Popovac i Hadžiabdić [8]. Autori su unaprijedili verziju modela turbulentne viskoznosti temeljene na Durbinovom eliptičnom konceptu iz 1991.

godine [9]. Cilj je bio unaprijediti numeričku stabilnost izvornog  $\overline{v^2} - f$  modela rješavanjem transportne jednadžbe za omjer  $\zeta = \overline{v^2}/k$  umjesto za  $\overline{v^2}$ . Turbulentna kinematička viskoznost  $\nu_t$  dana je jednadžbom:

$$\nu_t = C_\mu \zeta \frac{k^2}{\varepsilon}. \quad (2.22)$$

Članovi iz gornje jednadžbe dobiju se na sljedeći način. Turbulentna kinetička energija  $k$ :

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \rho(P_k - \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]. \quad (2.23)$$

Disipacija turbulentne kinetičke energije  $\varepsilon$ :

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \rho \frac{C_{\varepsilon 1}^* P_k - C_{\varepsilon 2} \varepsilon}{T} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right]. \quad (2.24)$$

Normirana karakteristična brzina  $\zeta$ :

$$\rho \frac{D\zeta}{Dt} = \rho f - \rho \frac{\zeta}{k} P_k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\zeta} \right) \frac{\partial \zeta}{\partial x_j} \right], \quad (2.25)$$

gdje se eliptična funkcija  $f$  računa prema:

$$f - L^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_j} = \left( C_1 + C_2 \frac{P_k}{\zeta} \right) \frac{(2/3 - \zeta)}{T}, \quad (2.26)$$

gdje je  $T$  turbulentno vrijeme, a  $L$  je karakteristična turbulentna duljina:

$$T = \max \left( \min \left( \frac{k}{\varepsilon}, \frac{a}{\sqrt{6} C_\mu |S| \zeta} \right), C_T \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \right) \quad (2.27)$$

$$L = C_L \max \left( \min \left( \frac{k^{3/2}}{\varepsilon}, \frac{k^{1/2}}{\sqrt{6} C_\mu |S| \zeta} \right), C_\eta \frac{\nu^{3/4}}{\varepsilon^{1/4}} \right). \quad (2.28)$$

## 2.4 Matematički model apsorpcije

Za apsorpiranje sumporovog dioksida je potrebno razmotriti dva problema. Prvo su kemijske reakcije tj, ravnotežna koncentracija apsorbiranog sumporovog dioksida koja pokazuje maksimalnu moguću vrijednost apsorpcije polutanta u kapljevitofazi. Drugo je prijenos mase između plinovite i kapljevite mase koji kontrolira dinamiku apsorpcije.

### 2.4.1 Ravnotežno stanje

Dok je smjesa plina u kontaktu s kapljevinom, njezine kemijske vrste se otapaju u toj kapljevitofazi. Iznos je proporcionalan parcijalnom tlaku kemijskih vrsta u plinskoj mješavini. Taj se zakon naziva Henryjev zakon, koji vrijedi za male koncentracije, kao što je koncentracija sumporovog dioksida u dimnim plinovima. Henryjevu konstantu je analizirao Sander [10] za vodu i mnoga druga otapala. Tako je Henryjeva konstanta topljivosti definirana kao:

$$H_{cp} = \frac{c_a}{p}, \quad (2.29)$$

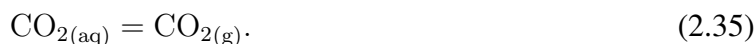
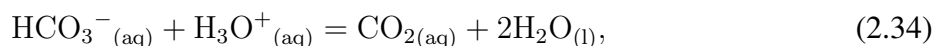
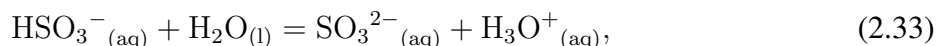
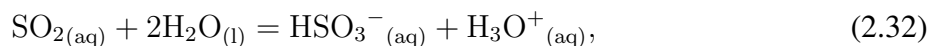
gdje su  $c_a$  koncentracija kemijske vrste u kapljevitaj fazi i  $p$  tlak. Ovisnost Henryjeve konstante o temperaturi je dana Van't Hoffvom jednadžbom:

$$H(T) = H^{\ominus} \exp \left( \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}} \right) \right), \quad (2.30)$$

gdje eksponent  $\ominus$  predstavlja referentnu vrijednost temperature i Henryjeve konstante, a ovdje su korištena vrijednost  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3\text{Pa}$  za  $H^{\ominus}$  te 3100 K za  $\frac{-\Delta H}{R}$  [10].

## 2.4.2 Kemijske reakcije u kapljevitaj fazi

Prikazane su kemijske reakcije koje se odvijaju pri dodiru kapljevite faze i polutanata iz plinovite. Prema Anderasenu i Mayeru [11] sljedeće reakcije su u ravnoteži:



Prva reakcija predstavlja otapanje sumporovog dioksida iz plina u kapljevitu fazu, a opisana je Henryjevim zakonom. Druga jednadžba prikazuje reakciju između otopljenog sumporovog dioksida i vode gdje je produkt bisulfit te predstavlja prvu disocijaciju, s ravnotežnom konstantom raspadanja:

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_{2(\text{aq})}]}, \quad (2.36)$$

a temperaturna ovisnost konstante [12] glasi:

$$K_{\text{I}}(T) = \exp \left( \frac{1972,5}{T} - 10,967 \right). \quad (2.37)$$

Treća reakcija je znatno sporija za promatrane temperature, a predstavlja disocijaciju bisulfita na sulfit. Prikazuje drugi stupanj disocijacije s ravnotežnom konstantom raspadanja:

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}, \quad (2.38)$$

a temperaturna ovisnost konstante [13] glasi:

$$K_{\text{II}}(T) = \exp \left( -358,57 + \frac{5477,1}{T} + 65,31 \cdot \log(T) - 0,1624 T \right). \quad (2.39)$$

Reakcija druge disocijacije je sporija od prve, te se može zanemariti kod niske koncentracije sulfitnih iona  $\text{SO}_3^{2-}$ . Model reakcija je razvijen za kapljicu, ali je generalno primjenjiv za ravnotežno stanje između plina i vode. No model ne daje informacije o dinamici apsorpcije u kapljice.

Ulazni parametar za računanje koncentracija kemijskih vrsta prilikom korištenja destilirane vode je koncentracija  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$  koja se dobiva iz Henryjevog zakona. Koriste se prve tri jednadžbe,

a analizom sustava utvrđuje se kako su 3 nepoznanice:  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  i  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a dvije reakcije raspadanja. Kako bi se sustav zatvorio, uvodi se nova jednažba elektroneutralnosti za ione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]. \quad (2.40)$$

Također je prisutna autodisocijacija vode kao ionizirajuća reakcija gdje dvije molekule vode proizvode hidroksidni ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  i hidroksid  $\text{OH}^-$  prema reakciji 2.41. Svježa čista voda je neutralne pH vrijednosti, ali apsorpcijom  $\text{SO}_2$  se pH vrijednost smanjuje jer se proizvode  $\text{H}_3\text{O}^+$  ioni:



Nakon rješavanja sustava, prikazuje se totalna koncentracija sumpora u g/mol kao:

$$\text{TS} = [\text{SO}_{2(aq)}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]. \quad (2.42)$$

Za morsku (slanu) vodu koriste se i preostale dvije jednažbe: neutralizacija formiranog bisulfitu sa svojstvenom alkalnošću morske vode i stvaranje ugljičnog dioksida. Alkalnost je svojstvo morske vode koje sumira ione koji mogu neutralizirati kiseline. Četvrta reakcija 2.34 predstavlja treće raspadanje, s ravnotežnom konstantom raspadanja koja uzima u obzir alkalnost kroz član bikarbonata  $\text{HCO}_3^-$ :

$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{CO}_{2(aq)}]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_a^{-1}, \quad (2.43)$$

gdje je  $K_a$  disocijacijska konstanta ugljične kiseline [14]. Tako molekule hidronijevog iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  dodatno reagiraju s bikarbonatom  $\text{HCO}_3^-$  otvarajući mogućnost većeg potencijala otapanja sumporovog dioksida u kapljici. Peta reakcija 2.35 je opisana Henryjevim zakonom i pokazuje nam količinu otopljenog  $\text{CO}_2$ .

U ovom radu se sumiraju sumporne i alkalne vrste te se uvodi brzina reakcije  $\mathcal{R}$  te za vrijeme proračuna dodaje koncentracijama obje vrste:

$$\mathcal{R} = -r \cdot [\text{alkalne vrste}] \cdot [\text{sumporne vrste}], \quad (2.44)$$

gdje je  $r$  kinetička konstanta.

Sumporne vrste se povećavaju za interfazni izvor  $S_{\text{SO}_2}$  koji predstavlja apsorpciju sumporovog dioksida iz plinske faze:

$$\begin{aligned} [\text{sumporne vrste}] &= S_{\text{SO}_2} + \mathcal{R} \\ [\text{alkalne vrste}] &= \mathcal{R}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

dok  $\mathcal{R}$  predstavlja ponor za obje vrste uzimajući u obzir njihovu potrošnju iz kemijskih reakcija. Izvorski član  $S_{\text{SO}_2}$  se izražava preko molarnog protoka  $N_{\text{SO}_2}$  između faza iz jednažbe 2.48 za pojedinu kapljicu svakog vremenskog koraka:

$$S_{\text{SO}_2} = \frac{N_{\text{SO}_2} A_{\text{drop}} dt}{m_d}, \quad (2.46)$$

gdje su  $N_{\text{SO}_2}$  molarni protok,  $A_{\text{drop}}$  površina kapljice,  $dt$  vremenski korak proračuna i  $m_d$  masa kapljice.



### 2.4.3 Dinamika prijenosa mase

Gore navedeni sustav kemijskih reakcija nam govori o maksimalnoj mogućoj vrijednosti apsorpcije sumporovog dioksida, no za realne slučajeve s konačnim vremenom kontakta padajućih kapljica i plina je potrebno razmotriti dinamičke promjene kao što je propagacija mase u kapljicu.

Tako je uveden ukupni koeficijent prijenosa mase  $K_{\text{SO}_2,\text{tot}}$ , koji se sastoji od dva dijela, plinovite  $k_{\text{SO}_2,\text{g}}$  i kapljevite strane  $k_{\text{SO}_2,\text{l}}$ . Široko je prihvaćen pristup modeliranju prijenosa mase teorijom dvostrukog filma [15], koja pretpostavlja postojanje tankog filma s obje strane granice između kapljice i plina. Cijeli otpor prijenosu mase se nalazi u ta dva tanka filma između faza, a pojedini otpori se zbrajaju prema:

$$\frac{1}{K_{\text{SO}_2,\text{tot}}} = \frac{1}{k_{\text{SO}_2,\text{g}}} + \frac{H_{\text{SO}_2}}{E_{\text{SO}_2} k_{\text{SO}_2,\text{l}}}, \quad (2.47)$$

gdje je  $E_{\text{SO}_2}$  je faktor koji uzima u obzir silu u sloju kapljice u odnosu na apsorpciju bez kemijskih reakcija. U prijenosu mase tako može prevladavati kapljevita ili plinska strana, ovisno o uvjetima strujanja. Kad je poznat totalni koeficijent prijenosa mase, računa se molarni protok između faza prema izrazu:

$$N_{\text{SO}_2} = K_{\text{SO}_2,\text{tot}} (p_{\text{SO}_2}' - H_{\text{SO}_2} [\text{SO}_{2(\text{aq})}]), \quad (2.48)$$

gdje je  $p_{\text{SO}_2}'$  parcijalni tlak.

Koeficijent prijenosa mase plinske faze se računa prema Ranz-Marshalllovoj jednadžbi [16]:

$$Sh = \frac{k_{\text{SO}_2,\text{g}} R T d}{D_{\text{SO}_2,\text{g}}} = 2 + 0,69 Re_g^{0,5} Sc^{0,33}, \quad (2.49)$$

$$k_{\text{SO}_2,\text{g}} = \frac{Sh D_{\text{SO}_2,\text{g}}}{R T d}, \quad (2.50)$$

gdje su  $Sh$  Sherwoodov broj,  $Re$  Reynoldsov broj i  $Sc$  Schmidtov broj, dok su  $R$  opća plinska konstanta,  $T$  temperatura i  $d$  promjer kapljice. Koeficijent binarne difuzivnosti sumporovog dioksida u zraku  $D_{\text{SO}_2,\text{g}}$  se računa prema Hirschfelder-Bird-Spotz jednadžbi [17]:

$$D_{\text{AB}} = \frac{C \cdot T^b \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \left[ (\sum V_A)^{\alpha_1} + (\sum V_B)^{\alpha_2} \right]^{\alpha_3}}, \quad (2.51)$$

gdje su  $D_{\text{AB}}$  koeficijent binarne difuzivnosti komponente A u komponenti B,  $C$  proizvoljna konstanta,  $p$  tlak,  $T$  apsolutna temperatura,  $M_A$  i  $M_B$  molarne mase komponente A i B,  $(\sum V_A)$  i  $(\sum V_B)$  tablični podaci suma difuzijskog volumena za komponentu A i B,  $b$  koeficijent ovisnosti o temperaturi te  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  i  $\alpha_3$  empirijski eksponenti. Koristeći nelinearnu analizu najmanjih kvadrata empirijska jednadžba za najmanju standardnu devijaciju [18] glasi:

$$D_{\text{SO}_2,\text{g}} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \left( \frac{1}{M_{\text{SO}_2}} + \frac{1}{M_{\text{air}}} \right)^{1/2}}{p \left[ (\sum V_{\text{SO}_2})^{1/3} + (\sum V_{\text{air}})^{1/3} \right]^2}, \quad (2.52)$$

gdje su  $M_{\text{SO}_2} = 64$  g/mol molarna masa sumporovog dioksida,  $M_{\text{air}} = 28,97$  g/mol molarna masa zraka, a  $(\sum V_{\text{SO}_2}) = 41,1$  i  $(\sum V_{\text{air}}) = 20,1$ .

#### 2.4.4 Pregled koeficijenta prijenosa mase za kapljevitu fazu

Kako za *scrubbers* koji koriste sprej prevladava koeficijent kapljevite faze, prikazani su pojedini pristupi modeliranju prijenosa mase kapljevite strane. Razlikuju se u početnoj pretpostavci ponašanja kapljice u prostoru i vremenu te samog strujanja u njoj (laminarno ili turbulentno). Tako kapljica može konstantno zadržavati svoj sferični oblik ili oscilirati u vremenu. Unutarnje strujanje može postojati, a može biti cirkulirajuće ili nestacionarno. Površina kapljice se može obnavljati kako bi dolazio svjež (nezasićeni) dio kapljevine, a kretanja su opisana jednim ili većim brojem turbulentnih vrtloga.

Svi modeli ovise o difuzivnosti sumporovog dioksida u vodi  $D_{\text{SO}_2, \text{l}}$ , koji se određuje Stokes-Einsteinovom jednačom [19]:

$$\frac{D_{\text{SO}_2, \text{l}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{T_d} = 5,0748 \cdot 10^{-15} \quad (2.53)$$

gdje je  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  dinamička viskoznost kapljevite faze, a  $T_d$  je temperatura. Konstanta jednačbe je uzeta iz Poling [19].

Prvi su 1924. godine predstavili model dvostrukog filma Whitman i Lewis [20]. Teorija dvostrukog filma pretpostavlja dva tanka laminarna filma na kontaktu kapljice i plina s obje strane, gdje koncentracija u plinu i kapljevini utječe na transfer mase, a tok između filmova je stacionaran. Pogodna je za dugi kontakt kapljica i plina, a koeficijent prijenosa mase prilagođen za padajuće kapljice se računa po izrazu [21]:

$$k_l = 10 \frac{D_{\text{SO}_2, \text{l}}}{d}, \quad (2.54)$$

gdje je  $d$  je promjer kapljice.

Zatim je Higbie 1935. godine unaprijedio teoriju filma tako da je pretpostavio kako je vrijeme izlaganja prekratko za postizanje koncentracijskog gradijenta dvostrukog filma. Zamislio je jedan film na prijelazu faza koji je dovoljno velikih dimenzija za odvijanje konvekcije. Model je nazvan penetracijska teorija, a koeficijent prijenosa mase [22] glasi:

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_{\text{SO}_2, \text{l}}}{t\pi}}, \quad (2.55)$$

gdje je  $t$  vrijeme kontakta kapljice i plina koje predstavlja parametar nestabilnosti procesa transfera mase. Teorija se u literaturi pokazala optimalnom između preciznosti i kompleksnosti [23] te se često novi modeli uspoređuju upravo s ovom teorijom, kao i u ovom radu. Pogodna je za kratko vrijeme kontakta faza.

Dankwerts je 1951. godine uveo generalizaciju penetracijske teorije nazvanu teoriju obnavljanja površine, eng. *Surface renewal theory*. 'Debeo' film iz penetracijske teorije je zamijenjen s dva područja: graničnim slojem i regijom većinskog dijela kapljevine (eng. *bulk*). Vrtlozi kapljevine iz regije većinskog dijela kapljevine se izmjenjuju u graničnom sloju gdje su izloženi penetraciji kemijske vrste iz plina, a parametar je promjenjivo vrijeme izloženosti svakog vrtloga, dok je kod penetracijske teorije to vrijeme uniformno.

Sadržajan pregled stagnirajućih, cirkulirajućih i oscilirajućih modela kapljica daje Kumar [24]. Za dugi kontakt kapljica i plinske faze preporučuje se model stagnirajuće kapljice prema izrazu:

$$k_l = \frac{-d}{6t} \ln \left[ \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left( -\frac{4n^2\pi^2 D_{\text{SO}_2, \text{l}} t}{d^2} \right) \right], \quad (2.56)$$

dok približna vrijednost, uzevši u obzir samo prvi član sumiranja, glasi:

$$k_l \approx \frac{2\pi^2}{3} \frac{D_{\text{SO}_2,1}}{d}, \quad (2.57)$$

što odgovara teoriji dvostrukog filma (jednadžba 2.54) uz različiti numerički koeficijent.

Za cirkulirajuće kapljice 1957. godine Handlos i Baron [25] predlažu model kapljica posebnog mehanizma turbulentne unutarnje cirkulacije. Turbulencija proizlazi iz vibracija kapljica u obliku nasumičnog radijalnog kretanja koje se poklapaju s unutarnjim strujnicama oblika sustava torusa. Prijenos mase se odvija prema izrazu:

$$k_l = \frac{-d}{6t} \ln \left[ 2 \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp \left( -\frac{\lambda_n v_T t}{128d(1+\kappa)} \right) \right], \quad (2.58)$$

gdje su  $B_n$  i  $\lambda_n$   $n$ -ti bezdimenzijski koeficijenti,  $v_T$  terminalna brzina (razlika brzina padajućih kapljica i nestrujavajućeg plina), a  $\kappa = \mu_l/\mu_g$  je bezdimenzijski omjer viskoznosti dviju faza.

Za oscilirajuće kapljice model razvlačenja površine (*surface-stretch*) pretpostavlja da se površinski vrtlozi zadržavaju na vanjskoj površini kapljice tijekom jednog ciklusa oscilacije. Površina se zbog produljivanja i smanjivanja debljine povećava, a mijenja se iz sfernog oblika u spljošteni elipsoidni. Primjer prijenosa mase za kapljevitost [24] glasi:

$$\frac{\overline{k_l A}}{A_0} = 2 \sqrt{\frac{D_{\text{SO}_2,1} f_0}{\pi}} \sqrt{1 + \varepsilon + \frac{3}{8}\varepsilon}, \quad (2.59)$$

gdje su  $\overline{k_l A}$  vremenski osrednjeni umnožak koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze i oscilirajuće površine kapljice,  $A_0$  površina sfere istog volumena kao početan oblik kapljice,  $\varepsilon$  bezdimenzijski parametar distorzije kapljice,  $(1 + \varepsilon)$  je omjer između maksimalne i minimalne površine kapljice, a  $f_0$  je empirijski korelirana frekvencija oscilacija:

$$f_0 = \left[ \frac{48 \sigma C_1}{\pi^2 d^3 (2\rho_g + 3\rho_l)} \right]^{1/2}, \quad (2.60)$$

gdje su  $\sigma$  površinska napetost kapljice,  $\rho_g$  gustoća plinske faze,  $\rho_l$  gustoća kapljevite faze, a  $C_1$  empirijski korekcijski faktor koji uzima u obzir viskozno prigušenje uslijed oscilacija:

$$C_1 = 2,27 d^{0,225}. \quad (2.61)$$

Primjer kompleksnog modela prema modificiranoj Dankwertsovoj teoriji za nestacionarno strujanje iz 2018. godine [26]:

$$k_l = \frac{\Gamma(a + 1/2)}{\Gamma(a + 1)} \sqrt{\frac{2a + 1}{\pi}} \sqrt{D_{\text{SO}_2,1} S}, \quad (2.62)$$

gdje je  $\Gamma$  proširena Eulerova gamma funkcija,  $a$  je parametar generalizirane Danckwertsove raspodjele starosti, a  $S$  je temeljna frekvencija obnavljanja vrtloga na površini.

Nakon pregleda literature za implementaciju je odabran Hohov model prijenosa mase. Model predstavlja dobar omjer obuhvaćenih fizikalnih veličina i jednostavnosti. Inicijalno testiranje je pokazalo dobar trend ovisnosti o promjeru i brzini kapljice te su prikazani rezultati dinamike apsorpcije na kapljici i u spreju.

### 2.4.5 Hohov model koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze

U ovom radu je razmatran novi model koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze prema Huhu i suradnicima [27] iz 2012. godine. Model je izveden iz eksperimenta Srinivasan i suradnika [28] za koeficijent prijenosa mase ugljičnog dioksida apsorbiranog u kapljice vode formiranih kontroliranim raspadom mlaza. Njihov korišten model je baziran na turbulentnim jednadžbama strujanja, ali je eksperiment proveden u laminarnom režimu.

Eksperiment je obuhvaćao osam slučajeva raspršenih kapljica iz jedne mlaznice Reynoldsovog broja kapljevite faze između 370 i 790. Kapljice generirane u svakom slučaju su konstante veličine promjera približno  $82,4 \mu\text{m}$ , ali različitih hidrodinamičkih karakteristika kao što su različiti volumenski protok kapljevite faze. Početni model iz eksperimenta je baziran na teoriji graničnog sloja i turbulentnih vrtloga blizu slobodne površine prema Levichovoj teoriji iz Daviesovog rada [29] 1967. godine. Temeljni postulat teorije govori kako se "dinamički potisak" turbulentnog vrtloga ( $\rho_l v_0^2$ ) na svježoj površini suprotstavlja višku tlaka povezanom s deformacijama te površine zbog približavajućeg vrtloga:

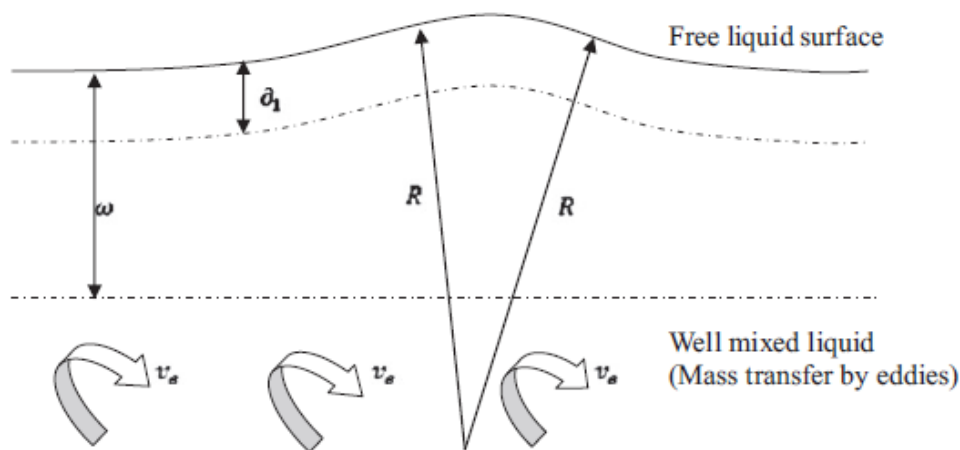
$$\rho_l v_0^2 = 2\sigma/r, \quad (2.63)$$

gdje su  $v_0$  karakteristična brzina turbulentnog vrtloga, a  $r$  je radius zakrivljenja deformirane površine zbog približavanja turbulentnog vrtloga.

Radius zakrivljenja deformirane površine zbog turbulentnog vrtloga  $r$  se može izraziti kao debljina prigušenog turbulentnog sloja  $\omega$  koristeći numerički parametar  $\alpha$  prema izrazu:

$$\omega = \alpha r. \quad (2.64)$$

Tako uveden parametar  $\alpha$  prikazuje omjer debljine prigušenog sloja i radijusa deformiranja površine prema slici 2.3.



Slika 2.3: Radius zakrivljenja deformirane površine, [27]

Protok mase otopljene tvari  $J$  preko difuzijskog podsloja ili površinskog filma se [29] izražava:

$$J = \frac{D}{\partial_1} \times \left[ \frac{C^* - C}{2 - \sqrt{D/\nu}} \right] \approx \frac{D}{2\partial_1} (C^* - C), \quad (2.65)$$

gdje su  $D$  koeficijent difuzivnosti,  $\partial_1$  je debljina difuzijskog podsloja (površinskog filma),  $\nu$  kinematska viskoznost, a  $(C^* - C)$  razlika u koncentraciji između faza. Izraz  $\sqrt{D/\nu}$  je zanemarivo

mali u odnosu na cijeli broj 2, te se zato pojednostavljuje izraz. Tako se jednadžba 2.65 može zapisati u obliku za koeficijent prijenosa mase:

$$k_l = \frac{D}{2 \partial_1}. \quad (2.66)$$

Levich je izveo difuzijski podsloj preko koeficijenta difuzije i karakterističnoj brzini turbulentnih vrtloga:

$$\partial_1 = \sqrt{\frac{D \omega}{v_0}} = \sqrt{\frac{2 \alpha D \sigma}{\rho_l v_0^3}}. \quad (2.67)$$

Tako se jednadžba 2.66 može izraziti u obliku:

$$k_l = 0,35 D_{\text{SO}_2,1}^{1/2} v_0^{3/2} \rho_l^{-1/2} \sigma^{1/2}. \quad (2.68)$$

Levich (1962) je uzimao vrijednost  $\alpha = 0,5$ , dok su Davies i Thing (1967) uzeli  $\alpha = 1$ , a Srinivasan i suradnici (1988) opet  $\alpha = 0,5$  uz dodatnu korelaciju. Ako se  $v_0$  izrazi prema Blasiusovoj jednadžbi i poveže s brzinom kapljice  $v$ :

$$v_0 = 0,2 v Re_l^{-1/8}, \quad (2.69)$$

dobivamo izraz [28]:

$$k_l = 0,045 \sqrt{\frac{\mu^3 D}{\rho^2 d^3 \sigma}} Re_l^{1,313}. \quad (2.70)$$

Vodne kapljice manje od 1 mm promjera, padajući terminalnom brzinom u zraku, dokazano su izložene karakteristici stacionarne unutarnje cirkulacije [27]. Zato su povećani rezultati očekivani jer je model iz eksperimenta pokazao veću stopu apsorpcije nego predviđanja modela stagnirajuće kapljice sugerirajući prisustvo značajnih vrtloga unutar kapljice. Takva kapljica se može opisati kao dobro izmiješana.

Hohov rad [27] je preispitao i izveo model za turbulentan režim strujanja. Koeficijent prijenosa mase kapljevite faze glasi:

$$k_l = 1,67 \sqrt{\frac{\mu_{H_2O}^3 D_{\text{SO}_2,1}}{\alpha \rho_l^2 d^3 \sigma}} Re_l^{3/4}, \quad (2.71)$$

gdje su  $\mu_{H_2O}$  dinamička viskoznost vodene kapljevite faze,  $D_{\text{SO}_2,1}$  koeficijent difuzivnosti sumporovog dioksida u vodi,  $\alpha$  bezdimenzijski parametar modela u intervalu od 0 do 1,  $\rho_l$  gustoća kapljevite faze,  $d$  promjer kapljice,  $\sigma$  površinska napetost,  $Re_l$  je Reynoldsov broj kapljevite faze. Ako se prijenos mase izrazi preko bezdimenzijskih značajki izraz glasi:

$$Sh = \frac{1,67}{\sqrt{\alpha}} Sc^{1/2} We^{1/2} Re_l^{-1/4}, \quad (2.72)$$

gdje su  $Sh$  Sherwoodov broj,  $Sc$  Schimdtov broj i  $We$  Weberov broj.

Tako se vrijednost  $\alpha$  može uzeti kao naznaka razine obnavljanja površine eng. *surface renewal*. Mala vrijednost parametra ukazuje visoku razinu obnavljanja površine zato što se relativno veći vrtlozi mogu više približiti ispod slobodne površine. Tako je moguće zamijeniti veći dio kapljevine koja je već apsorbirala polutant s novom svježom kapljevinom.

### 3 MODEL SPREJA

Prilikom ubrizgavanja vode u *scrubber*, preko mlaznica se uvode u računsku domenu kapljice tj. parcele vode. Tako nastaje višefazna smjesa te je potrebno rješavati jednadžbe očuvanja za plinsku i kapljevitu fazu istovremeno. Plinska faza se opisuje kao kontinuum prema Eulerovoj metodi, a kapljevita faza se može razmazariti kao n-fazni Eulerov kontinuum ili skup Lagrangeovih parcela jedne zajedničke faze.

#### 3.1 Eulerian - Lagrangian metoda opisa višefaznog strujanja

Problem opisivanja višefaznog strujanja se u ovom radu rješava Euler-Lagrangeovom metodom [30], gdje se plinovita faza u *scrubberu* modelira kao Eulerov 1-fazni fluid, a ubrizgana kapljevita voda se modelira kao Lagrangeove parcele. Za pojedine kapljice se rješavaju obične diferencijalne jednadžbe putanje, količine gibanja, prijenosa toplinskog toka i mase. Svaka kapljica je dio grupe identičnih kapljica koje međusobno ne djeluju jedna na drugu, a takva grupa kapljica se naziva parcela. Jedan član grupe predstavlja ponašanje cijele parcele.

##### 3.1.1 Eulerov pristup

Eulerov pristup opisa strujanja se temelji na poljima fizikalnih veličina. Svakoju točki prostora u svakom vremenskom trenutku se pridružuje fizikalno svojstvo one čestice fluida koja se u tom promatranom trenutku nalazi u promatranju točki prostora. Polje fizikalne veličine izraženo prostornim (Eulerovim) koordinatama glasi:

$$\phi = \phi^E(x_i, t), \quad (3.1)$$

gdje je  $x_i$  prostorna koordinata. Kako se na toj prostornoj koordinati izmjenjuju čestice sa svojim pridruženim fizikalnim svojstvima, tako se i mijenja svojstvo za tu prostornu točku u vremenu.

##### 3.1.2 Lagrangeov pristup

Lagrangeov pristup se temelji na praćenju čestica u prostoru i vremenu te opisivanju njihovih putanja. Gibanje čestice definirano je vremenskom promjenom njena vektora položaja u obliku:

$$x_i = x_i(t), \quad (3.2)$$

gdje je  $x_i$  radijus vektor, a  $t$  vremenski trenutak. Vremenska promjena fizikalnog svojstva je opisana jednadžbom:

$$\phi = \phi^L(y_j, t), \quad (3.3)$$

gdje  $y_j$  označava česticu.

### 3.2 Model interakcije sprej-stijenka

*Scrubber* je vertikalna cijev promjera 180 mm te kapljice udaraju o njegov plašt. Zato je potrebno modelirati interakciju kapljica (parcela) i stijenke. Od velike je važnosti razumijevanje interakcije u motorima s unutarnjim sagorijevanjem gdje se optimizira raspršivanje goriva pogotovo za male promjere cilindra dizelskih motora gdje udaljenost između injektora i glave klipa

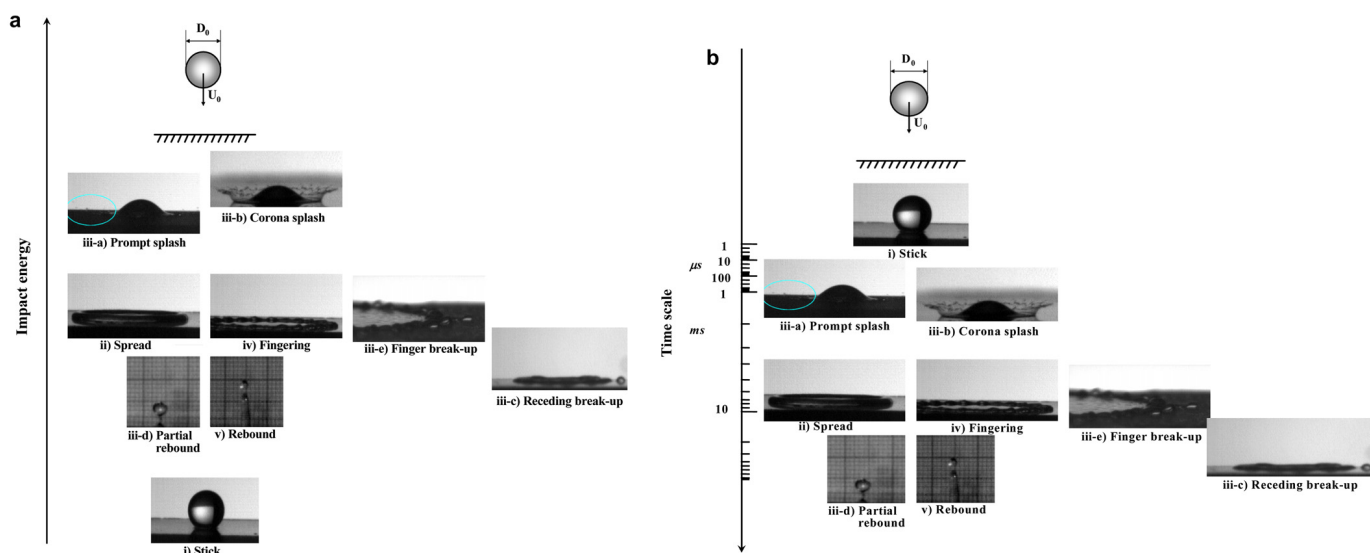
može biti mala. Tako veliki dio još neisparenog ili raspršenog goriva udara o stijenk. Za slučaj benzinskog motora izravne injekcije, stijenka služi za preusmjerenje isparenog goriva prema lokaciji svjećica paljenja.

Ponašanje kapljica pri interakciji sa stijenk. ovisi o parametrima kao što su brzina i promjer kapljica, hrapavost površine i temperatura stijenke. Pri jako niskim ulaznim brzinama kapljica se zalijepi za stijenk. ili već nastali kapljeviti film na stijenci. S povećanjem ulazne brzine kapljice granični sloj plinske faze ostaje zarobljen ispod kapljice i uzrokuje odbijanje kapljevine od stijenke.

Opsežan pregled modela interakcije i provedenih eksperimenata daje Moreira [31] gdje su pristupi modeliranju podijeljeni prema kriterijima raspadanja kapljica, nastajanja kapljevitoz filma uz stijenk., temperaturi stijenke, međusobnih sudaranja kapljica te prijenosa topline.

### 3.2.1 Interakcija između kapljice i čvrste suhe površine

Ishod sudara između kapljice i stijenke ovisi o fizičkim i molekularnim svojstvima oba sudionika, kao i o uvjetima samog udara. Fenomen se može karakterizirati prema udarnoj energiji (Bay i Gosman [32]) ili prema odgovarajućoj vremenskoj skali (Rioboo i suradnici [33]) prema slici 3.1. Sudari se identificiraju kao: (i) lijepljenje (*stick*), (ii) širenje (*spread*), (iii) prskanje (*splash*) te (v) odbijanje (*rebound*). Rioboo i suradnici su dodali pojave (iv) prstenasto širenje (*fingering*) te su zamijenili dvosmisleni pojam prskanja (*splash*) pojmom raspadanja (*disintegration*) i podijelili ga na četiri mehanizma: (iii-a) brzo prskanje (*prompt splash*), (iii-b) korona prskanje (*corona splash*), (iii-c) uzmičući raspad (*receding breakup*) te (iii-d) djelomično odbijanje (*partial rebound*). Zadnji mehanizam raspada su dodali Moita i suradnici [34] i nazvali ga (iii-e) prstenasti raspad (*finger breakup*).



Slika 3.1: Kriteriji udara, a) udarna energija, b) vremenska skala prema Moreira [31]

Dok je energija pri udaru niska, kapljica se zalijepi za stijenk. S povećanjem energije tvori se lamela koja se širi i odbija sve dok se cijela energija ne disipira. Pri umjerenim brzinama (energiji) obod lamele se destabilizira u početku faze širenja kapljice kreiranjem strukture zvane prstenovi (*fingers*). S dodatnim povećanjem brzine sudara kapljica se raspada.

Nakon raspadanja kapljica, generiraju se sekundarne kapljice s drugačijim karakteristikama.

Stow i Hadfield [35] su uveli parametar prskanja (eng. *splash*)  $K_c$ :

$$K_c = A \cdot Oh^a \cdot We^b, \quad (3.4)$$

gdje su  $Oh = (We)^{1/2} Re$  Ohnesorgeov broj,  $We = \rho v^2 d / \sigma$  Weberov broj, dok se oznaka  $a$  odnosi na kapljicu nakon sudara (eng. *after*), a oznaka  $b$  na kapljicu prije sudara (eng. *before*). To je kriterij pojavljivanja prskanja kapljica, tj. dolaska pojave raspadanja kapljice. U tablici 3.1 su navedeni modeli kriterija raspadanja kapljice na negrijanoj suhoj površini stijenke, a ishodi nakon sudara su dani u tablici 3.2.

Kriterij	$A$ $a$ $b$	Opažanje
Stow i Hadfield [35]	$A = 1; a = -0,37; b = 1$	za <i>prompt splash</i>
Mundo i suradnici [36]	$A = 1; a = -0,4; b = 1$	slaba ovisnost o hrapavosti
Bai i Gosman [32]	$A; a = 0,36; b = 0$	$A$ ovisi o hrapavosti
Gavaises i suradnici [37]	$A = 1; a = 0; b = 1$	$K_c = 100$
Vander Wal i suradnici [38]	$A = 1; a = 0,4; b = -0,3$	za $Re > 7000$

Tablica 3.1: Kriteriji raspadanja kapljica za negrijanu suhu površinu stijenke

Model	Rubni uvjeti	Režimi udara
Nabel i Reitz [39]	suha površina	lijepljenje, taloženje, odbijanje nema sekundarnog raspadanja
Bai i Gosman [32]	$R_a$ hrapavost površine	lijepljenje, odbijanje, širenje i raspadanje
Bai, Rusche i Gosman [40]	$R_a$ hrapavost površine	lijepljenje, odbijanje, širenje i raspadanje

Tablica 3.2: Modeli sudara s negrijanim suhim površinama

Model Nabel i Reits [39] se koristi u računalnoj dinamici fluida u obliku Walljet0/1/2 [30] interakcije spreja i stijenke implementiranom u programskom paketu AVL FIRE™. Gubitak kinetičke energije i mase je zanemaren, kao i sekundarno raspadanje kapljica. Kapljice se mogu ponašati na 3 načina: zalijepiti (*stick*), nataložiti (*deposit*) ili odbiti (*rebound*).

U Walljet modelu su dva moguća ishoda nakon sudaranja kapljice i stijenke: odbijanje i refleksija. Ishod ovisi o  $We$  Weberovom broju kapljice koji se računa prema jednadžbi:

$$We = \frac{\rho_l \cdot d \cdot u_{n,in}^2}{\sigma}, \quad (3.5)$$

gdje su  $\rho_l$  gustoća kapljice,  $d$  promjer,  $u_{n,in}$  normalna ulazna brzina naspram stijenke te  $\sigma$  površinska napetost. Krična vrijednost Weberovog broja iznosi  $We_c = 80$ .

Ako je  $We < We_c$ , dolazi do odbijanja. Tangencijalna komponenta ostaje nepromjenjena, a normalna komponenta se računa kao funkcija Weberovog broja prije i nakon sudara prema empirijskoj korelaciji:

$$We_{n,out} = C_1 \cdot We_{n,in} \cdot e^{-C_2 We_{n,in}}, \quad (3.6)$$

gdje su  $C_1$  i  $C_2$  empirijske konstante.

Ako je  $We > We_c$ , pretpostavlja se ponašanje kapljice slično kako bi se ponašao i mlaz kapljevine. Apsolutna vrijednost brzine ostaje ista, ali se mijenja izlazni kut naspram ulaznog.



### 3.2.2 Interakcija između kapljice i mokre površine

Mogući ishodi pri sudaru kapljice s kapljevitim filmom na površini stijenske su predstavili Roisman i suradnici [41]. Prema tome kapljica može:

- plutati preko filma, nataložiti i srastati se s filmom, odbiti od njega (sudari pri malim Weberovim brojevima);
- formirati krater na filmu na mjestu udara (sudari pri umjerenim Weberovim brojevima);
- korona prskati (*corona splash*);
- uništiti prskajuću krunu zbog fluktuacija filma;
- razbiti centralni mlaz koji se podiže zbog ulaska mjehurića zraka;
- umlaziti (*film jetting*) film s naknadnim raspadom.

Ovisno o omjeru debljine filma i promjera kapljice  $\delta_f = h_f/d_0$  te omjeru debljine filma prema amplitudi hrapavosti  $R_{ND} = R_a/h_f$ , Tropea i Marengo [42] su uveli četiri kategorije sudara s mokrom stijenkou:

- veoma tanak film ( $L_R/d_0 < \delta_f < 3R_{ND}^{0,16}$ ): ponašanje kapljice ovisi o topologiji površine ( $L_R$  duljinska skapa hrapavosti definirano u [42] );
- tanak film ( $3R_{ND}^{0,16} < \delta_f < 1,5$ ): slabljenje ovisnosti ponašanja kapljice o topologiji površine;
- debeo film ( $1,5 < \delta_f < 4$ ): sudar kapljice je neovisan o topologiji površine, ovisi samo o debljini filma;
- duboki bazen (*deep pool*) ( $\delta_f > 4$ ): sudar neovisan o debljini filma i topologiji.

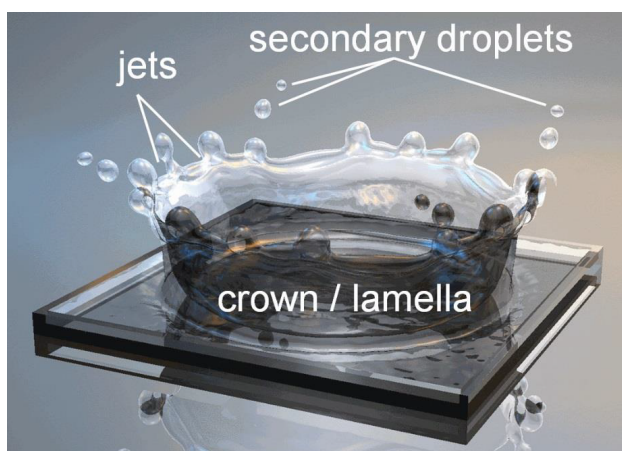
Za mokru stijenu pregled kriterija raspadanja je dan prema tablici 3.3. Granica između širenja i raspadanja kapljice pri sudaru s mokrom površinom je označena kritičnom vrijednošću  $K_{c,wet}$ .

Kriterij	Rubni uvjeti	Opazanje
Yarin i weiss [43]	hrapavost površine $R_z$	validirano za glatke površine $K_{c,wet} = Oh^{-0,4}We$
Bai i Gosman [32]	negrijane mokre površine	efekt filma uzet konstantom $A$ $K_{c,wet} = A Oh^{0,36}$
Cossali i suradnici [44]	$0,1 < \delta < 1$ $R_{ND} < 5 \cdot 10^{-5}$	$K_{c,wet} = 2100 + 5880\delta^{1,44}$
Han i suradnici [45]	isto kao i za [44]	bolje podudaranje s eksperimentalnim podacima $K_{c,wet} = K_c[1 + 0,1Re_n^{0,5} \min(\delta, 0,5)]$
Wang i suradnici [46]	glatke površine	$K_{c,wet} = We_c = 450$ za $\delta < 0,1$
Vander Wal i suradnici [38]	glatke površine	$K_{c,wet} = Oh^{2,17}We^{0,585}$

Tablica 3.3: Kriteriji raspadanja kapljica pri udaru na mokru negrijanu stijenu

Dan je primjer WIFO (*Wall Interaction Fuel in Oil*) modela interakcije kapljice i mokre stijenke implementiranog u programski paket AVL FIRE™ iz dokumentacije [47]. Slika 3.2 prikazuje proces sudara kapljice i mokre stijenke u ishodu korona prskanja pritom generirajući sekundarne kapljice. Proces prskanja se prema Cossali i suradnicima [44] sastoji od četiri etape:

- Sudar kapljice uzrokuje tlačni val koji generira radijalni protok tvoreći krunu (koronu/lamelu). Moguće su prve sekundarne kapljice.
- Rast krune i formacija unutarnje šupljine.
- Formiranje prstenastih elemenata po obodu krune koji kasnije generiraju sekundarne kapljice.
- Kolaps krune i formiranje dodatnih sekundarnih kapljica.

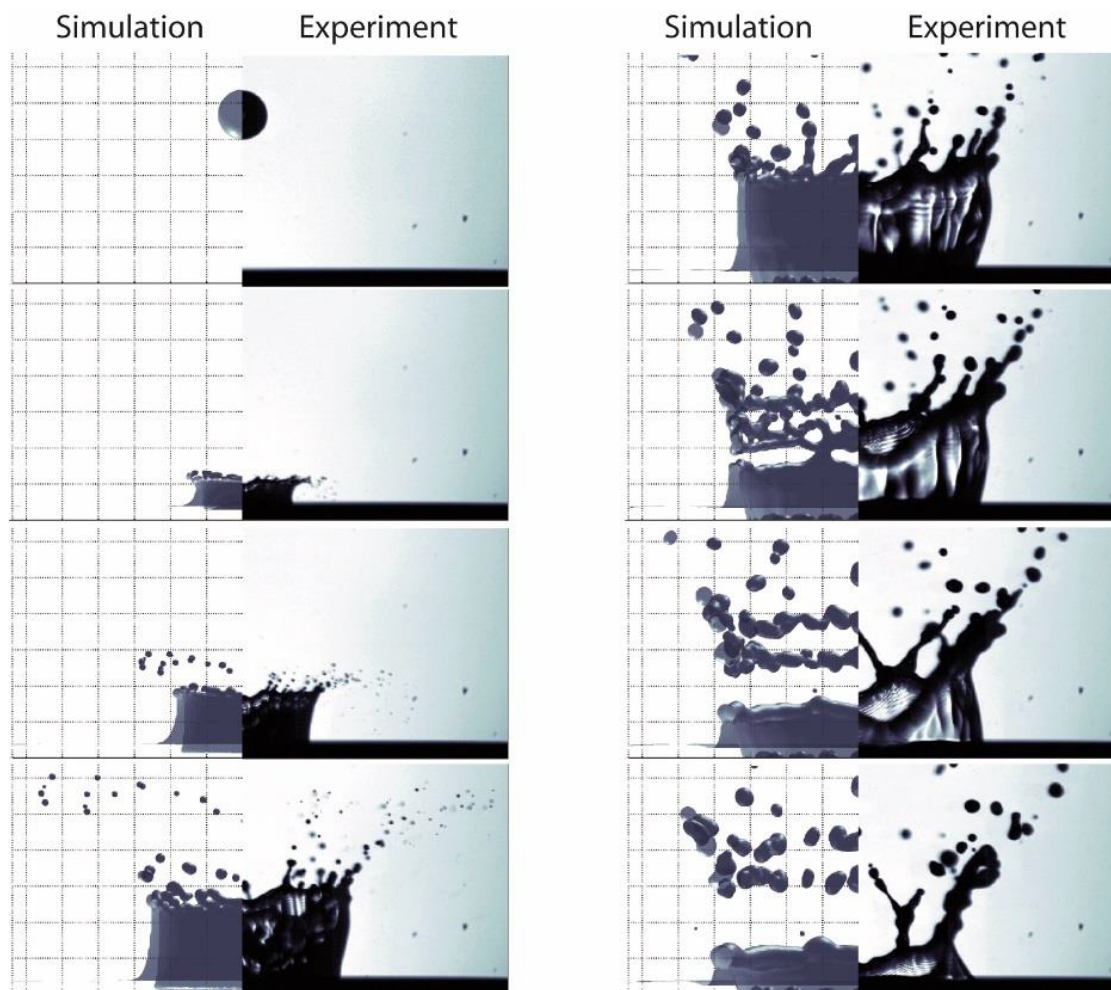


Slika 3.2: Grafički prikaz simulacije okomitog prskanja, [47]

Uz uvjet prskanja prema omjeru Weberovog broja  $We/We_c > 1$  uz kritičnu vrijednost  $We_c$  danu izrazom:

$$We_c = Oh^{1/3} (10 + 55\delta^{1/2})^2, \quad (3.7)$$

gdje su  $Oh$  Ohnesorgeov broj, a  $\delta = h_f/d$  omjer debljine filma i promjera kapljice. Ako je vrijednost omjere Weberovih brojeva manja od 1 događa se proces taloženja kapljice na film. Slika 3.3 prikazuje usporedbu eksperimenta i proračuna korištenjem WIFO modela.



Slika 3.3: Usporedba simulacije korištenjem WIFO modela i eksperimenta za prskanje jedne kapljice, [47]

### 3.3 Model isparavanja

Kapljice su u dodiru s dimnim plinovima čije su temperature veće od temperature isparavanja vode te dolazi do toplinskog toka. Dimni plinovi se hlade, a kapljice zagrijavaju. Zato je potrebno uzeti u obzir i isparavanje kapljica. Prijenos topline se odvija analogno prijenosu mase uz pretpostavke: sferična simetrija, kvazi-stacionaran filmski sloj oko kapljice, uniformna raspodjela temperatura unutar kapljica, uniformna fizikalna svojstva okolnog fluida te termalna ravnoteža kapljevine i pare na površini kapljice.

U ovom radu je korišten više-komponentni *multi-component* podmodel spreja [30].

#### 3.3.1 Više-komponentni model isparavanja

Prijenos mase je uzet u obzir odvojeno za svaku komponentu te se sumiranjem vrijednosti komponenti dobiva ukupna prijenos mase. Pretpostavlja se homogena distribucija komponenti u kapljici prema slici 3.4.

Brzina prijenosa isparene mase komponente  $i$  glasi:

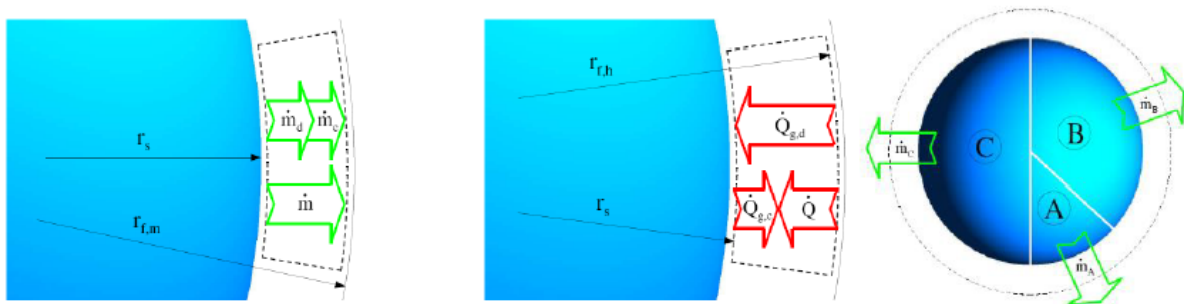
$$\dot{m}_i = \pi \bar{\rho}_g \bar{D}_{g,i} d Sh_i^* \ln(B_{Y,i}), \quad (3.8)$$

gdje su  $\bar{\rho}_g$  srednja gustoća plina u okolnom filmu kapljice,  $\bar{D}_{g,i}$  srednji binarni difuzijski koeficijent  $i$ -te komponente,  $d$  promjer kapljice,  $Sh_i^*$  modificirani Sherwoodov broj te  $B_{Y,i}$  Spaldingov broj prijenosa mase.

Prijenos topline se izražava globalnim mehanizmom:

$$\dot{Q}_S = \dot{m} \left( \frac{\bar{c}_p(T_\infty - T_S)}{B_T} - \bar{L}(T_S) \right), \quad (3.9)$$

gdje su  $\bar{c}_p$  srednji toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku,  $T_\infty$  temperatura fluida,  $T_S$  temperatura na površini kapljice,  $\bar{L}$  srednja latentna toplota isparavanja te  $B_T$  broj prijenosa topline.



Slika 3.4: Model isparavanja, [30]

## 4 APSORPCIJA NA JEDNOJ KAPLJICI

Za potrebe proračuna apsorpcije sumporovog dioksida na jednoj kapljici je korišten programski paket za matrični račun MATLAB. Transportna svojstva kao što su dinamička viskoznost  $\mu_g$  i  $\mu_l$ , gustoća  $\rho_g$  i  $\rho_l$ , površinska napetost  $\sigma$  te koeficijenti difuzivnosti  $D_{SO_2}$  u vodi i zraku za zadani tlak i temperaturu su se uzimali iz dodatne biblioteke CoolProp.

Kaji [48] je 1985. godine izvršio eksperiment za tri različite koncentracije sumporovog dioksida na destiliranoj vodi te se prema njegovim podacima validirao model.

### 4.1 Implementacija u MATLAB-u

Proračun započinje zadavanjem parametara temperature  $T$  i tlaka  $p$  koji su potrebni za određivanje daljnjih svojstva. Zadaje se početna koncentracija sumporovog dioksida u plinu  $c_{SO_2}$  te se računa parcijalni tlak. Zatim se prema slici 4.1 prikazuje ovisnost dinamičke viskoznosti  $\mu_l$ ,  $\mu_g$  i gustoće  $\rho_l$ ,  $\rho_g$  kapljevine i zraka o temperaturi i tlaku koristeći CoolProp biblioteku. Također dodajemo molarne mase vode  $M_{H_2O}$ , zraka  $M_{air}$  i sumporovog dioksida  $M_{SO_2}$ , opću plinsku konstantu  $R = 8,314 \text{ J/molK}$  te površinsku napetost kapljice  $\sigma$ .

```
visc_air = CoolProp.PropsSI('viscosity', 'P', 101325, 'T', T, 'Air');
rho_g = CoolProp.PropsSI('D', 'P', p, 'T', T, 'Air');
visc_l = CoolProp.PropsSI('viscosity', 'P', 101325, 'T', T, 'Water');
rho_l = CoolProp.PropsSI('D', 'P', p, 'T', T, 'Water');
```

Slika 4.1: Primjer korištenja biblioteke *CoolProp*

Slijedi zadavanje svojstava kapljice kao što su promjer  $d$ , volumen  $V$ , površina  $A_{drop}$ , poprečni presjek  $A_{cross}$ , masa  $m$  i terminalna brzina  $u_{ter} = \left( \frac{2m \cdot g}{\rho_g \cdot A_{cross}} \right)^{1/2}$  koja predstavlja brzinu pada kapljice u stacionarnom plinu  $v = 0$ , gdje je ubrzanje sile teže na površini Zemlje  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

Tijek proračuna kontroliramo ukupnim vremenom simulacije  $t_{uk}$  i vremenskim korakom  $dt$  uz ukupni broj koraka  $n_{dt} = t_{uk}/dt$ .

Henryjevu konstantu topljivosti  $H_{SO_2}$  u ovisnosti o temperaturi definiramo prema izrazu 2.30. Binarni koeficijent difuzivnosti sumporovog dioksida u vodi  $D_{SO_2,l}$  računamo prema izrazu 2.53, a binarni koeficijent difuzivnosti sumporovog dioksida u zraku  $D_{SO_2,g}$  prema izrazu 2.52.

Definiramo Reynoldsove bezdimenzijske brojeve za plinovitu i kapljevitu fazu:

$$Re_g = \frac{(u_{ter} - v) \cdot d \cdot \rho_g}{\mu_g}, \quad (4.1)$$

$$Re_l = \frac{(u_{ter} - v) \cdot d \cdot \rho_l}{\mu_l}, \quad (4.2)$$

gdje su  $Re_g$  Reynoldsova značajka za plinovitu fazu (zrak), a  $Re_l$  Reynoldsova značajka za kapljevitu fazu (voda).

Ukupni koeficijent prijenosa mase  $K_{tot}$  je modeliran idejom otpora prijenosu u 2 sloja filma između faza, s kapljevite  $k_l$  i plinovite strane  $k_g$ , prema Whitmanovoj teoriji [15] i izrazu 2.47:

$$\frac{1}{K_{tot}} = \frac{1}{k_g} + \frac{H_{SO_2}}{E_{SO_2} \cdot k_l}, \quad (4.3)$$

gdje je  $E_{\text{SO}_2} = 10$  konstanta, a  $H_{\text{SO}_2}$  Henryjeva konstanta topljivosti. Otpor plinovite strane izražavamo preko koeficijenta prijenosa mase plinovite faze prema Ranz-Marshallvoj [16] jednadžbi 2.50.

Veći je otpor kapljevite faze (u ovom slučaju dva do četiri puta, ovisno o modelu i svojstvima) te nam ta strana diktira uvjete. Za slučaj dugog kontakta koeficijent kapljevite faze izražavamo prema teoriji filma po jednadžbi 2.54. Za slučaj kratkog kontakta koeficijent izražavamo po penetracijskoj teoriji 2.55:

$$k_{l,\text{penetration}} = 2\sqrt{\frac{D_{\text{SO}_2,l}}{t \cdot \pi}}, \quad (4.4)$$

gdje je vrijeme kontakta uzeto  $t = 0.1$  s, dok za slučaj Hoh modela koeficijent prema jednadžbi 2.71 glasi:

$$k_{l,\text{hoh}} = 1,67\sqrt{\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^3 \cdot D_{\text{SO}_2,l}}{\alpha \cdot \rho_l^2 \cdot d^3 \cdot \sigma}} \cdot Re_l^{3/4}, \quad (4.5)$$

s bezdimenzijskim parametrom  $\alpha$ .

Također trebamo izračunati i ravnotežne konstante raspadanja iz sustava reakcija 2.31 do 2.35. Nakon otapanja sumporovog dioksida iz plina u vodenu kapljicu, druga reakcija predstavlja prvo raspadanje na bisulfit a temperaturna ovisnost  $K_1$  je dana prema izrazu 2.37.

Bisulfit se dalje raspada na sulfit, no reakcija je znatno sporija te je ovdje zbog jednostavnosti zanemarena. Iniciramo varijable početne koncentracije sumporovog dioksida i totalnog sumpora u kapljici kao nula.

For-petlja je prikazana na slici 4.2. Za svaki vremenski korak izračun počinje s molarnim protokom između granice kapljice i plina prema izrazu 2.48:

$$\text{protok} = K_{\text{SO}_2,\text{tot}} (p_{\text{SO}_2'} - H_{\text{SO}_2} [\text{SO}_{2(\text{aq})}]) \quad [\text{mol/s m}^2], \quad (4.6)$$

gdje su  $p_{\text{SO}_2'} = p \cdot c_{\text{SO}_2}$  parcijalni tlak,  $c_{\text{SO}_2}$  početna (trajna) koncentracija ugljikovog dioksida u plinu, a  $[\text{SO}_{2(\text{aq})}]$  je trenutna koncentracija ugljikovog dioksida u kapljici. Količinu prenesenih molekula u vremenu  $\text{SO}_2$  preko granice u jednom vremenskom koraku dobivamo produktom protoka i površine kapljice:  $\text{mol}_{\text{drop}}$ , dok se količina molekula koje su ušle u vremenskom koraku u kapljicu izražava preko nove koncentracije  $new_{\text{conc}}$ . Globalnom varijablom  $TS$  izražavamo akumulaciju količine totalnog sumpora u kapljici po jedinici mase tj. koncentraciju.

Kako sumporov dioksid disocira na bisulfit, a druga disocijacija na sulfit je zbog svoje brzine zanemarena, totalni sumpor se sastoji od otopljenog sumporovog dioksida i bisulfitu prema:

$$TS = [\text{SO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HSO}_3^-]. \quad (4.7)$$

Iz jednadžbe ravnotežnog koeficijenta 2.36 izražavamo  $[\text{HSO}_3^-]$ :

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_1 \cdot [\text{SO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (4.8)$$

a iz reakcije elektroneutralnosti 2.40 za pojednostavljeni sustav vidimo kako su uravnoteženi bisulfitni i hidroksidni ioni:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]. \quad (4.9)$$

Uvrštavanjem izraženog  $[\text{SO}_{2(\text{aq})}]$  iz jednadžbe 4.7 i  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  iz jednadžbe 4.9 u 4.8 dobivamo kvadratnu jednadžbu oblika:

$$[\text{HSO}_3^-]^2 + K_1 [\text{HSO}_3^-] - K_1 TS = 0. \quad (4.10)$$

Rješavanjem jednadžbe se prikazuju pojedine koncentraciju iona u vremenskom koraku i zapisuju u pogodnom obliku za ispis.

```
for i = 1:n_dt

    protok = ( k_so2_tot * ( p * c_so2 - H_so2 * SO2_aq * rho_l ) );
    mol_drop = protok * A_drop;
    new_conc = mol_drop * dt;
    TS = new_conc / m_drop + TS;

    new_conc_out(i+1) = new_conc;
    TS_out(i+1) = TS;
    mol_dot_out(i+1) = mol_drop;
    ptotok_out(i+1) = protok;

    sol_hso3_minus = ( -KI + sqrt( KI^2 + (4*TS*KI) ) ) / 2;
    sol_so2_aq = TS - sol_hso3_minus;
    sol_h3o_plus = sol_hso3_minus;
    SO2_aq = sol_so2_aq;

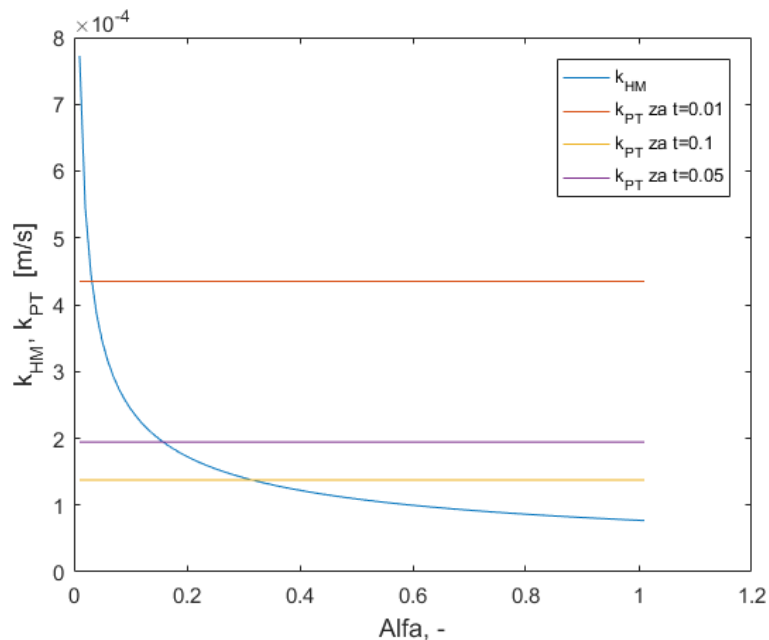
    so2_aq_comp_out(i+1) = sol_so2_aq;
    hso3_minus_comp_out(i+1) = sol_hso3_minus;
    h3o_plus_comp_out(i+1) = sol_h3o_plus;

end;
```

Slika 4.2: For-petlja u MATLAB-u

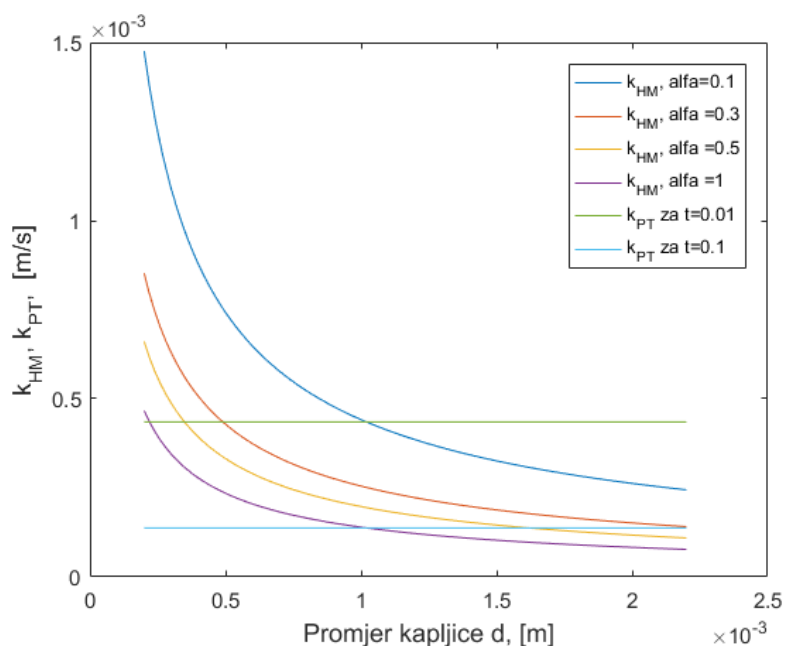
## 4.2 Parametarska analiza modela

Ponašanje modela je ispitano prema eksperimentu [48] za promjer  $d=2,2$  mm i terminalne brzine padanja kapljica  $u_{\text{ter}}=4,88$  m/s. Na slici 4.3 je prikazano ponašanje Hohovog modela  $k_{\text{HM}}$  s obzirom na parametar  $\alpha$  i usporedba s penetracijskom teorijom  $k_{\text{PT}}$ .



Slika 4.3: Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze

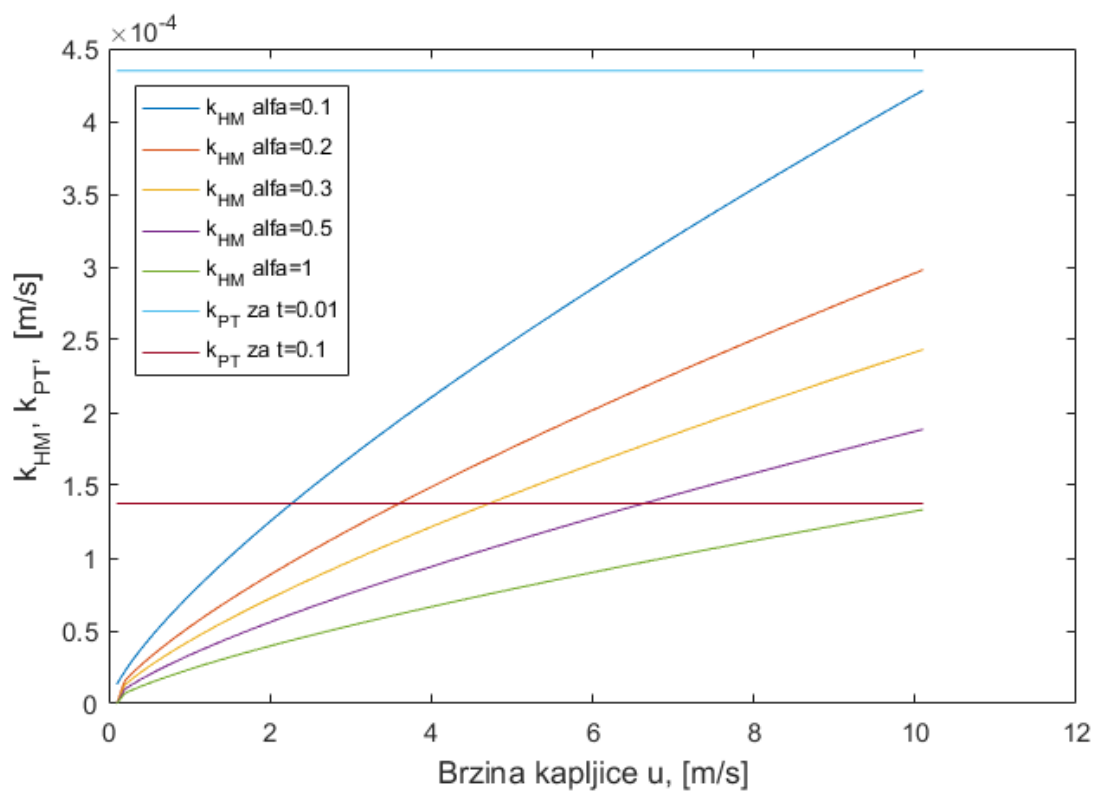
Na slici 4.4 je prikazana ovisnost modela koeficijenta prijenosa mase kapljevite faze o promjeru kapljice. Prikazana je usporedba s penetracijskom teorijom za različite vrijednosti parametra  $t$  i  $\alpha$ . Za veće brzine model daje veće koeficijente.



Slika 4.4: Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase u odnosu na promjer kapljice



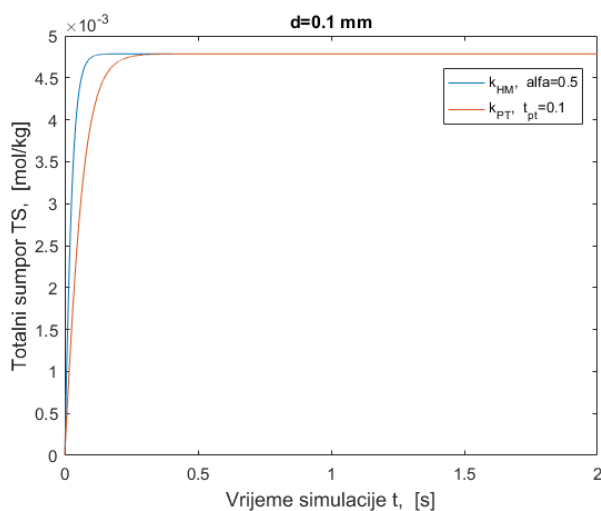
Na slici 4.5 je prikazana ovisnost modela o brzini pada kapljice.



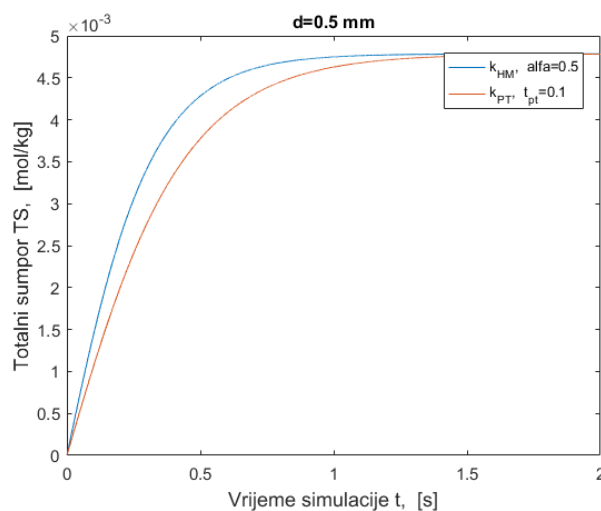
Slika 4.5: Prikaz ponašanja koeficijenta prijenosa mase u odnosu na brzinu kapljice

### 4.3 Dinamika apsorpcije na jednoj kapljici

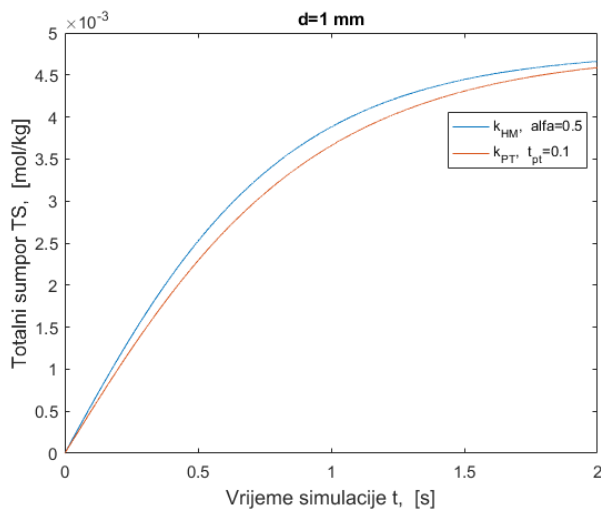
Na slici 4.6 je prikazana dinamika apsorpcije za različite promjere kapljica za terminalnu brzinu. Za slučaj manjih kapljica Hohova teorija je brža, ali za veću kapljicu promjera  $d=2$  mm apsorpcija se odvija brže po penetracijskoj teoriji s parametrom vremena kontakta  $t=0,1$  s. Parametar  $\alpha=0,5$  je odabran prema preporuci iz literature [27] za turbulentno strujanje.



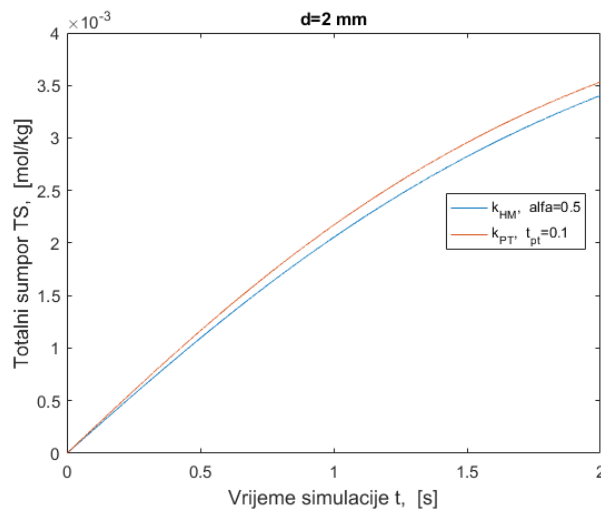
(a)  $d=0,1$  mm



(b)  $d=0,5$  mm



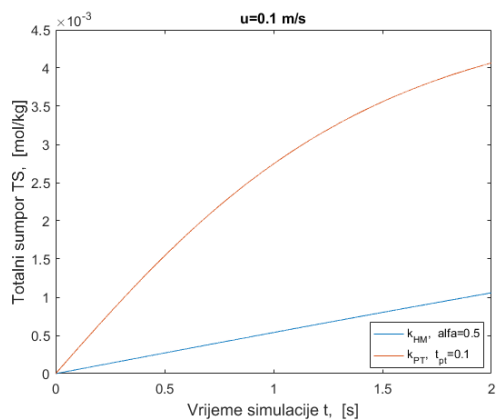
(c)  $d=1$  mm



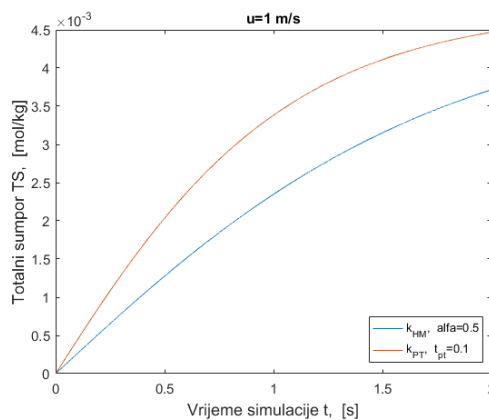
(d)  $d=2$  mm

Slika 4.6: Dinamika apsorpcije  $\text{SO}_2$  za različite promjere kapljica

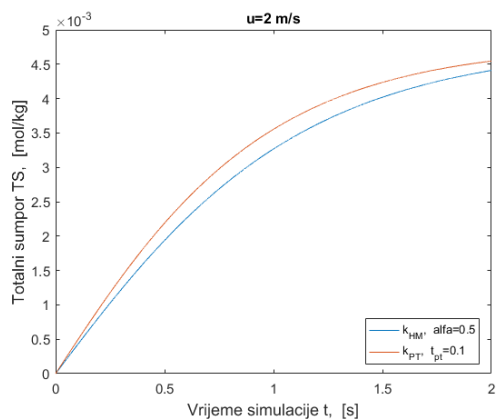
Na slici 4.7 je prikazana dinamika apsorpcije za različite brzine kapljica veličine  $d=1$  mm. Vidimo kako je za  $u=2$  m/s penetracijska teorija brža, a za  $u=5$  m/s Hohov model.



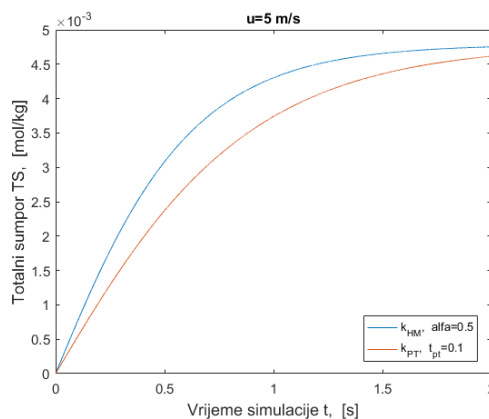
(a)  $u=0,1$  m/s



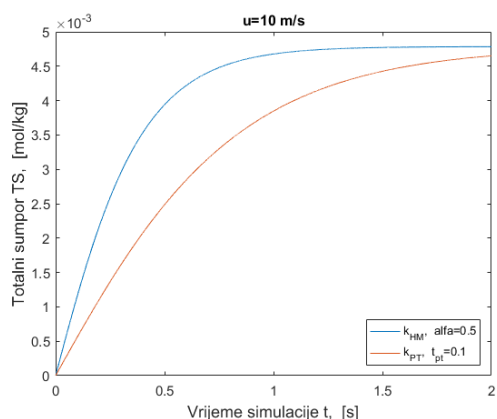
(b)  $u=1$  m/s



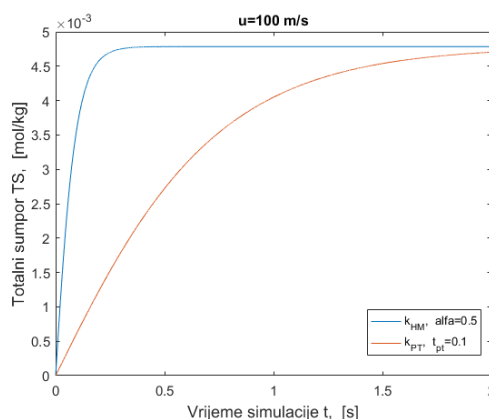
(c)  $u=2$  m/s



(d)  $u=5$  m/s



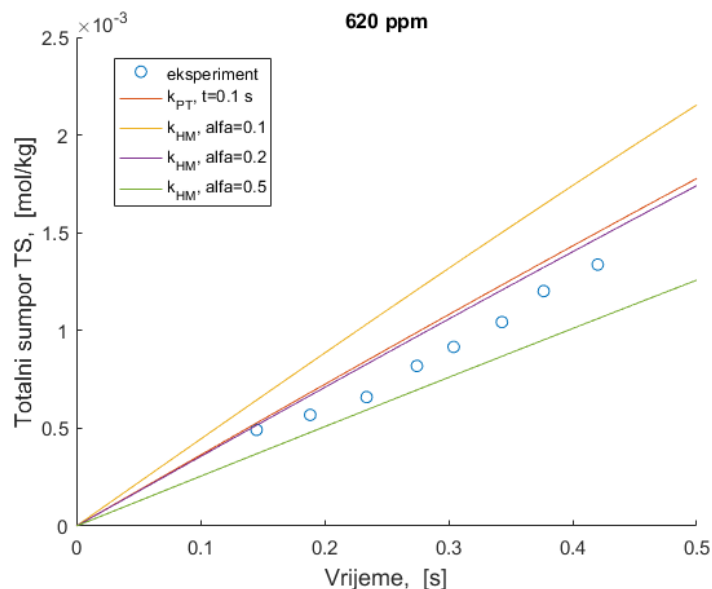
(e)  $u=10$  m/s



(f)  $u=100$  m/s

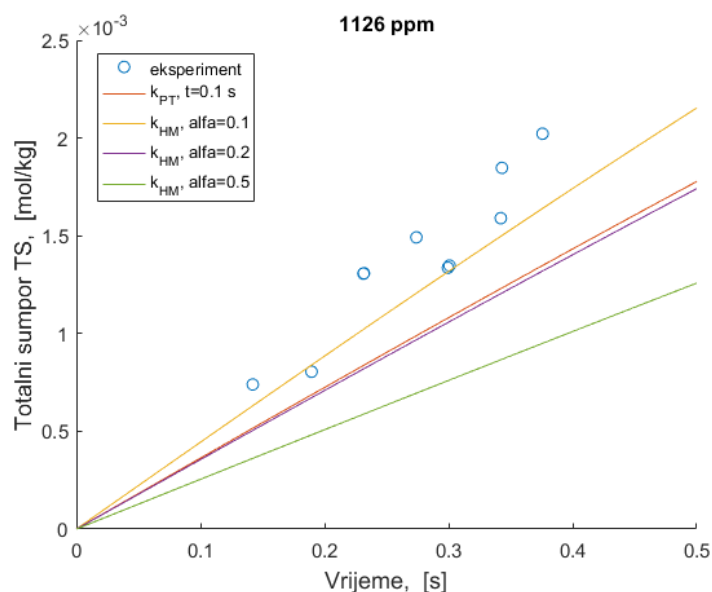
Slika 4.7: *Dinamika apsorpcije SO<sub>2</sub> za različite brzine kapljica*

Prikazana je usporedba Hohovog modela i penetracijske teorije s eksperimentalnim podacima iz [48] za destiliranu vodu. Promjer kapljice je  $d=2,2$  mm, a brzina kapljice je terminalna brzina  $u_{\text{ter}}=4,88$  m/s. Na slici 4.8 je slučaj  $c_{\text{SO}_2}=620$  ppm koncentracije  $\text{SO}_2$  u plinu. Ova koncentracija je najbliža koncentraciji eksperimenta [5] od  $c_{\text{SO}_2}=500$  ppm za koje su dalje rađeni proračuni na spreju kapljica. Vidljivo je dobro poklapanje s eksperimentalnim podacima za parametar  $\alpha$  između 0,2 i 0,5.



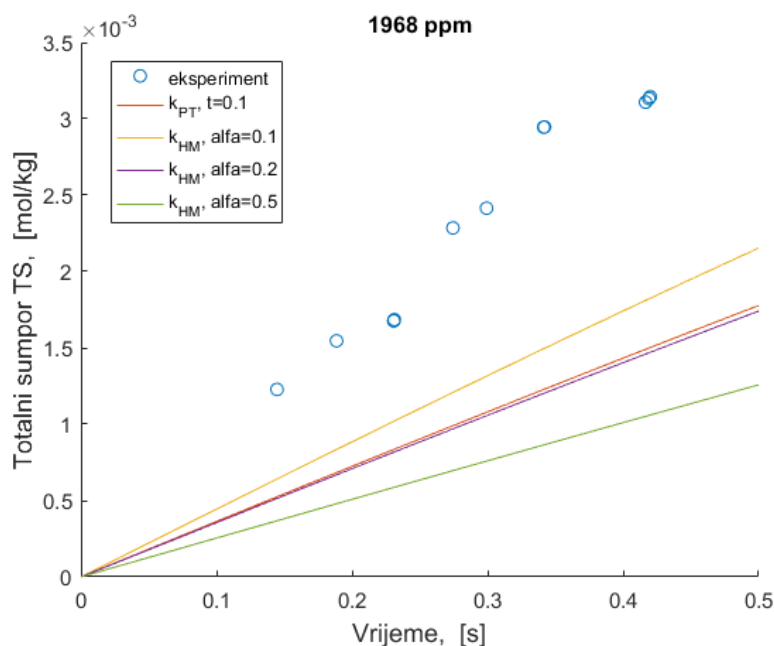
Slika 4.8: Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 620 ppm  $\text{SO}_2$  u plinu za eksperiment Kaji

Na slici 4.9 je prikazan slučaj veće koncentracije  $c_{\text{SO}_2}=1126$  ppm u plinu. Većoj koncentraciji više odgovara manji parametar  $\alpha=0,1$ . Tako se smanjivanjem  $\alpha$  povećava razina obnavljanja površine kapljice jer se veći vrtlozi mogu više približiti granici kapljice. Proces zamjene kapljevine, u kojoj je otopljen  $\text{SO}_2$ , svježom kapljevinom se odvija brže.



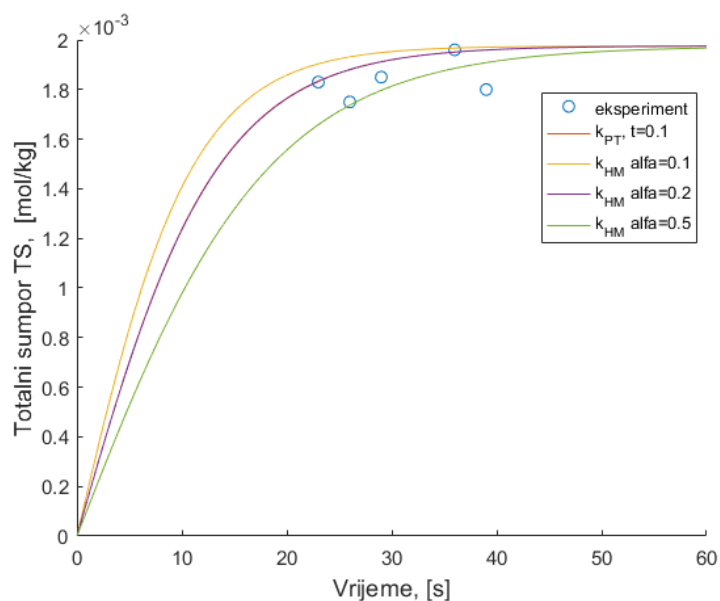
Slika 4.9: Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 1126 ppm  $\text{SO}_2$

Na slici 4.10 je prikazan slučaj koncentracije  $c_{\text{SO}_2}=1968$  ppm u plinu. Ovdje oba modela  $k_l$  ne uspijevaju dobro opisati eksperimentalne podatke. Najbolje bi odgovarao slučaj najmanjeg parametra  $\alpha$ .



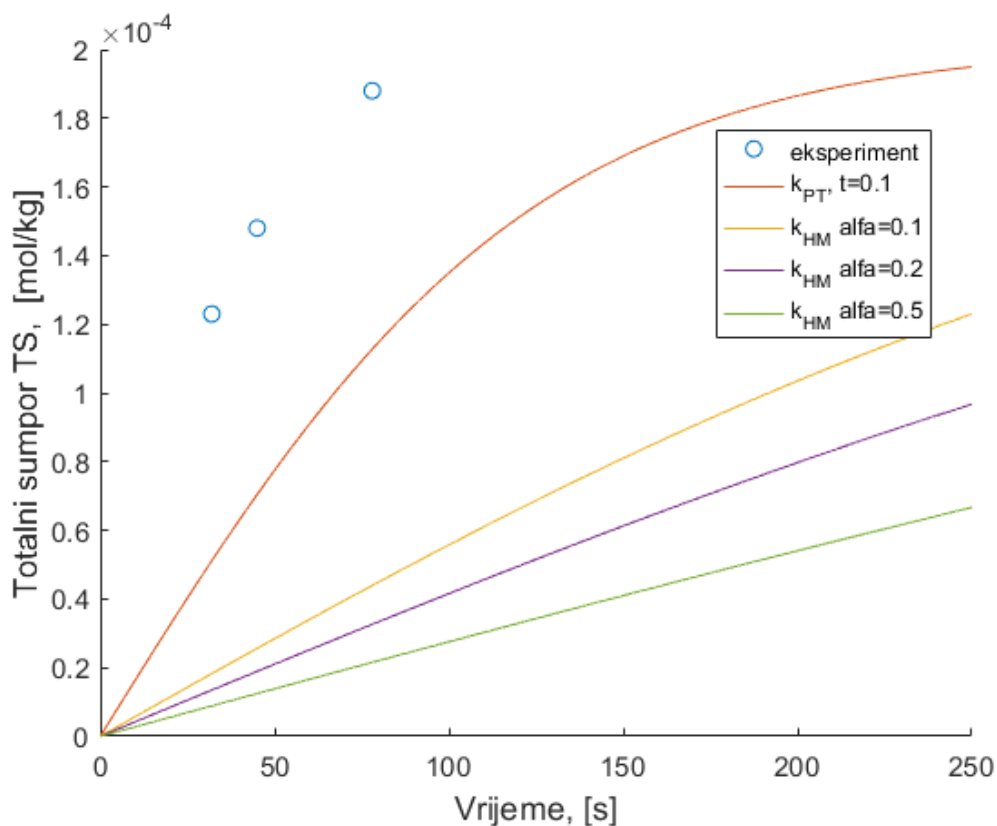
Slika 4.10: Dinamika apsorpcije u kapljici, koncentracije 1968 ppm SO<sub>2</sub>

Prikazan je primjer usporedbe za drugi slučaj i eksperimentalne podatke [49]. Promjer kapljice je  $d=5,76$  mm, brzina  $u=7,8$  m/s, ali je slučaj značajno manje koncentracije  $c_{\text{SO}_2}=97$  ppm na slici 4.11 te  $c_{\text{SO}_2}=1,035$  ppm na slici 4.12. Dinamika apsorpcije je zato značajno sporija. Model penetracijske teorije i Hohovog modela za  $\alpha=0,2$  se preklapaju.



Slika 4.11: Prikaz dinamike apsorpcije za slučaj  $c_{\text{SO}_2}=97$  ppm

Značajno manju koncentraciju sumporovog dioksida u plinu  $c_{\text{SO}_2}=1,035$  bolje opisuje penetra-  
cijska teorija. No ova vrijednost je oko 500 puta niža od korištene vrijednosti u provjeri za sprej  
kapljica prema eksperimentu [48].



Slika 4.12: Prikaz dinamike apsorpcije za slučaj  $c_{\text{SO}_2}=1,035$  ppm

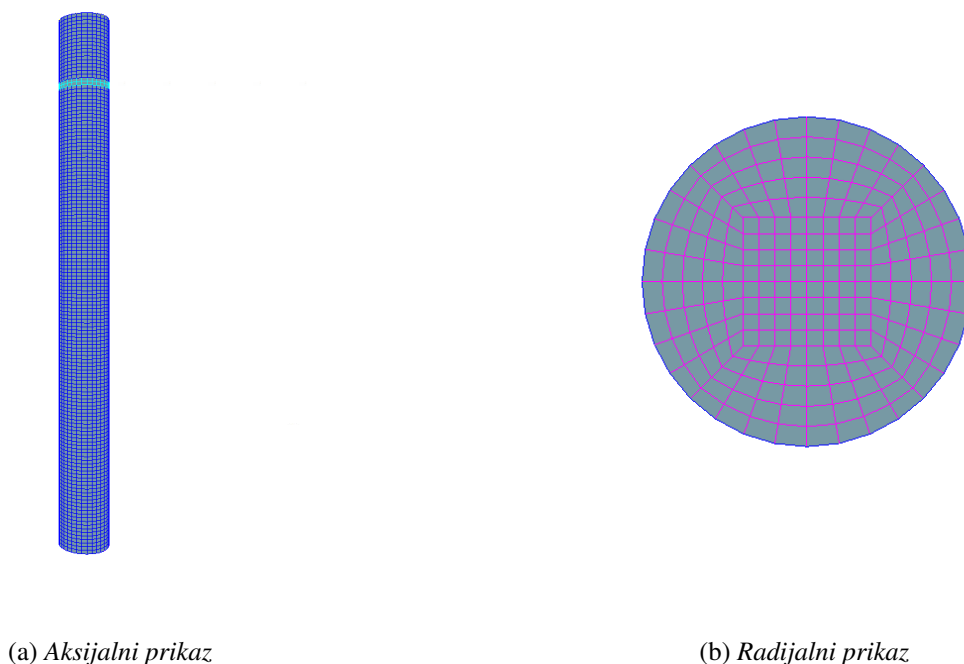
Isprobani modeli su pokazali relativno dobro opisivanje eksperimenta, ali nisu odlično opisali sve točke. Iznimka je slučaj veoma niske koncentracije sumporovog dioksida gdje je razlika značajna. Također, jedna kapljica nije totalno reprezentativna u odnosu na sprej kapljica.

## 5 APSORPCIJA U SPREJ KAPLJEVINE

Korištenjem programskog paketa *AVL FIRE*<sup>TM</sup> simulira se proces odsumporavanja dimnih plinova u sprej vodenih kapljica. Aktiviraju se moduli transporta kemijskih vrsta i spreja. Implementacija modela se odvija preko korištenja dodatnih rutina modula apsorpcije, te je moguće definirati dodatne funkcije unutar njih, kao što su načini računanja svojstava, parametara te dodavanja novih modela.

### 5.1 Postavke simulacije

Veličina proračunske mreže je odabrana po uzoru na rad Bešenić i suradnika [23]. Broj kontrolnih volumena u mreži je 33600, a svi su oblika heksaedra. Na slici 5.1 pri vrhu *scrubbera* je zelenom bojom označeni presjek ćelija na kojem se ispisuje izlazna koncentracija sumporovog dioksida  $SO_2$  u dimnim plinovima. Dimenzije *scrubbera* su uzete iz eksperimenta [5] gdje je visina reakcijskog dijela 1,88 m, a promjer 0,18 m.



Slika 5.1: Prikaz proračunske mreže

Tablica 5.1 prikazuje numeričke postavke. Prva sekunda proračuna se koristi za iniciranje protoka dimnih plinova, a ubrizgavanje vode počinje u trenutku  $t = 1s$ . Proračun je tranzijentan, a kvazi-stacionirano stanje se postiže do trenutka  $t = 15s$ .

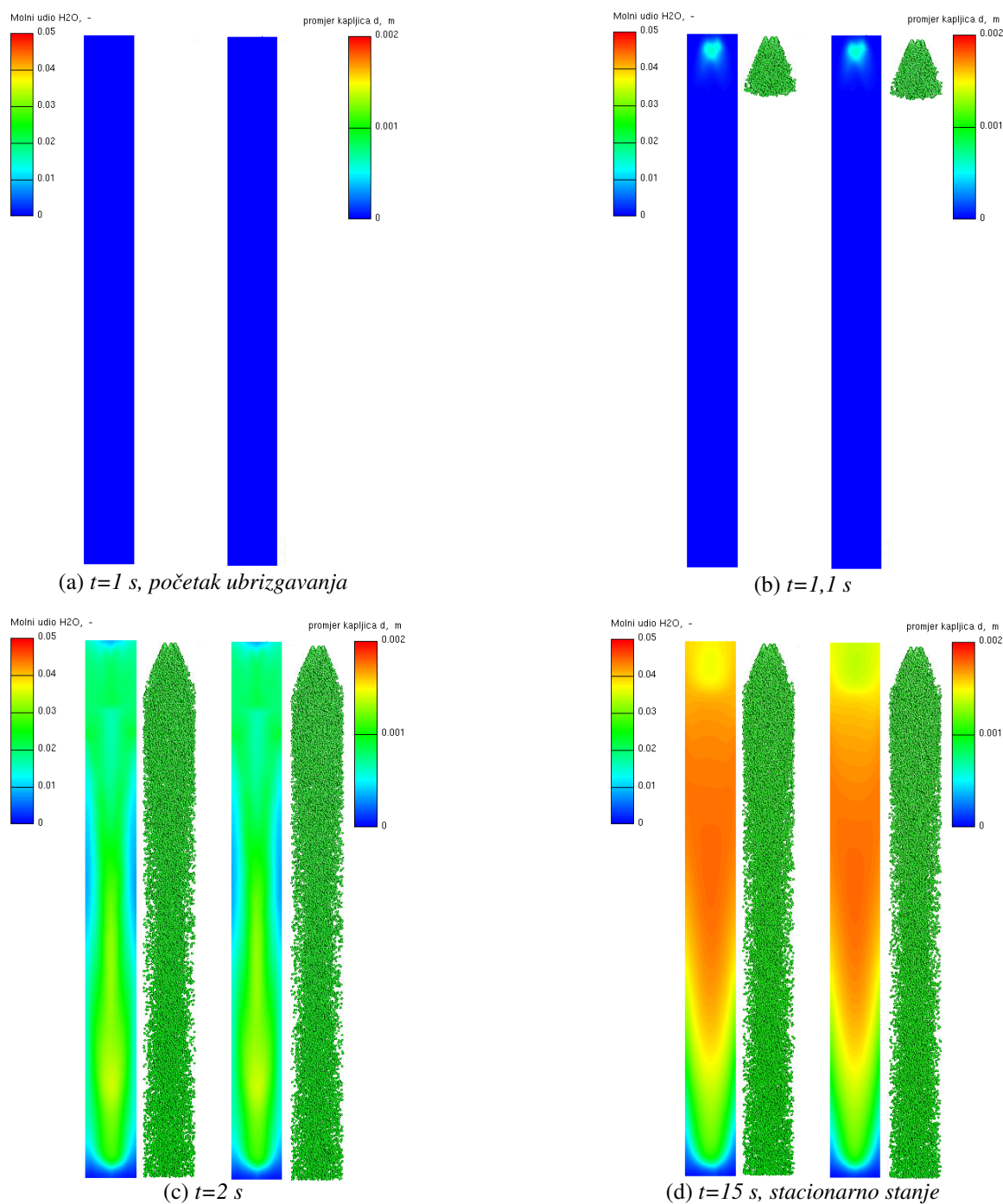
Numeričke postavke	
vremenski korak	0.0005 s, tranzijentna simulacija
Plinovita faza	
protok dimnih plinova	40 m <sup>3</sup> /h
Sprej kapljevite faze	
protok spreja kapljevine	0,1-0,4 m <sup>3</sup> /h
pozicija injektora	aksijalno, 20 mm ispod izlaza plina
broj sapnica	5, radijalno raspoređenih (20 mm radijus)
kut između sapnica	72°
promjer sapnice	2 mm
kut spreja	60°
razdioba veličine kapljice	iskrivljena ( <i>skewed</i> ) normalna distribucija [5]
Podmodeli spreja	
otpora kapljica	Schiller Naumann
interakcija sa stijenkom	Walljet 0
model isparavanja	multi-component
Rubni uvjeti	
ulaz	normalna brzina 0,437 m/s; 250°C 500 ppm SO <sub>2</sub> u zraku (N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 0,79/0,21)
izlaz	statički tlak 101325 Pa nulti gradijent temperature
stijenska	no slip, 250°C, nulti gradijent tlaka
Početni uvjeti	
brzina	uniformna 0,437 m/s
tlak	101325 Pa
temperatura	250°C
kemijske vrste	500 ppm SO <sub>2</sub> u zraku (N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 0,79/0,21)
Modul odsumporavanja	
kapljeviti medij	destilirana voda, morska voda
vrijeme kontakta	$t = 0,1$ s
alkalnost morske vode	0,0024 mol/kg

Tablica 5.1: Numeričke postavke simulacije



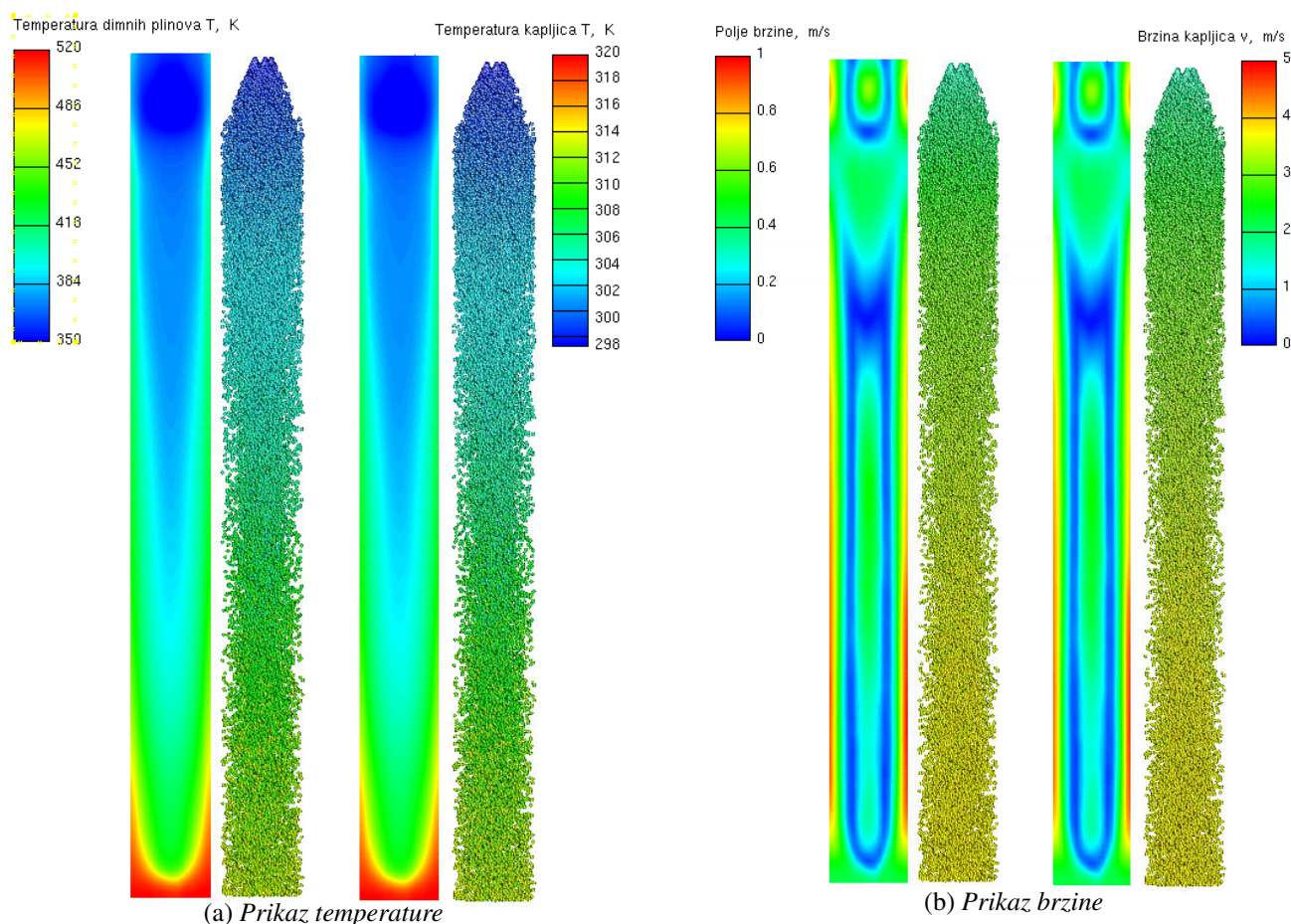
## 5.2 Rezultati

Ubrizgavanje kapljevite vode počinje u vremenskom trenutku  $t=1$  s kako je prikazano na slici 5.2 za Hohov model  $\alpha=0,5$  (lijevo) i penetracijsku teoriju (desno). Veličine kapljica je konstantna i promjera  $d=1$  mm. Parametar  $\alpha$  je odabran prema literaturi [29]. Simulacija je tranzijentna, te se stabilizira do 15. sekunde. Prikazan je molni udio vode na uzdužnom presjeku računске domene, te sprej za kapljevitu fazu. Kapljice isparavaju te s vremenom povećavaju molni udio vode u plinskoj fazi.



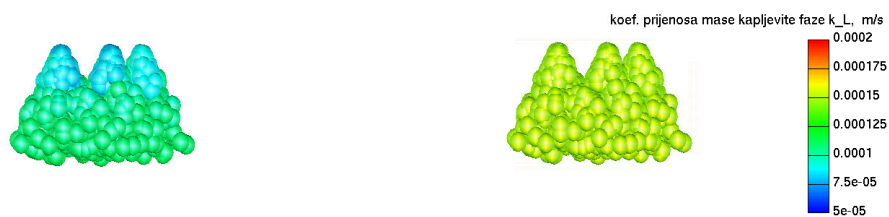
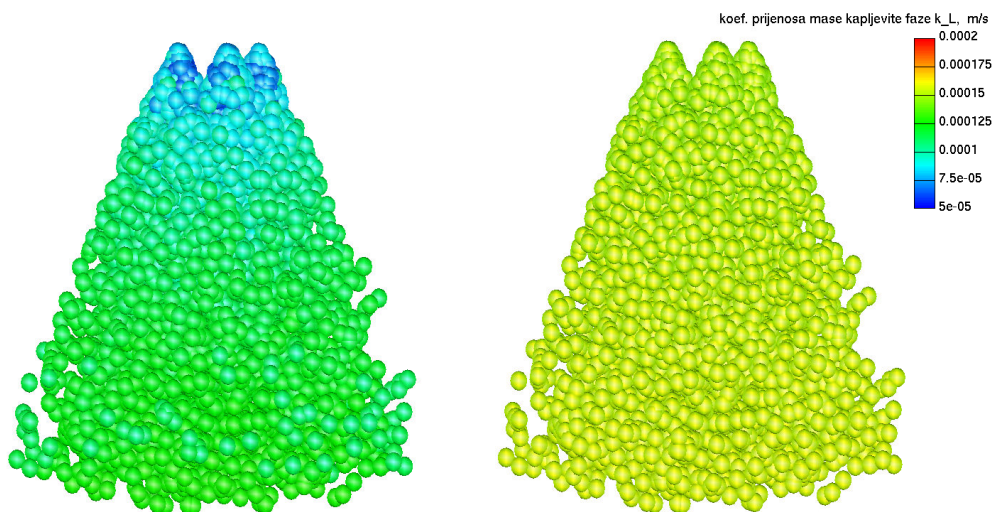
Slika 5.2: Tijek simulacije za kapljice  $d=1$  mm, protok  $q_v = 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ . Lijevo Hohov model  $\alpha=0,5$ , desno penetracijska teorija. Lijeva skala prikazuje molni udio vode, a desna promjer kapljica.

Polje brzine i temperature je prikazano na slici 5.3 za stacionirano stanje. Dimni plinovi se zbog kontakta s kapljicama ohlade s ulazne temperature  $250^{\circ}\text{C}$  za  $170^{\circ}\text{C}$ , a kapljice se zagriju za  $15^{\circ}\text{C}$ . Također je prikazano polje brzine gdje se vidi kako kapljice ubrzavaju do terminalne brzine.



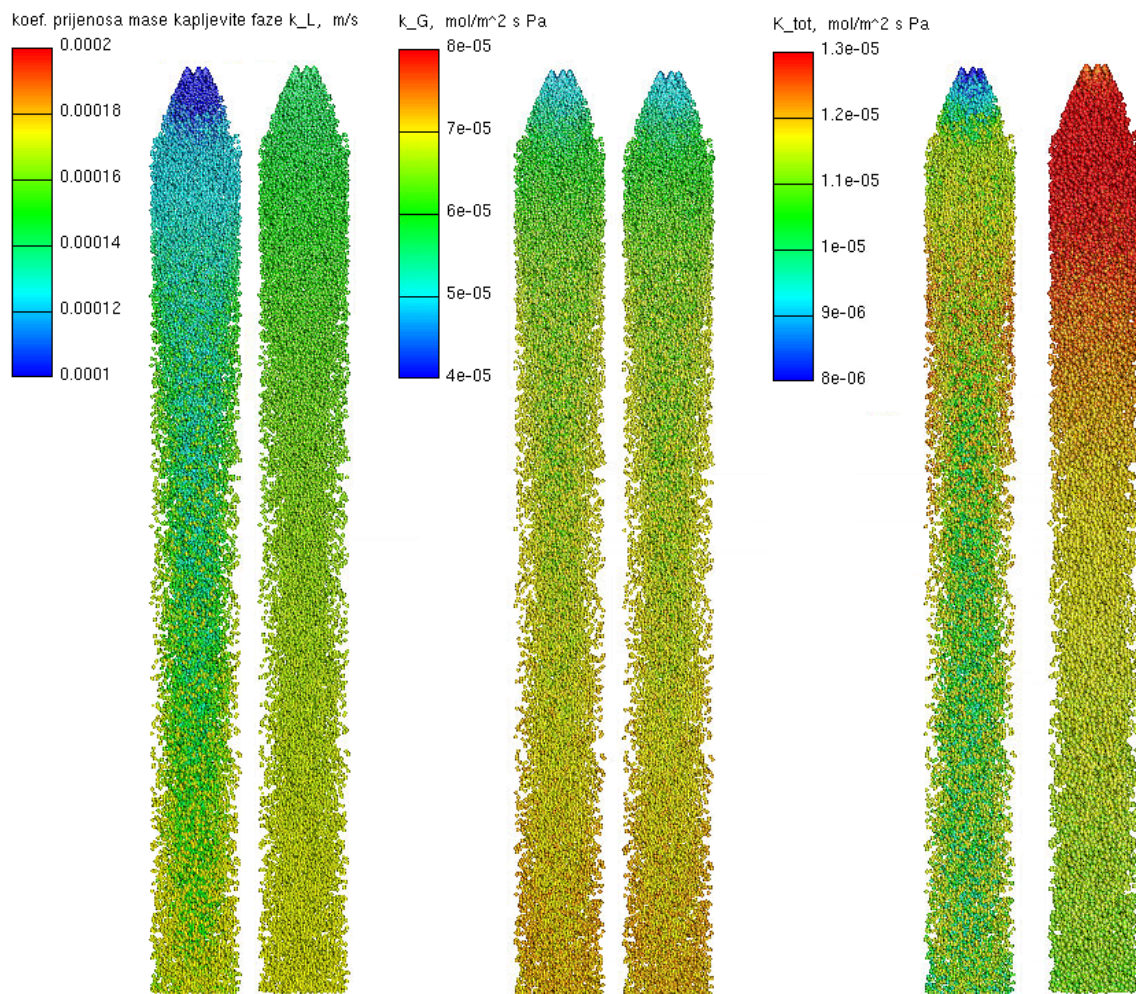
Slika 5.3: Polje temperature i brzine za Hohov model (lijevo) i penetracijsku teoriju (desno)

Na slici 5.4 je prikazana usporedba koeficijenta prijenosa mase kapljevine faze Hohovog modela (lijevo) i penetracijske teorije za isti slučaj konstantnih veličina kapljica. Penetracijska teorija ovisi samo o difuzivnosti i vremenu kontakta koje se zadaje kao konstanta, dok Hohov model ovisi i o Reynoldsovom broju kapljevine faze, promjeru, viskoznosti i gustoći kapljice te površinske napetosti. Zato je i uočena razlika u koeficijentima prijenosa mase.

(a)  $t=1,025$  s(b)  $t=1,1$  s

Slika 5.4: Polje temperature i brzine za  $d=1$  mm. Lijevo Hohov model  $\alpha=0,5$ , desno penetracijska teorija

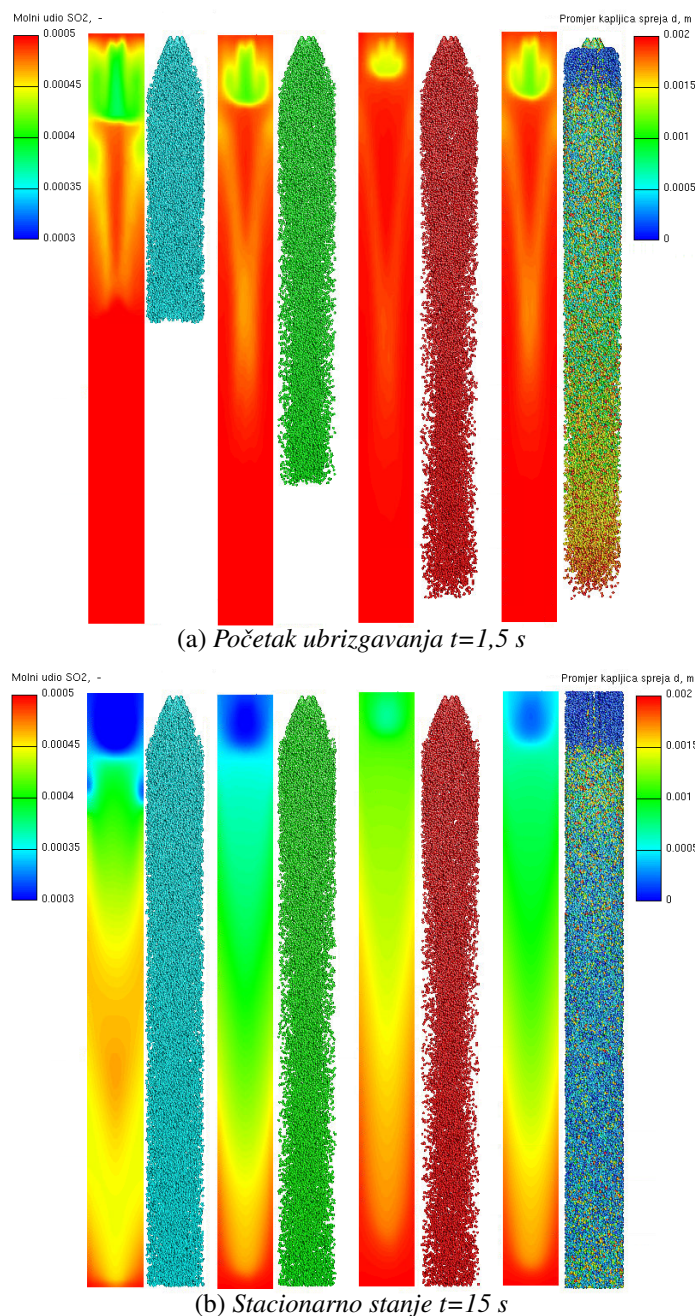
Na slici 5.5 su prikazane usporedbe koeficijenata prijenosa mase kapljevite faze  $k_l$ , plinovite faze  $k_g$  te ukupni koef. prijenosa mase  $K_{tot}$  u paru za Hohov model (lijevo) i penetracijsku teoriju (desno) za stacionirano stanje.



Slika 5.5: Usporedba redom:  $k_l$ ,  $k_g$  i  $K_{tot}$  koeficijenata prijenosa mase za Hohov model (lijevi član para) i penetracijsku teoriju (desni član).

### 5.2.1 Utjecaj promjera kapljica

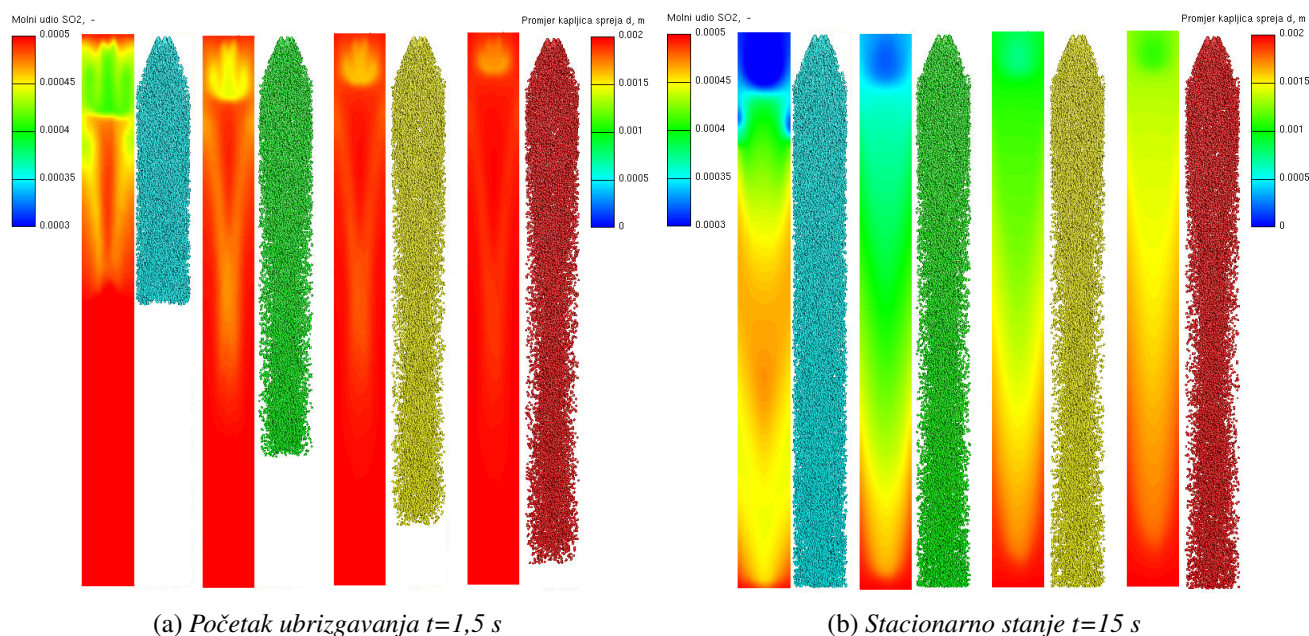
Istražen je utjecaj promjera kapljica spreja za konstantne promjere kapljica i normalne distribucije veličina kapljica na istom protoku. Prikazani su 3D rezultati molnog udjela  $\text{SO}_2$  na uzdužnom presjeku *scrubbera* za dimne plinove te rezultati za sprej gdje je prikazan promjer kapljica. Slučaj penetracijske teorije je prikazan na slici 5.6 za početak ubrizgavanja i stacionirano stanje. Manji promjer rezultira većim uklanjanjem  $\text{SO}_2$  iz dimnih plinova. Za distribuciju veličina promjera je uočeno kako kapljice malog promjera bivaju uhvaćene strujom plinske faze i odnesene van proračunske domene. Efikasnost uklanjanja je prikazana u tablici 5.2.



Slika 5.6: Prikaz utjecaja veličine kapljica na apsorpciju korištenjem **penetracijske teorije**. Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $d$  promjera kapljica. S lijeva na desno:  $d=0,5\text{mm}$ ;  $d=1\text{mm}$ ;  $d=2\text{mm}$ ;  $d$ -distribucija veličina. Protok vode  $q_v = 0,1\text{m}^3/\text{h}$ .

Distribucija veličina je uzeta iz eksperimentalnih podataka [5]. To je iskrivljena (eng. *skewed*) normalna raspodjela veličina kapljica koje ulaze kroz sapnicu injektora u proračunsku domenu. Uvedena je pretpostavka odrezane iskrivljene normalne distribucije za Hohov model kako bi se ograničila minimalna veličina kapljica jer nisu dani potpuni podaci u izvoru. Tako je umanjen efekt odnošenja malih kapljica dimnim plinovima van proračunske domene što je povećalo stabilnost. Srednje vrijednosti distribucije su ostale nepromijenjene.

Na slici 5.7 je prikazan utjecaj veličine kapljica na primjeru koeficijenta prijenosa mase za kapljevitu fazu prema Hohovom modelu. Prikazane su redom konstantne veličine kapljica  $d=0,5\text{mm}$ ;  $d=1\text{mm}$ ;  $d=1,5\text{mm}$ ;  $d=2\text{mm}$ . Veća efikasnost uklanjanja sumporovog dioksida  $\text{SO}_2$  se očituje za manji promjer kapljice s iznimkom za odnos kapljica veličina 0,5 mm i 1 mm za najmanji protok vode. Pretpostavka je da se manje kapljice više ohlade te im se po Henryjevom zakonu smanji apsorpcijski potencijal. Zbog veće količine vode taj se fenomen ne očituje na većim protocima te se ta pojava može dodatno istražiti.



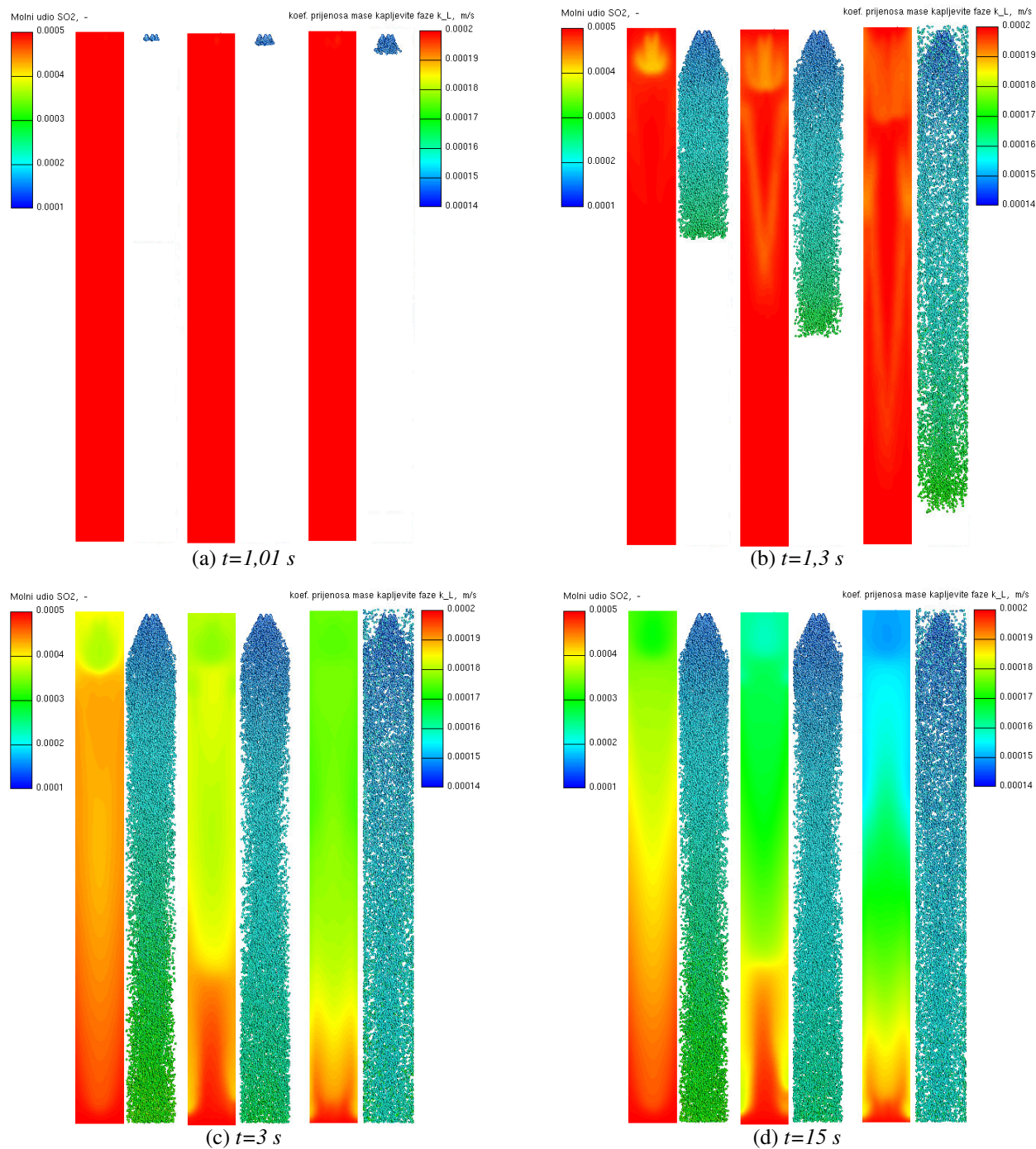
Slika 5.7: Prikaz **utjecaja veličine** kapljica na apsorpciju korištenjem **Hohovog modela**. Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $d$  promjera kapljica. S lijeva na desno:  $d=0,5\text{mm}$ ;  $d=1\text{mm}$ ;  $d=1,5\text{mm}$ ;  $d=2\text{mm}$ . Protok vode  $q_v = 0,1\text{m}^3/\text{h}$ .

Protok	Penetracijska teorija		Hohov model $\alpha=0a,5$	
	promjer kapljice	efikasnost [%]	promjer kapljice	efikasnost [%]
$q_v = 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$	$d=0,5 \text{ mm}$	27,6	$d=0,5 \text{ mm}$	27,2
	$d=1 \text{ mm}$	29,2	$d=1 \text{ mm}$	28,3
	$d=1,5 \text{ mm}$		$d=1,5 \text{ mm}$	18,7
	$d=2 \text{ mm}$	16	$d=2 \text{ mm}$	12,8
$q_v = 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$	$d=0,5 \text{ mm}$	74	$d=0,5 \text{ mm}$	76
	$d=1 \text{ mm}$	48,7	$d=1 \text{ mm}$	49,6
	$d=1,5 \text{ mm}$		$d=1,5 \text{ mm}$	33,2
	$d=2 \text{ mm}$	27,1	$d=2 \text{ mm}$	23,1
$q_v = 0,4 \text{ m}^3/\text{h}$	$d=0,5 \text{ mm}$	92,6	$d=0,5 \text{ mm}$	96
	$d=1 \text{ mm}$	61	$d=1 \text{ mm}$	68,7
	$d=1,5 \text{ mm}$		$d=1,5 \text{ mm}$	
	$d=2 \text{ mm}$	33,4	$d=2 \text{ mm}$	31,8

Tablica 5.2: Utjecaj promjera kapljica na efikasnost uklanjanja  $\text{SO}_2$  iz dimnih plinova

## 5.2.2 Utjecaj protoka vode

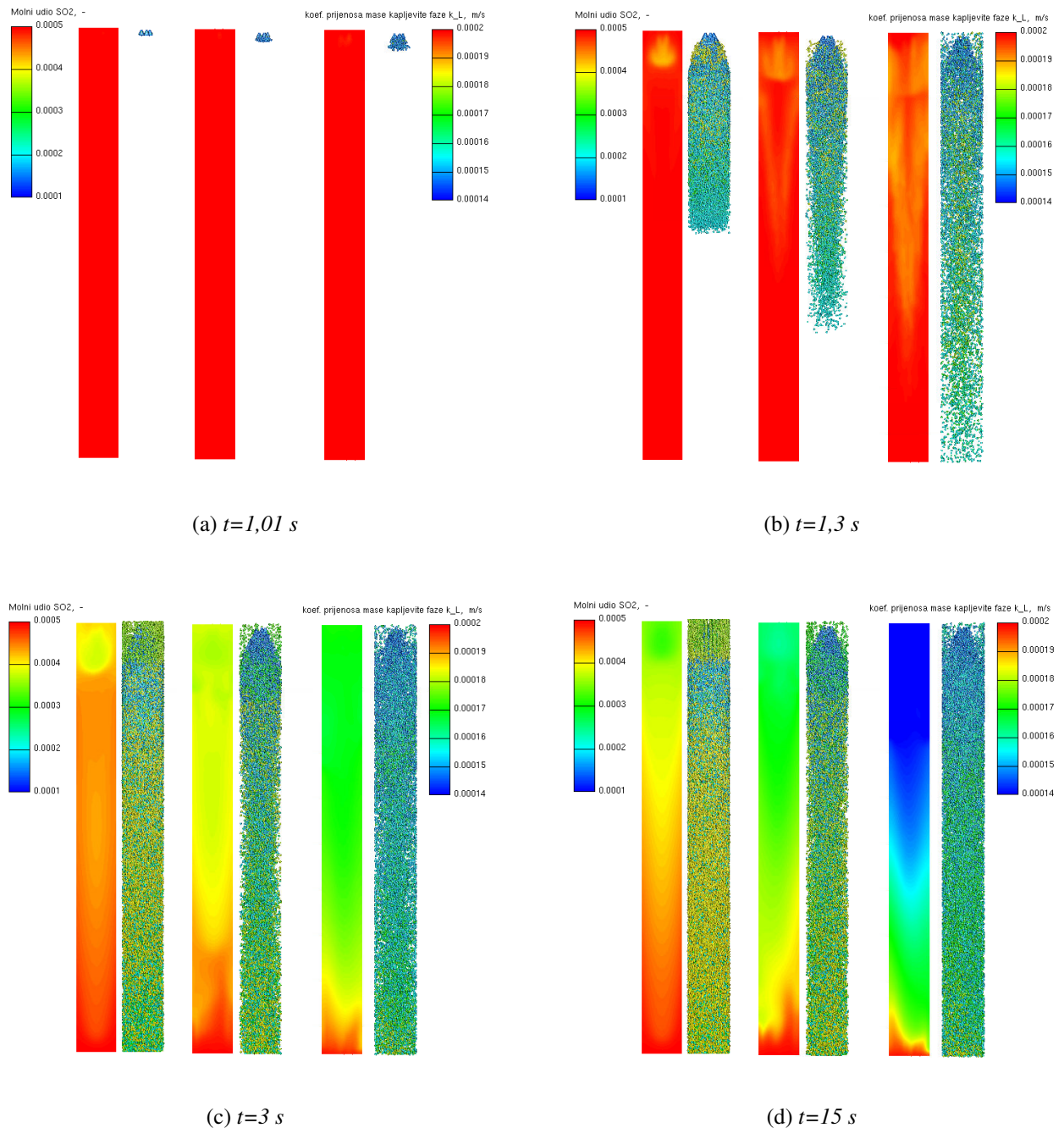
Na slici 5.8 je prikazan utjecaj protoka vode na efikasnost odsumporavanja za penetracijsku teoriju za konstantnu veličina kapljica  $d=1\text{mm}$ . Za veći protok je veća efikasnost jer je veći potencijal maksimalnog otapanja  $\text{SO}_2$ . Kako je otvor mlaznica isti, programski paket preračunava protok u izlaznu brzinu kapljica iz mlaznice. Zato u istom trenutku kapljice većeg protoka vode prevale veću udaljenost. Tablična usporedba je vidljiva na tablici 5.2.



Slika 5.8: Dinamika apsorpcije  $\text{SO}_2$  za različite protoke vode prema **penetracijskoj teoriji** za **konstantnu veličinu** kapljica  $d=1\text{mm}$ . Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $k_l$  prijenosa mase. S lijeva na desno:  $q_v = 0,1\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0,2\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0,4\text{m}^3/\text{h}$ .

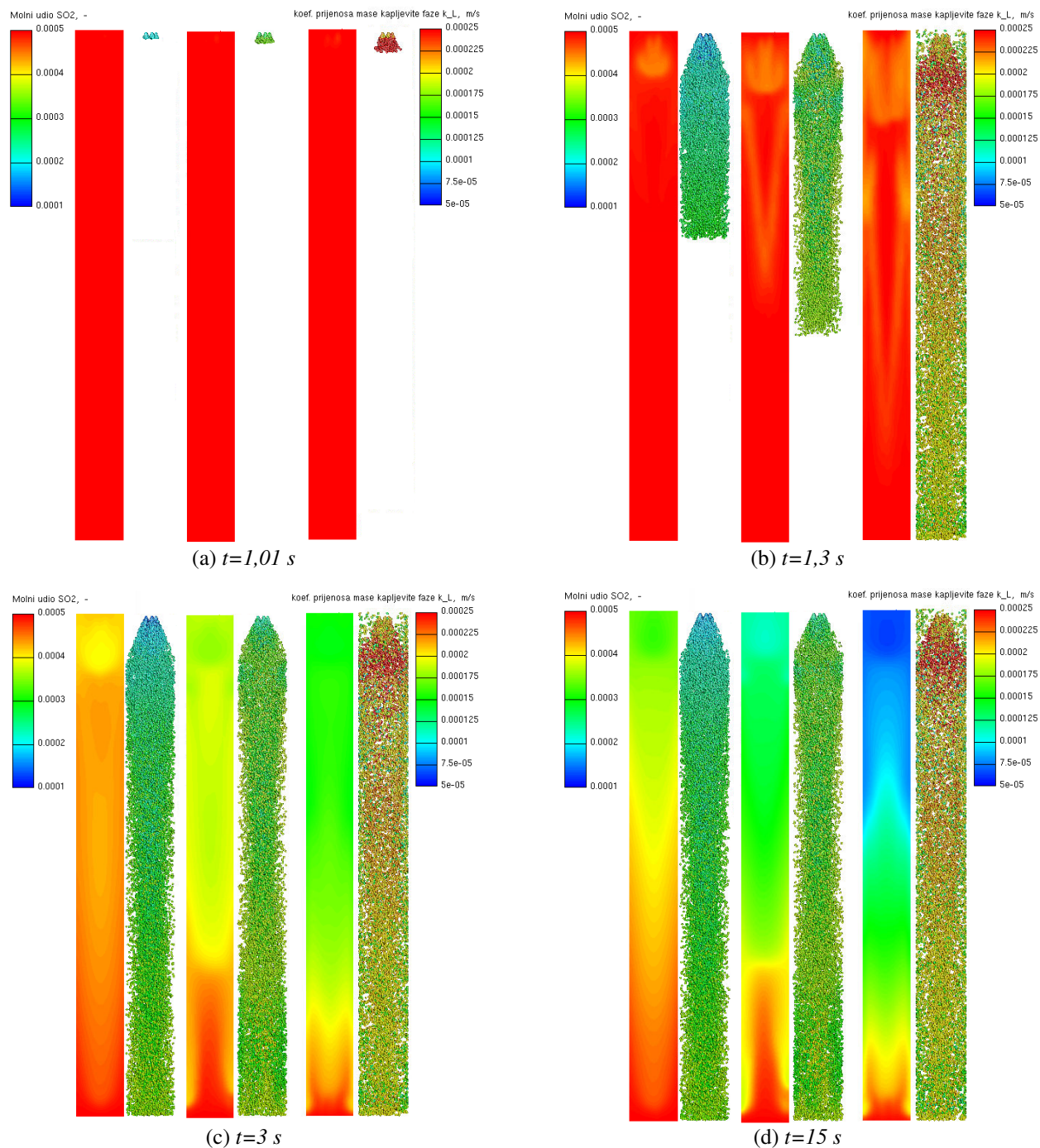


Na slici 5.9 je prikazan utjecaj protoka vode na efikasnost odsumporavanja za penetracijsku teoriju za distribuciju veličina kapljica. Za veći protok je veća efikasnost. Distribucija sadrži i kapljice manje veličine od 1mm te je zato i efikasnost takve distribucije veća nego konstantna veličina.



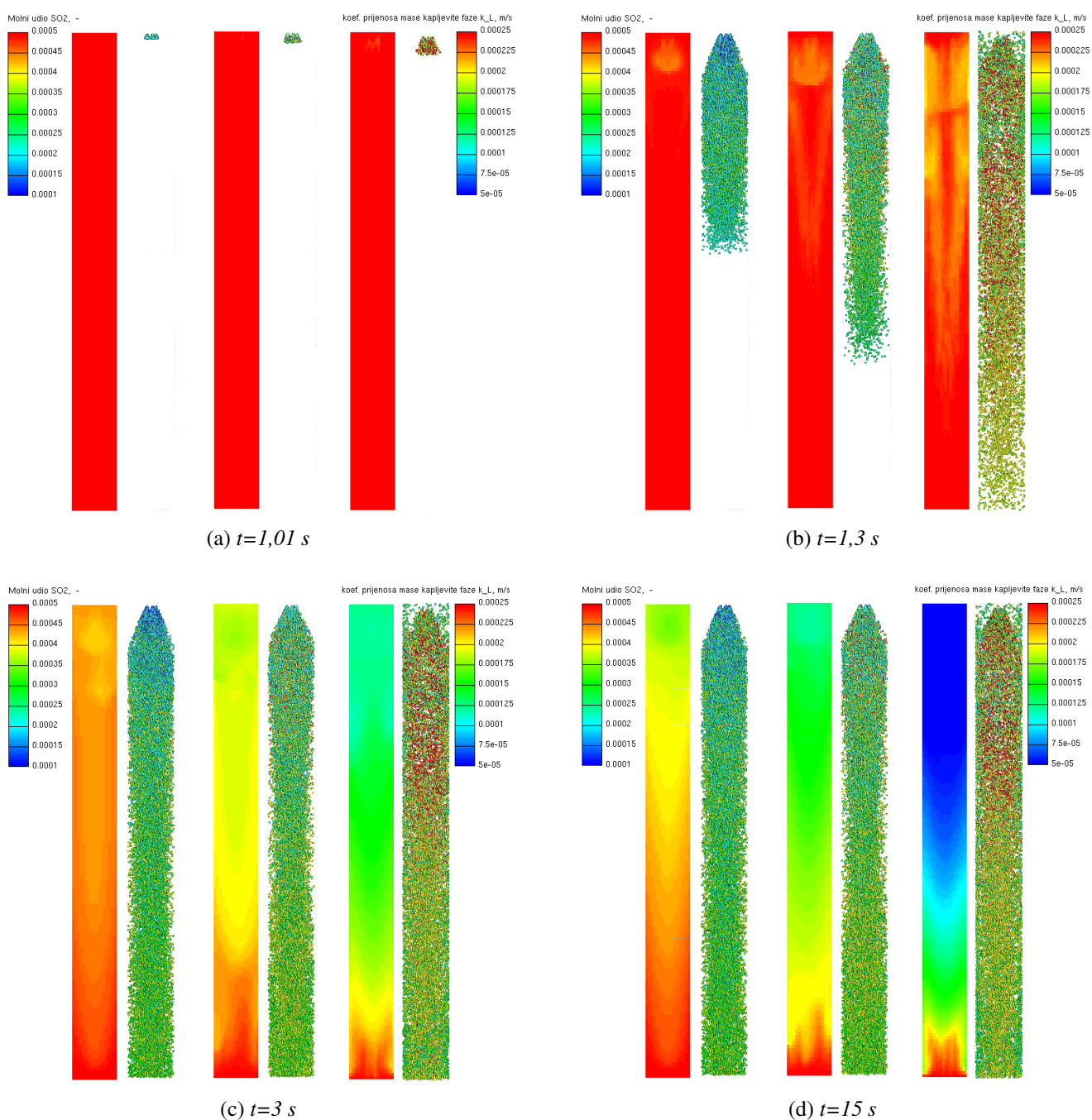
Slika 5.9: Dinamika apsorpcije  $\text{SO}_2$  za različite protoke vode prema **penetracijskoj teoriji** za **distribuciju veličina** kapljica. Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $k_l$  prijenosa mase. S lijeva na desno:  $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ .

Na slici 5.10 je prikazan utjecaj protoka vode na efikasnost odsumporavanja za Hohov model za konstantnu veličinu kapljica  $d=1\text{mm}$ . Koeficijent prijenosa mase kapljevite faze  $k_l$  se razlikuje od koeficijenta penetracijske teorije zato što obuhvaća i veličine kao što su Reynoldsov broj, površinska napetost, promjer kapljice, viskoznost i gustoća vode.



Slika 5.10: Dinamika apsorpcije  $\text{SO}_2$  za različite protoke vode prema **Hohovom modelu**  $\alpha = 0,5$  za **konstantnu veličinu** kapljica  $d=1\text{mm}$ . Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $k_l$  prijenosa mase. S lijeva na desno:  $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ .

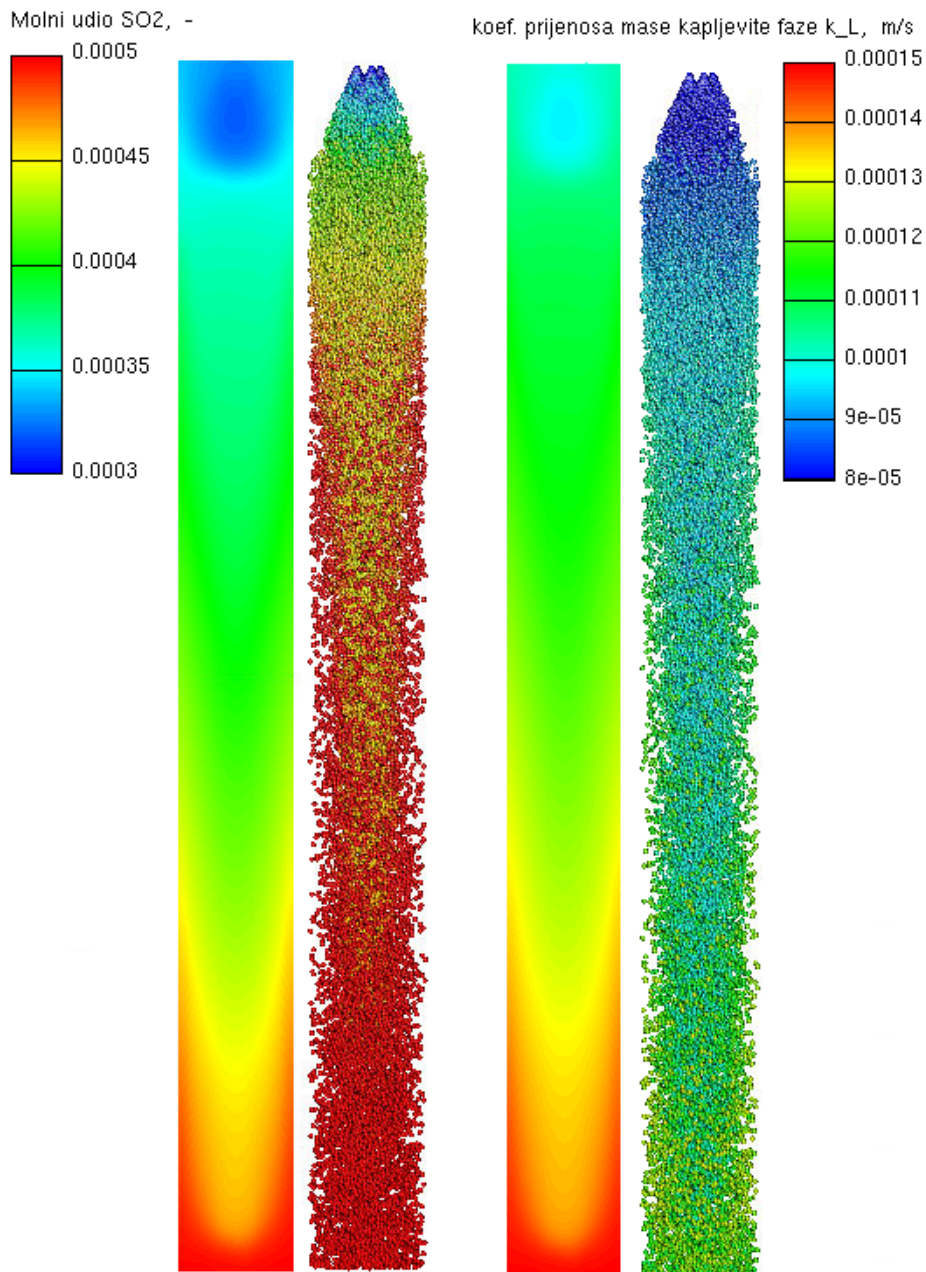
Na slici 5.11 je prikazan utjecaj protoka vode na efikasnost odsumporavanja za Hohov model za distribuciju veličina kapljica. Povećavanjem protoka vode povećava se efikasnost uklanjanja.



Slika 5.11: Dinamika apsorpcije  $\text{SO}_2$  za različite protoke vode prema **Hohovom modelu**  $\alpha = 0,5$  za **distribuciju** veličina kapljica. Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$  u plinu, a desna veličinu  $k_l$  prijenosa mase. S lijeva na desno:  $q_v = 0, 1\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 2\text{m}^3/\text{h}$ ,  $q_v = 0, 4\text{m}^3/\text{h}$ .

### 5.2.3 Utjecaj koeficijenta $\alpha$ Hohovog modela prijenosa mase

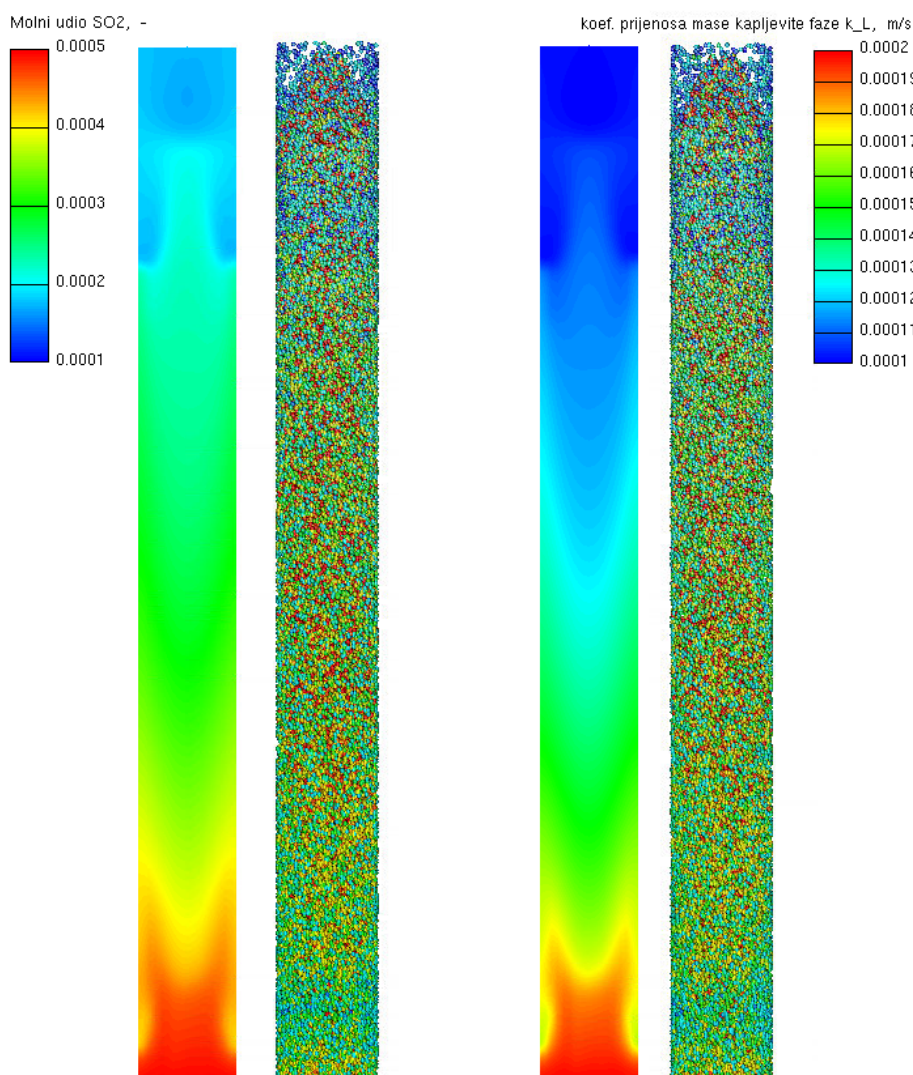
Utjecaj koeficijenta  $\alpha$  Hohovog modela prijenosa mase kapljevite faze je prikazan na slici 5.12. Lijevo se nalazi slučaj  $\alpha=0,5$  koji ima veću efikasnost od drugog slučaja  $\alpha = 1$ . Prikazana je i razlika u  $k_L$  koeficijentu, što se vidi iz jednadžbe modela 2.71.



Slika 5.12: Usporedba efikasnosti odsumporavanja Hohovog modela za  $\alpha = 0,5$  lijevo, i  $\alpha = 1$  desno.

### 5.2.4 Utjecaj morske vode

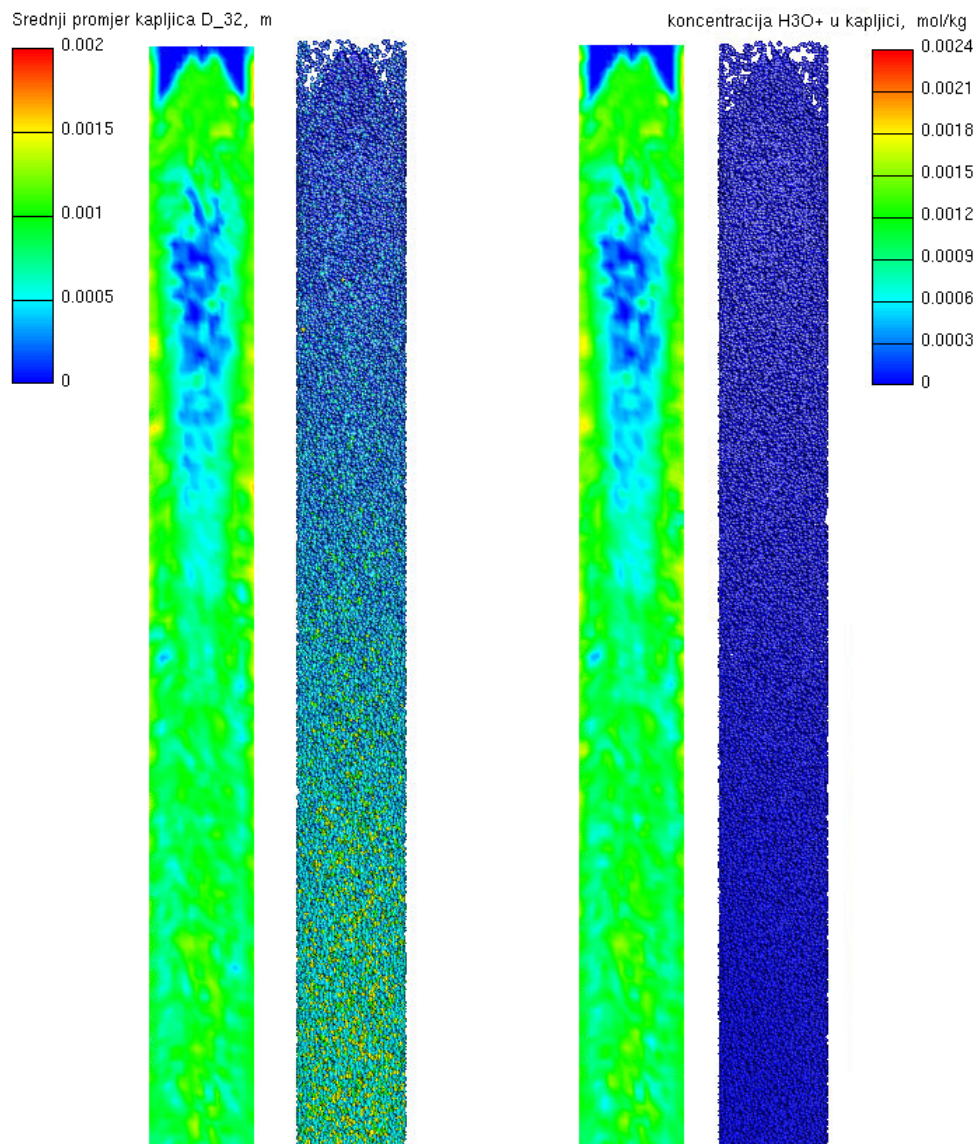
Korištenjem morske vode se dodatno povećava efikasnost uklanjanja zbog njezinog dodatnog potencijala da apsorbira  $\text{SO}_2$ . Alkalitet je svojstvo morske vode koje je predstavljeno bikarbonatnim ionom  $\text{HCO}_3^-$  iz kemijske reakcije 2.34 koji dodatno reagira s  $\text{H}_3\text{O}^+$  hidronijevim ionom. Na slici 5.13 je prikazana usporedba destilirane i morske vode za slučaj Hohovog modela  $\alpha=0,5$  te protoka vode  $q_v = 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Vidljivo je veće smanjenje koncentracije  $\text{SO}_2$  u dimnim plinovima na desnom slučaju, dok koeficijent prijenosa mase kapljevite faze ostaje jednak.



Slika 5.13: Usporedba apsorpcije **destilirane** (lijevo) i **morske** (desno) vode za **Hohov model**  $\alpha = 0,5$  distribucije veličina kapljica te protoka vode  $q_v = 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ . Lijeva skala prikazuje molni udio  $\text{SO}_2$ , a desna prikazuje koeficijent prijenosa mase kapljevite faze  $k_L$ .

Na slici 5.14 je prikazana usporedba srednjeg promjera kapljica i koncentracije hidronijevog iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  u spreju kapljica. Vidljivo je kako su korištenjem morske vode sve molekule  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona izreagirale s bikarbonatnim ionima  $\text{HCO}_3^-$ . Također je vidljivo najveće isparavanje kapljica u osi *scrubbera* pri njegovom vrhu gdje se pojavljuju najmanje kapljice, tj isparene ako je promjer  $d=0$ . Isparena voda zajedno s dimnim plinovima izlazi van proračunske domene. Prosječna veličina

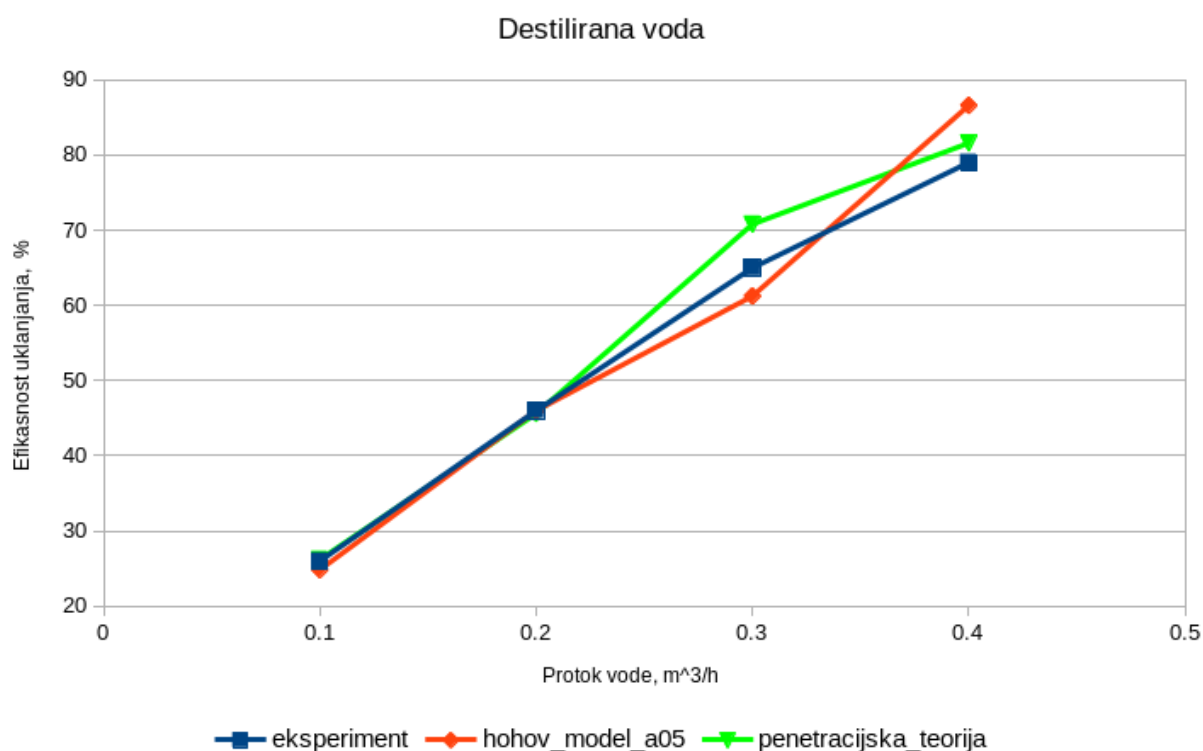
kapljica za dani protok je oko jednog milimetra. Srednji promjer  $D_{32}$  predstavlja promjer sfere istog omjera volumena i površine kao promatrana kapljica prema Sauteru.



Slika 5.14: Usporedba apsorpcije *destilirane* (lijevo) i *morske* (desno) vode za *Hohov model*  $\alpha = 0,5$  distribucije veličina kapljica te protoka vode  $q_v = 0,3m^3/h$ . Lijeva skala prikazuje srednji promjer kapljica  $d_{32}$ , a desna prikazuje koncentraciju  $H_3O^+$  iona u kapljicama.

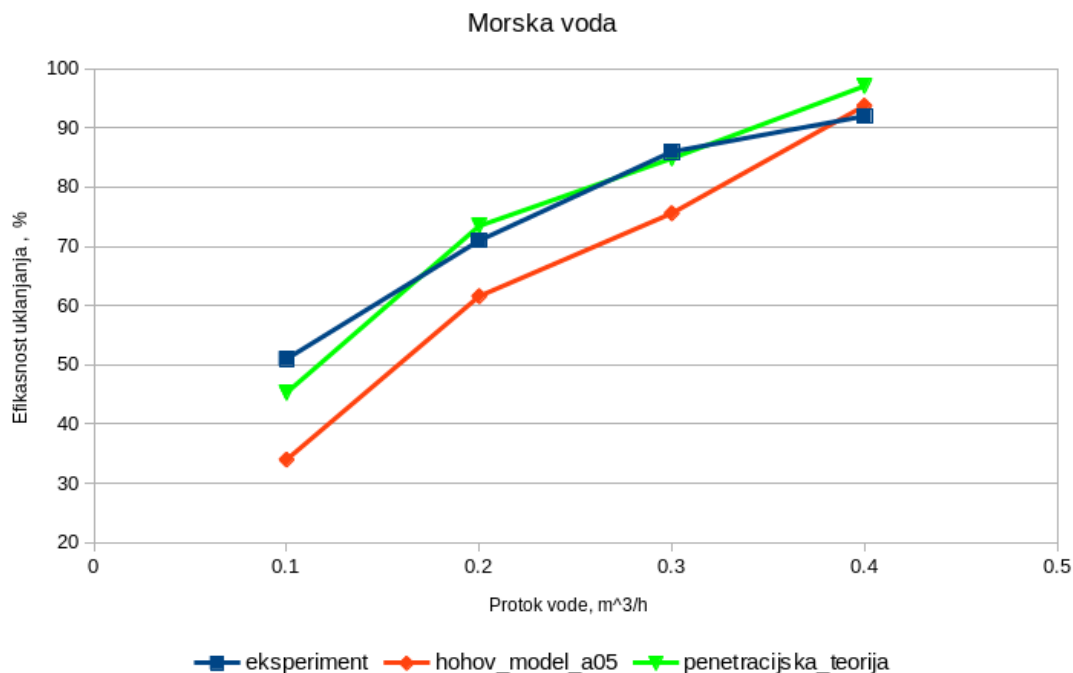
### 5.2.5 Usporedba s eksperimentom

Dani su eksperimentalni podaci [5] i prikazani u tablici 5.3. Na slici 5.15 je prikazana usporedba efikasnosti uklanjanja sumporovog dioksida destiliranom vodom dvaju modela i eksperimentalnih podataka. Modeli prate trend povećavanja efikasnosti s povećavanjem protoka destilirane vode. Parametar  $\alpha$  Hohovog modela je uzet za srednju vrijednost  $\alpha=0,5$  prema preporuci iz literature [27] za turbulentno strujanje. Kako se vidi sa slike, ta vrijednost parametra više odgovara manjim protocima vode. No prema modelu, moguće je prilagoditi parametar samom strujanju zato što veći protok izaziva veću turbulenciju.  $\alpha$  je pokazatelj razine turbulencije tj. razine obnavljanja površine (eng. *surface renewal*) kapljice. Mala vrijednost parametra ukazuje visoku razinu obnavljanja površine zato što se relativno veći vrtlozi mogu više približiti ispod slobodne površine. Tako je moguće zamijeniti veći dio kapljevine koja je već apsorbirala polutant s novom svježom kapljevnom.

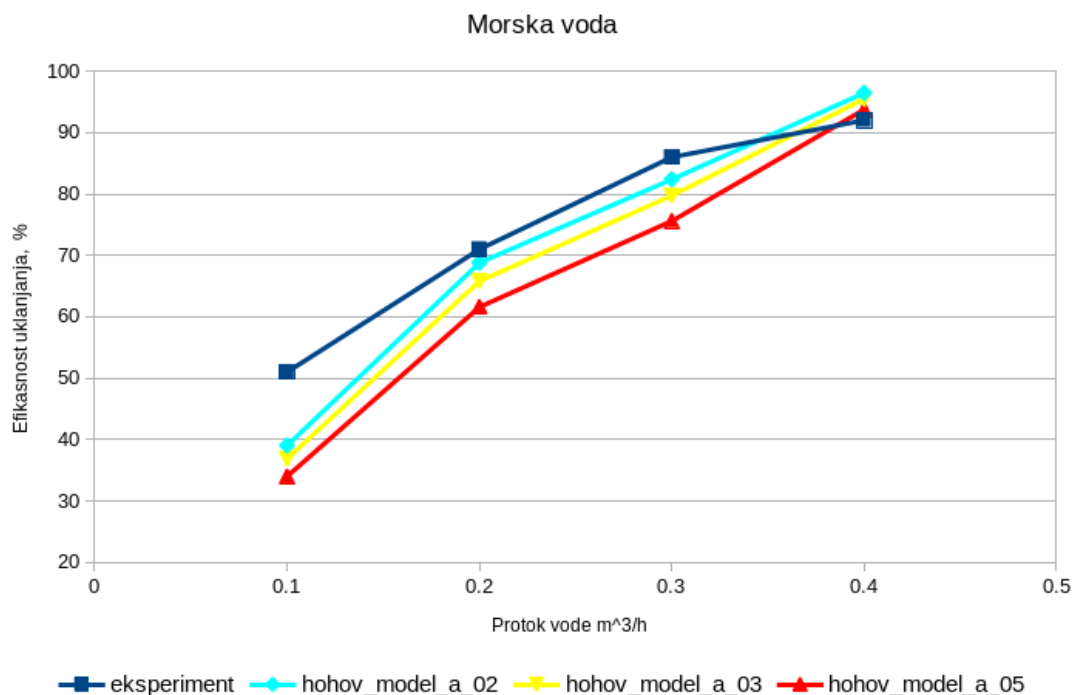


Slika 5.15: Usporedba efikasnosti **destilirane vode** eksperimenta te distribucije veličine kapljica penetracijske teorije i Hohovog modela  $\alpha=0,5$

Slučaj za morsku vodu je dan grafom na slici 5.16. Učinjena je usporedba eksperimenta i modela, gdje se može uočiti isti trend praćenja povećavanja efikasnosti s povećavanjem protoka vode. Na slici 5.17 je prikazan slučaj usporedbe efikasnosti morske vode za različite parametara  $\alpha=0,2$ ,  $\alpha=0,3$  i  $\alpha=0,5$ . Manjim protocima odgovara i manji parametar jer je turbulencija niža.



Slika 5.16: Usporedba efikasnosti **morske vode** eksperimenta te distribucije veličine kapljica penetracijske teorije i Hohovog modela  $\alpha=0,5$



Slika 5.17: Usporedba efikasnosti **morske vode** za različite parametre  $\alpha$ .

Tablica 5.3 prikazuje usporedbu s eksperimentom.



Protok vode [m <sup>3</sup> /h]	Eksperiment efikasnost [%]	Penetracijska teorija efikasnost [%]	Hohov model $\alpha$ efikasnost [%]	
Destilirana voda				
$q_v = 0,1$	26	26,2	$\alpha = 0,3$	26,5
			$\alpha = 0,4$	24,9
			$\alpha = 0,5$	24,8
			$\alpha = 0,7$	22,0
			$\alpha = 1$	21,1
$q_v = 0,2$	46	45,6	$\alpha = 0,3$	51
			$\alpha = 0,4$	48,8
			$\alpha = 0,5$	46,8
			$\alpha = 0,7$	47,8
			$\alpha = 1$	40,2
$q_v = 0,3$	65	71	$\alpha = 0,5$	61,2
$q_v = 0,4$	79	81,6	$\alpha = 0,3$	90,3
			$\alpha = 0,4$	88,4
			$\alpha = 0,5$	86,6
			$\alpha = 0,7$	85,6
			$\alpha = 1$	79,4
Morska voda				
$q_v = 0,1$	51	41,3	$\alpha = 0,2$	39,1
			$\alpha = 0,3$	36,9
			$\alpha = 0,5$	33,9
$q_v = 0,2$	71	73,47	$\alpha = 0,2$	68,8
			$\alpha = 0,3$	65,8
			$\alpha = 0,5$	61,6
$q_v = 0,3$	86	84,86	$\alpha = 0,2$	82,4
			$\alpha = 0,3$	79,7
			$\alpha = 0,5$	75,6
$q_v = 0,4$	92	97,09	$\alpha = 0,2$	96,5
			$\alpha = 0,3$	95,5
			$\alpha = 0,5$	93,7

Tablica 5.3: Usporedba efikasnosti eksperimenta, penetracijske i Hohovog modela distribucije veličine kapljica

## 6 ZAKLJUČAK

Apsorpcija polutanata iz dimnih plinova je kompleksan proces, koji obuhvaća modeliranje višefaznog strujanja, kemijske reakcije i dinamiku prijenosa mase. Jedan od značajnijih čimbenika je modeliranje koeficijenta prijenosa mase te je teško jednostavnim izrazom obuhvatiti sve čimbenike. Zato je potrebno naći što bolji model koji može obuhvatiti veći broj slučajeva.

Provedena je parametarska analiza nekoliko modela te je odabran Hohov model zbog dobrih rezultata i dobrog omjera ovisnosti o fizikalnim veličinama i jednostavnosti. Na modelu su se dalje ispitivala dinamika apsorpcije, prvo za jednu kapljicu u programskom paketu *MATLAB*. Zbog dobrih rezultata je model implementiran i u programski paket *AVL FIRE™* za cijeli sprej kapljica.

Dobiveni rezultati potvrđuju osjetljivost modela na parametre. Uočen je dobar trend povećavanja efikasnosti sa smanjivanjem promjera kapljice i povećavanja protoka vode. Također se povećava efikasnost korištenjem morske vode. Manje kapljice pokazuju veću apsorpciju zbog boljeg omjera njihove površine naprema volumenu, te je tako veća površina u dodiru s dimnim plinovima. Normalna raspodjela veličina kapljica u odnosu na konstantnu veličinu  $d > 1$  mm daje rezultate veće apsorpcije.

Usporedba ispitivanog modela s eksperimentom i odabranog drugog provjerenog modela je zadovoljavajuća. Izvor eksperimenta nije potpun, te su urađene preinake na distribuciji veličina kapljica kako bi se izbjegle jako male kapljice koje budu odnesene strujom dimnih plinova van proračunske domene. Nadalje, pri izvodu modela korištene su pretpostavke za nastajanje kapljica iz mlaza kapljevine (*jet*), dok je u ovom radu model primijenjen na širok sprej kapljevine koji se uvodi u domenu preko brizgaljke.

Model je moguće fino korigirati s vrijednošću parametra  $\alpha$  koja predstavlja razinu turbulencije tj. razinu obnavljanja površine (*surface renewal*) kapljice koja je izložena polutantima iz dimnih plinova. Mala vrijednost parametra ukazuje visoku razinu obnavljanja površine zato što se relativno veći vrtlozi mogu više približiti ispod slobodne površine. Tako je moguće zamijeniti veći dio kapljevine koja je već apsorbirala polutant s novom svježom kapljevonom.

Daljini rad moguć je u smjeru poboljšanja modela interakcije kapljica i stijenke dodavanjem raspadanja kapljica na manje prilikom udara. Za veću preciznost stijenka se može modelirati kao mokra procesom nastajanja kapljevitoz filma uz stijenku *scrubbera* i obuhvatiti apsorpciju i u njemu. Također je moguće ispitati dinamiku na drugoj geometriji te dodatno provjeriti utjecaj distribucije veličina kapljica na koeficijent prijenosa mase kapljevite faze. Detaljniji opis parametara spreja kao što je distribucija veličina kapljica će također povećati preciznost.

## Literatura

- [1] A. Chauhan and R. P. Singh, "Decline in PM<sub>2.5</sub> concentrations over major cities around the world associated with COVID-19," *Environmental Research*, 2020.
- [2] M. F. Bashir, B. J. MA, Bilal, B. Komal, M. A. Bashir, T. H. Farooq, N. Iqbal, and M. Bashir, "Correlation between environmental pollution indicators and COVID-19 pandemic: A brief study in Californian context," *Environmental Research*, 2020.
- [3] A. Frontera, L. Cianfanelli, K. Vlachos, G. Landoni, and G. Cremona, "Severe air pollution links to higher mortality in COVID-19 patients: The "double-hit" hypothesis.," *Journal of Infection*, 2020.
- [4] R. J. Isaifan, "The dramatic impact of coronavirus outbreak on air quality: Has it saved as much as it has killed so far?," *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2020.
- [5] G. Caiazzo, G. Langella, F. Miccio, and F. Scala, "An experimental investigation on seawater SO<sub>2</sub> scrubbing for marine application," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 1179–1186, 2013.
- [6] IMO., *Annex VI of MARPOL 73/78. Regulations for the prevention of air pollution from ships and NO<sub>x</sub> technical code*. London: International Maritime Organization (IMO), London, 1998.
- [7] Z. Virag and I. Džijan, "Računalna dinamika fluida," Zagreb 2014.
- [8] K. Hanjalić, M. Popovac, and M. Hadžiabdić, "A robust near-wall elliptic-relaxation eddy-viscosity turbulence model for CFD," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 25, pp. 1047–1051, dec 2004.
- [9] P. A. Durbin, "Separated flow computations with the k- $\epsilon$ -v<sup>2</sup> model," *AIAA Journal*, 1995.
- [10] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, pp. 4399–4981, apr 2015.
- [11] A. Andreasen and S. Mayer, "Use of seawater scrubbing for SO<sub>2</sub> removal from marine engine exhaust gas," *Energy and Fuels*, vol. 21, pp. 3274–3279, nov 2007.
- [12] A. E. Rabe and J. F. Harris, "Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System, Sulfur Dioxide and Water," *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1963.
- [13] F. J. Millero, J. B. Hershey, G. Johnson, and J. Z. Zhang, "The solubility of SO<sub>2</sub> and the dissociation of H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in NaCl solutions," *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 8, pp. 377–389, may 1989.
- [14] R. N. Roy, L. N. Roy, K. M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Pearson, C. E. Good, F. J. Millero, and D. M. Campbell, "The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C," *Marine Chemistry*, 1993.
- [15] W. G. Whitman, "The two film theory of gas absorption," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1962.

- [16] L. Marocco and F. Inzoli, "Multiphase Euler-Lagrange CFD simulation applied to Wet Flue Gas Desulphurisation technology," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 35, pp. 185–194, feb 2009.
- [17] R. B. Bird, E. N. Lightfoot, and W. E. Stewart, "Transport phenomena," 1961.
- [18] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," *Industrial and Engineering Chemistry*, 1966.
- [19] B. E. Poling, G. H. Thomson, D. G. Friend, R. L. Rowley, and W. V. Wilding, "Section 2: Physical and Chemical Data," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 2007.
- [20] W. K. Lewis and W. G. Whitman, "Absorption symposium," *Industrial and Engineering Chemistry*, 1924.
- [21] S. K. Mitra and A. U. Hannemann, "On the scavenging of SO<sub>2</sub> by large and small rain drops: V. A wind tunnel and theoretical study of the desorption of SO<sub>2</sub> from water drops containing S(IV)," *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 16, pp. 201–218, apr 1993.
- [22] C. Brogren and H. T. Karlsson, "Modeling the absorption of SO<sub>2</sub> in a spray scrubber using the penetration theory," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, pp. 3085–3099, sep 1997.
- [23] T. Bešenić, J. Baleta, K. Pachler, and M. Vujanović, "Numerical modelling of sulfur dioxide absorption for spray scrubbing," *Energy Conversion and Management*, 2020.
- [24] A. Kumar and S. Hartland, "Correlations for prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns," *Chemical Engineering Research and Design*, 1999.
- [25] A. E. Handlos and T. Baron, "Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction," *AIChE Journal*, 1957.
- [26] I. R. Horvath and S. G. Chatterjee, "A surface renewal model for unsteady-state mass transfer using the generalized Danckwerts age distribution function," *Royal Society Open Science*, 2018.
- [27] S. T. Hoh, M. M. Farid, and J. J. Chen, "Mass transfer to droplets formed by the controlled breakup of a cylindrical jet - physical absorption," *Chemical Engineering Science*, 2012.
- [28] V. Srinivasan and R. C. Aiken, "Mass transfer to droplets formed by the controlled breakup of a cylindrical jet-physical absorption," *Chemical Engineering Science*, 1988.
- [29] J. T. Davies and S. T. Ting, "Mass transfer into turbulent jets," *Chemical Engineering Science*, 1967.
- [30] AVL FIRE Documentation 2017.
- [31] A. L. Moreira, A. S. Moita, and M. R. Panão, "Advances and challenges in explaining fuel spray impingement: How much of single droplet impact research is useful?," 2010.
- [32] C. Bai and A. D. Gosman, "Development of methodology for spray impingement simulation," in *SAE Technical Papers*, 1995.

- [33] R. Rioboo, C. Tropea, and M. Marengo, "Outcomes from a drop impact on solid surfaces," *Atomization and Sprays*, 2001.
- [34] A. S. Moita and A. L. Moreira, "Drop impacts onto cold and heated rigid surfaces: Morphological comparisons, disintegration limits and secondary atomization," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2007.
- [35] M. H. CD. Stow, "Una Investigación Experimental del flujo de fluido resultante del impacto de una gota de agua con una superficie seca Inquebrantable," *the royal society publishing*, 1981.
- [36] C. Mundo, M. Sommerfeld, and C. Tropea, "Droplet-wall collisions: Experimental studies of the deformation and breakup process," *International Journal of Multiphase Flow*, 1995.
- [37] M. Gavaises, A. Theodorakakos, and G. C. Bergeles, "Modeling wall impaction of diesel sprays," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 1996.
- [38] R. L. Vander Wal, G. M. Berger, and S. D. Mozes, "The combined influence of a rough surface and thin fluid film upon the splashing threshold and splash dynamics of a droplet impacting onto them," *Experiments in Fluids*, 2006.
- [39] J. D. Naber and R. D. Reitz, "Modeling engine spray/wall impingement," in *SAE Technical Papers*, 1988.
- [40] C. X. Bai, H. Rusche, and A. D. Gosman, "Modeling of gasoline spray impingement," *Atomization and Sprays*, 2002.
- [41] I. V. Roisman, K. Horvat, and C. Tropea, "Spray impact: Rim transverse instability initiating fingering and splash, and description of a secondary spray," *Physics of Fluids*, 2006.
- [42] C. Tropea and M. Marengo, "Impact of drops on walls and films," *Multiphase Science and Technology*, 1999.
- [43] A. L. Yarin and D. A. Weiss, "Impact of Drops on Solid Surfaces: Self-Similar Capillary Waves, and Splashing as a New Type of Kinematic Discontinuity," *Journal of Fluid Mechanics*, 1995.
- [44] G. E. Cossali, A. Coghe, and M. Marengo, "The impact of a single drop on a wetted solid surface," *Experiments in Fluids*, 1997.
- [45] Z. Han, Z. Xu, and N. Trigui, "Spray/wall interaction models for multidimensional engine simulation," *International Journal of Engine Research*, 2000.
- [46] A.-B. Wang, C.-C. Chen, and W.-C. Hwang, "On Some New Aspects of Splashing Impact of Drop-Liquid Surface Interactions," 2002.
- [47] AVL FIRE Wall Film Documentation 2019.
- [48] R. Kaji, Y. Hishinuma, and H. Kuroda, "SO<sub>2</sub> absorption by water droplets," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1985.
- [49] A. Saboni and S. Alexandrova, "Sulfur dioxide absorption and desorption by water drops," *Chemical Engineering Journal*, 2001.