

MEDIÇÃO DOS LIMITES DE ESTABILIDADE DE CHAMAS PRÉ-MISTURADAS DE METANO E AR EM MEIOS POROSOS DE ESPONJA CERÂMICA

Fernando Marcelo Pereira

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC
fernando@cet.ufsc.br

Amir Antonio Martins de Oliveira Jr.

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC
amirol@emc.ufsc.br

Resumo. Neste trabalho foram medidos os limites de estabilidade de chamas pré-misturadas de metano e ar em placas de esponja cerâmica, visando o desenvolvimento de queimadores porosos radiantes de baixo custo. Zircônia e carbeto de silício foram as cerâmicas testadas. Utilizaram-se arranjos de quatro camadas de placas cerâmicas de 20 mm de espessura, sendo duas camadas de 40 ppi seguidas de duas camadas de 10 ppi. Para o arranjo de esponjas de zircônia o limite inferior de inflamabilidade ocorreu em uma mistura com 4% de metano (em volume). Para cada relação de equivalência obteve-se uma faixa de velocidades em que foi possível estabilizar a chama dentro do meio poroso. Queimadores de esponja de carbeto de silício mostraram forte degradação térmica em temperaturas acima de 1300°C. Os resultados obtidos comprovam o potencial de uso das esponjas de zircônia testadas para a fabricação de queimadores porosos radiantes operando em temperaturas de até 1550°C.

Palavras chave: combustão, meios porosos, excesso de entalpia, estabilidade de chama.

1. Introdução

O pré-aquecimento da mistura de reagentes em um processo de combustão aumenta a velocidade de chama e a temperatura máxima na zona de reação. Em queimadores, este pré-aquecimento pode ser obtido quando se insere um material sólido estendendo-se desde a região pós-chama até a região de pré-aquecimento. O material sólido, com maior condutividade térmica em relação ao gás, remove parte da energia (calor sensível) da região de pós-chama e, através de mecanismos de condução e radiação de calor, leva esta energia para os reagentes ainda não queimados. Este “empréstimo” de energia pode fazer com que a temperatura máxima na região de combustão alcance valores acima da temperatura adiabática de chama, recebendo, por isso, o nome de combustão superadiabática ou combustão com excesso de entalpia (Hardesty e Weinberg, 1974 e Kotani e Takeno, 1982). A Fig. (1) apresenta um desenho esquemático da combustão em meios porosos onde podem ser observados os perfis de temperatura e concentração de combustível através do queimador.

Os queimadores porosos utilizam uma estrutura porosa cerâmica ou metálica para aumentar sua eficiência de combustão, conseguindo maiores temperaturas de chama e possibilitando a queima de misturas pobres em combustível. Hsu et al (1993) estudaram o desempenho de um queimador feito de espuma cerâmica de zircônia. Este queimador foi capaz de estabilizar uma chama de metano e ar com apenas 4,1% de metano - o mínimo para uma chama livre é 5% (Zhu et al, 1988). A velocidade de chama chegou a ser cinco vezes maior que a velocidade de chama laminar na relação de equivalência máxima investigada ($\Phi = 0,63$). Min e Shin (1989) investigaram a combustão de propano e ar em um queimador poroso de cordierita. Os resultados por eles obtidos mostraram temperaturas na região de reação cerca de 300 K mais altas que a temperatura adiabática de chama para a relação de equivalência igual a 0,55. Assim como Hsu et al (1993), eles também conseguiram queimar misturas pobres em combustível, chegando a uma relação de equivalência de 0,49, enquanto que o limite para uma chama livre de propano é de 0,52.

Além da maior eficiência em relação a uma chama convencional, a presença de uma matriz sólida a alta temperatura resulta em um grande potencial de troca direcional de calor por radiação. Khanna et al (1996), também estudando um queimador de zircônia, relatam eficiências de radiação de até 25%, isto é, um quarto da energia gerada pela reação química é emitida pelo queimador sob a forma de radiação térmica a partir da superfície do meio poroso. Bolma e De Goey (1999) trabalhando com um queimador de cordierita relatam eficiências de radiação de até 30%.

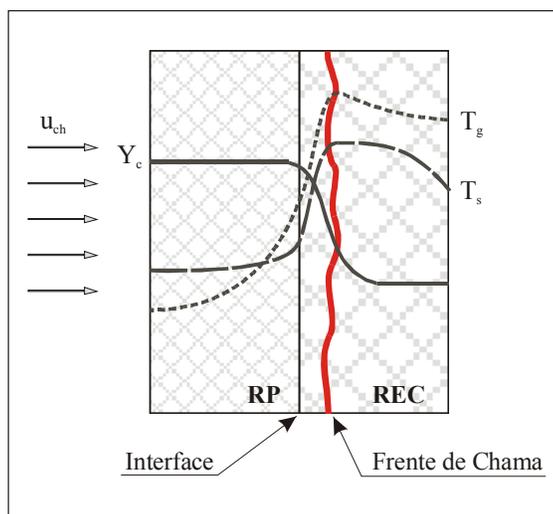


Figura 1. Desenho esquemático da combustão em meios porosos: Y_c - concentração de combustível, T_g - temperatura dos gases, T_s - temperatura do sólido, RP - região de pré-aquecimento, REC - região de estabilização de chama e u_{ch} - velocidade de chama.

Os queimadores porosos são também atraentes devido às suas baixas emissões de poluentes. As altas taxas de reação da combustão em meios porosos diminuem a liberação de gases provenientes de reação incompleta (CO, hidrocarbonetos e fuligem). Ainda, em configurações onde a frente de chama se estabiliza muito próxima à superfície do queimador, o meio sólido perde calor para o ambiente através de radiação térmica e funciona como um trocador de calor que baixa a temperatura da região de reação, diminuindo, assim, a formação de NOx térmico. Os estudos experimentais de Khanna et al (1994), Hsu (1996) e Bolma e de De Goey (1999) analisam a emissão de poluentes em queimadores porosos sob diversas condições de operação.

Do ponto de vista de impacto econômico, a utilização de gás natural nos setores industrial, comercial e residencial pode ser ampliada a partir da viabilização de novas tecnologias que sejam energeticamente mais eficientes e que produzam menor quantidade de poluentes. Neste contexto, os queimadores porosos podem se tornar uma ótima alternativa em vários segmentos, principalmente nos processos de secagem e queima de superfícies. Alguns exemplos incluem a secagem de papel e madeira, cura de plásticos e revestimentos, secagem e queima de produtos cerâmicos, manufatura de vidro e cocção de alimentos (Rumminger 1996, ECO Ceramics e Alzeta).

Este artigo apresenta resultados de medições de limites de estabilidade de chama na combustão de metano e ar pré-misturados em meios porosos cerâmicos de zirconita e de carbetto de silício. Uma bancada de teste de queimadores foi construída e instrumentada para o levantamento do desempenho destes queimadores sob diferentes condições de operação. A estabilidade de chama foi investigada para diversas relações de equivalência e o limite inferior de inflamabilidade foi determinado.

O objetivo final desta pesquisa é determinar a configuração ótima de espumas cerâmicas para queimadores porosos projetados para pequenas, médias e altas temperaturas. Deseja-se obter queimadores com grande eficiência de radiação e baixa emissão de poluentes.

2. Bancada Experimental e Metodologia

A bancada de teste de queimadores porosos é formada pelos sistemas de alimentação de ar e gás, medição de temperaturas e pressão e aquisição de dados. A Fig. (2) apresenta um desenho esquemático da bancada mostrando alguns dos principais equipamentos empregados.

Os fluxos de ar e metano são monitorados por medidores eletrônicos de vazão, fabricados pela empresa Omega, com faixa de operação de 0 a 500 e 0 a 50 litros por minuto (lpm) respectivamente (incerteza de medição de $\pm 0,75$ lpm para o ar e $\pm 0,05$ lpm para o metano). Os termopares utilizados são do tipo R (platina e platina + 13% ródio, faixa de medição de -50 a 1768°C, incerteza de medição de $\pm 4^\circ\text{C}$), isolados por tubos cerâmicos de alumina. A medição da pressão é feita por meio de um transdutor de pressão com faixa de 0 a 25 psi. A aquisição dos dados de vazão, temperatura e pressão é feita por meio do sistema de aquisição Agilent 34970 A.

Como pode ser observado na Fig. (3), os materiais porosos são montados dentro de um tubo metálico, cada peça de espuma cerâmica tendo 70 mm de diâmetro e 20 mm de espessura. Uma manta cerâmica a base de alumina é colocada entre o meio poroso e o tubo, isolando termicamente o queimador. O meio poroso é constituído por quatro peças cerâmicas agrupadas em duas camadas com tamanhos de poros distintos: a primeira camada, com 10 ppi e 80% de porosidade volumétrica, funciona como região de estabilização de chama (REC) e a segunda camada, com 40 ppi e também 80% de porosidade, funciona como região de pré-aquecimento (RP). As peças cerâmicas foram fornecidas pela empresa Cerâmica Técnica Brasileira Ltda. de São Paulo.

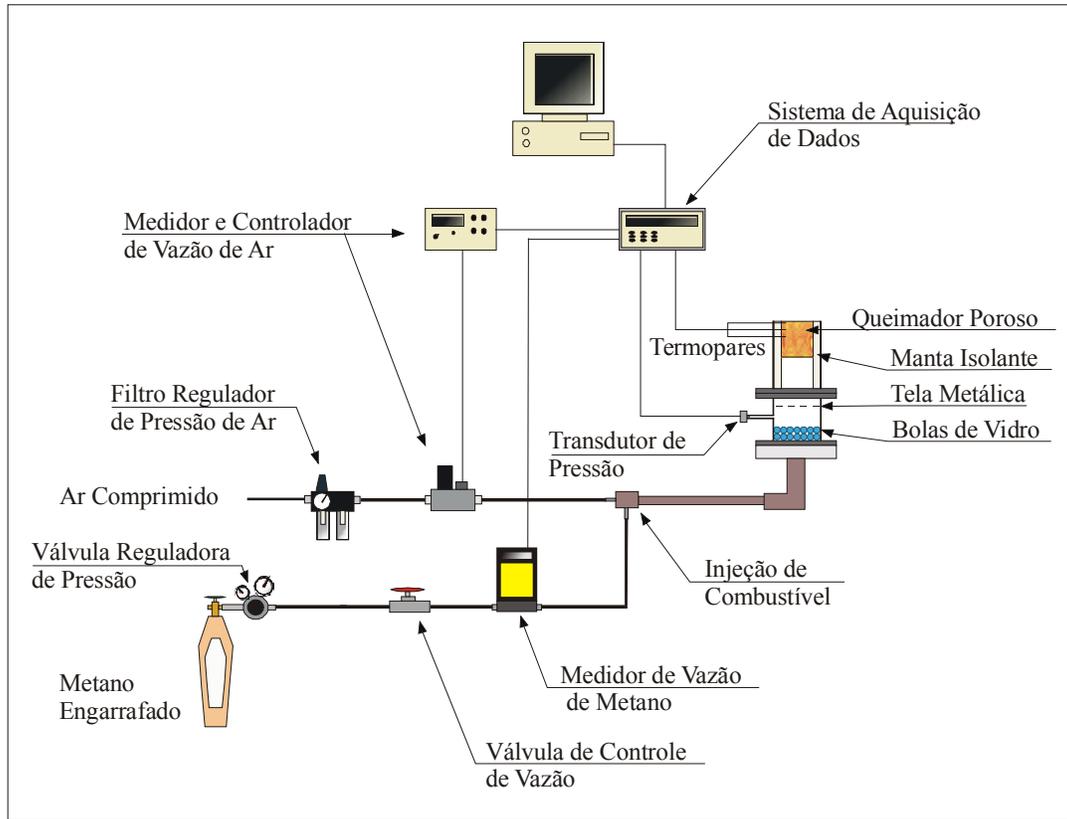


Figura 2. Desenho esquemático da bancada experimental de teste de queimadores porosos.

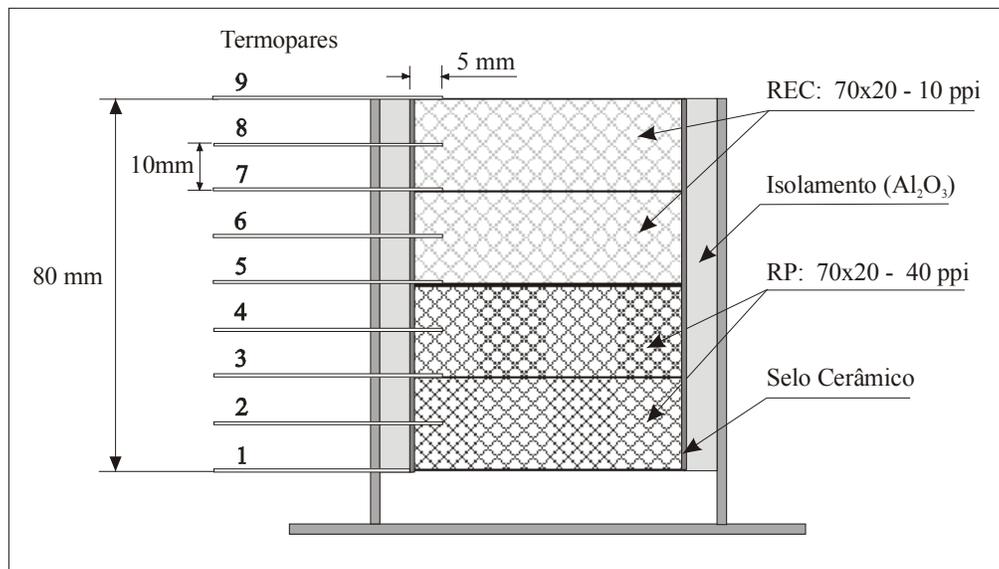


Figura 3. Desenho esquemático do queimador mostrando uma das três baterias de termopares instaladas.

A existência de uma interface entre duas regiões de tamanhos de poros distintos tem por objetivo forçar a estabilização da chama no interior do meio poroso. Desta forma, a chama, que se propaga bem na REC, é subitamente barrada na RP, devido à excessiva perda de calor para a superfície dos poros, fazendo com que a frente de chama se estabilize na interface entre as duas regiões (Mößbauer et al, 1999).

Três baterias verticais de nove termopares cada uma foram montadas ao redor do queimador - a Fig. (3) mostra uma delas. A distância entre cada termopar é de aproximadamente 10 mm, permitindo que se acompanhe o deslocamento da frente de chama através do queimador.

Os experimentos seguiram a metodologia proposta por Hsu et al (1993). Primeiramente escolhe-se uma condição de operação em que a chama entre no meio poroso ($\Phi = 0,7$ e $u_{ch} = 5$ cm/s). Então, deixa-se que a chama se propague até a interface entre REC e RP, aquecendo a matriz sólida e, em seguida, ajustam-se as vazões de ar e metano para a razão de equivalência e velocidade de chama que se deseja testar. Desta forma, os experimentos são realizados em condições mais próximas do funcionamento real do queimador. Em seguida, a vazão total de mistura é variada de pequenos incrementos, buscando-se descobrir os valores máximo e mínimo de velocidade entre os quais a chama consegue se estabilizar nesta a relação de equivalência. Este processo foi repetido reduzindo-se a relação de equivalência até o ponto em que não se conseguia mais estabilizar uma chama dentro do meio poroso independentemente da vazão. O último valor de Φ em que se consegue obter uma chama estável dentro do meio poroso é assumido como sendo o limite inferior de inflamabilidade

Defini-se que a chama não é mais estável no momento em que qualquer parte dela saia da REC ou entre na RP. A velocidade de chama é calculada dividindo-se o fluxo total de gases pela área da seção transversal do queimador.

Através da análise de propagação de erros, estima-se que o erro de medição nas velocidades de chama apresentadas varia de 3 a 6% e nas relações de equivalência de 1 a 8%, dependendo do ponto de operação em questão.

3. Resultados e Discussão

A Fig. (4) mostra os limites de estabilidade de chama para a queima de metano e ar pré-misturados em um meio poroso de zirconita. Para cada relação de equivalência existem velocidades máxima e mínima entre as quais é possível estabilizar uma chama dentro da REC. Os pontos assinalados no gráfico representam chamas estáveis obtidas nos testes, sendo que dois polinômios de segundo grau foram usados para representar a tendência dos limites superior e inferior de estabilidade de chama (linhas cheias). Esta possibilidade de variação da velocidade de chama melhora o controle de temperatura e potência, facilitando a adequação do equipamento a um determinado processo. A linha tracejada representa uma chama livre laminar de metano - medições realizadas por Zhu et al (1988). São ainda apresentadas algumas linhas de mesma potência cortando o diagrama de estabilidade de chama. Os testes foram sistematicamente interrompidos assim que qualquer ponto do queimador atingia 1550°C , evitando problemas de degradação térmica da cerâmica. Por este motivo, os experimentos ficaram restritos a relações de equivalência abaixo de 0,64.

Como se esperava, a faixa de estabilidade vai se estreitando a medida que a relação de equivalência é diminuída. A mínima relação de equivalência em que foi possível estabilizar uma chama foi de 0,40 (equivalente a 4 % de metano em volume). Comparado a um queimador convencional, o queimador poroso testado é capaz de queimar misturas 20% mais pobres em combustível.

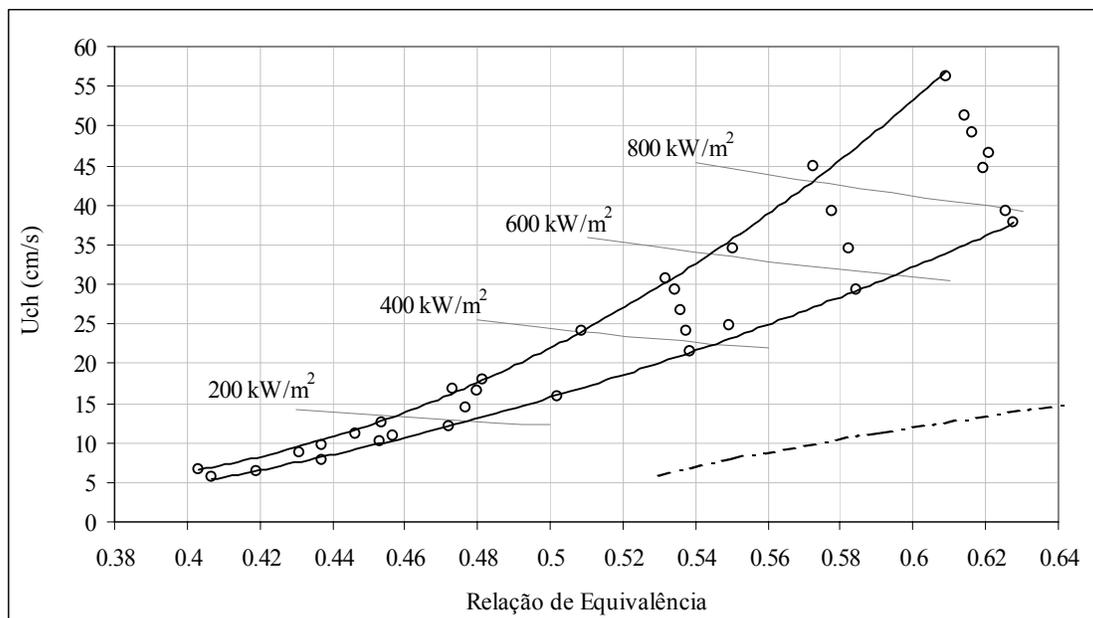


Figura 4. Velocidade de chama em função da relação de equivalência na queima de metano e ar pré-misturados em uma espuma cerâmica de zirconita (linhas cheias) e em uma chama convencional (linha tracejada - Zhu et al, 1988).

As velocidades de chama obtidas são bem maiores que as velocidades de chama livre. A velocidade laminar de uma chama livre de metano e ar, na relação de equivalência de 0,53, é de aproximadamente 6 cm/s. Para o presente queimador, na mesma relação de equivalência, a velocidade de chama varia em uma faixa de 20 a 30 cm/s, isto é, de três a cinco vezes maior. A máxima velocidade de chama livre de metano - medida por Zhu et al (1988) numa relação

de equivalência de 1,1 - ficou em torno de 40 cm/s. Para o queimador testado, na relação de equivalência de 0,61, a velocidade máxima obtida foi de 56,3 cm/s.

A Fig. (5) mostra a variação no perfil de temperatura através do queimador quando a velocidade de chama é aumentada de 15 para 21 cm/s, mantendo-se a relação de equivalência constante em 0,50. O eixo das abscissas é adimensionalizado pelo comprimento total do queimador (L_q); assim, o meio poroso se estende de 0 a 1 (em 0,5 se situa a interface entre as regiões de pré-aquecimento e estabilização de chama). Em cada posição a temperatura apresentada é uma média dos três termopares montados em torno do queimador. Como a ponta de cada termopar entra em equilíbrio térmico com os gases e com o sólido através de convecção, radiação e condução, a medição fornecida por estes sensores deve ser entendida como uma média entre as temperaturas da fase gasosa e da fase sólida naquela posição. Quando o fluxo de gases é aumentado a posição da frente de chama tende a se deslocar em direção à superfície do queimador, a temperatura máxima na zona de reação sobe, passando de 1130 para 1210°C e, da mesma forma, sobe a temperatura superficial, passando de 790 para 875°C.

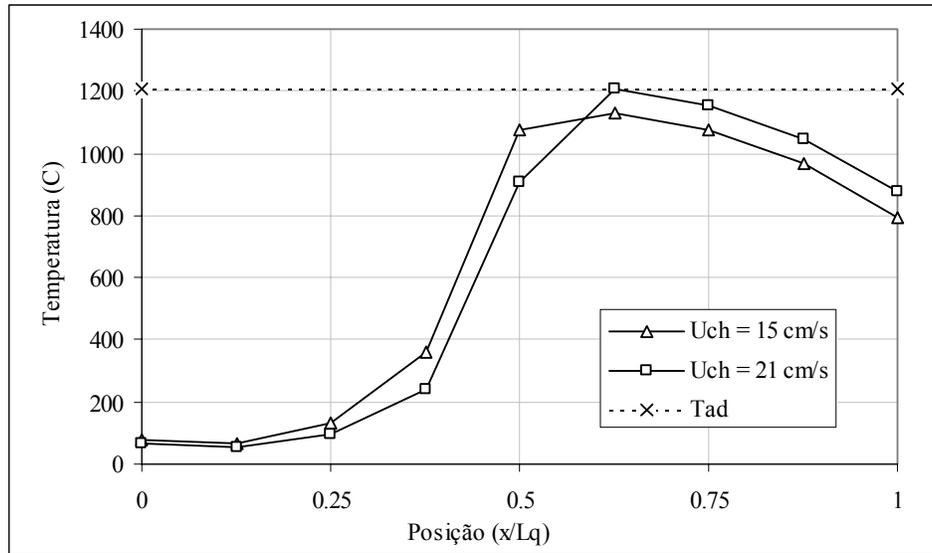


Figura 5. Variação do perfil de temperatura do queimador com a velocidade de chama para uma relação de equivalência de 0,50.

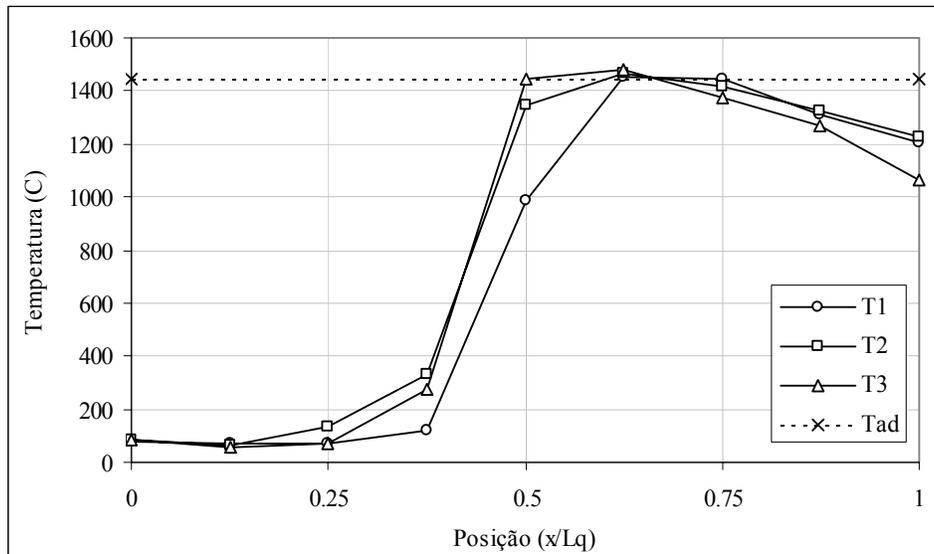


Figura 6. Perfis de temperatura a través do queimador medidos pelas três baterias de termopares (T1, T2 e T3) para $\Phi = 0,63$ e $u_{ch} = 37,7$ cm/s.

A Fig. (6) mostra os perfis de temperatura medidos pelas três baterias de termopares (aqui designadas por T1, T2 e T3) para uma chama com $\Phi = 0,63$ e $u_{ch} = 37,7$ cm/s. Nesta condição o queimador apresentou temperaturas máximas na

zona de reação entre 1450 e 1480°C, maiores, portanto, que a temperatura adiabática de chama para esta relação de equivalência, que é de 1442°C. Na superfície do queimador, devido à troca de calor com o meio poroso, a temperatura dos gases é novamente mais baixa que a temperatura adiabática, variando de 1130 a 1200°C.

A posição da frente de chama coincide para as três baterias de termopares, no entanto, os perfis de temperatura diferem bastante, o que deixa claro que a frente de chama não é plana. Na verdade, a frente de combustão assume uma configuração tridimensional dentro do queimador devido à falta de homogeneidade da estrutura porosa que acaba criando canais preferenciais para o escoamento dos gases.

Outro aspecto que exerce influência no formato tridimensional da frente de chama é a perda de calor pelas laterais do queimador. Devido às imperfeições no isolamento existe uma tendência de que nas bordas do queimador, mais próximas ao isolamento, a temperatura da chama seja um pouco mais baixa que no centro. Assim, como a velocidade de chama é proporcional à temperatura dos gases, nestas regiões mais frias a frente de combustão tende a ser arrastada pelo escoamento em direção à superfície do queimador até atingir uma nova condição de equilíbrio. O efeito contrário ocorre quando a frente de chama se estabiliza próxima à superfície. Neste caso, devido à perda de calor por radiação térmica para o ambiente, é a região central do queimador que mais se resfria.

O queimador pôde operar com temperaturas bem reduzidas quando queimava misturas pobres em combustível. Como pode ser observado na Fig. (7), para uma chama com $\Phi = 0,40$ e $u_{ch} = 6,6$ cm/s a temperatura máxima alcançada na região de reação ficou em torno de 950°C, caindo para cerca de 630°C na superfície. O cálculo da concentração de equilíbrio de NO para a condição de operação da Fig. (6) ($\Phi = 0,63$ e $T = 1450^\circ\text{C}$) e da Fig. (7) ($\Phi = 0,40$ e $T = 950^\circ\text{C}$), usando o código STANJAN, resultou em 1923 e 191 ppm respectivamente. Isto demonstra um potencial de redução nas emissões de NOx quando o queimador opera em temperaturas baixas.

Dentro da faixa em que os testes foram realizados a potência variou de 90 kW/m², na relação de equivalência de 0,40, até 1100 kW/m², na relação de equivalência de 0,61, resultando em uma razão entre potência máxima e mínima de mais de doze vezes. Esta razão é maior do que as que se verificam em queimadores comuns (de três a cinco vezes), mas ainda menor que em outros queimadores porosos (Möbbaauer et al (1999) se referem a razões de até 20 vezes).

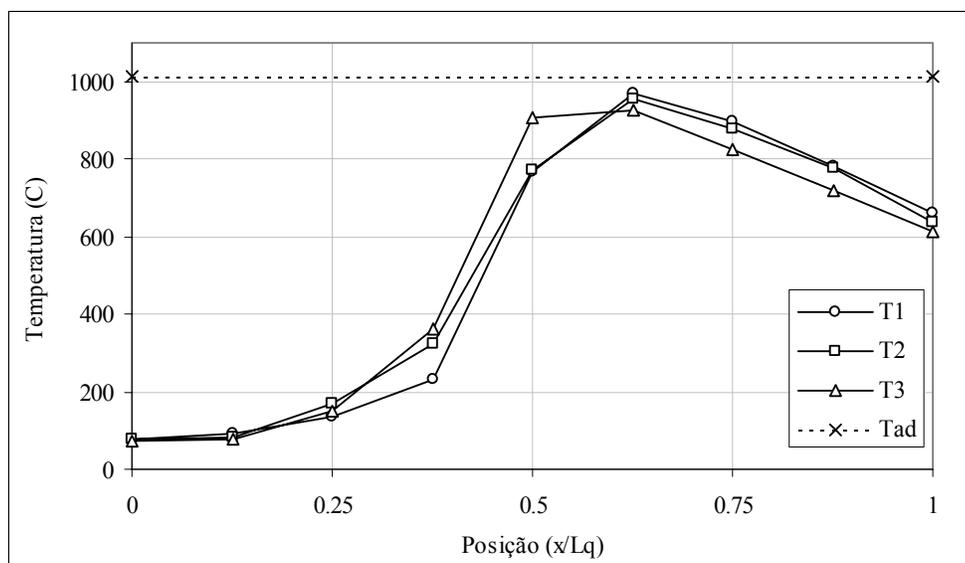


Figura 7. Perfil de temperaturas através do queimador para $\Phi = 0,40$ e $u_{ch} = 6,6$ cm/s.

Um queimador feito com espumas cerâmicas de carbeto de silício também foi testado na bancada. Este queimador apresentou um desempenho inferior ao de zirconita devido às restrições em sua temperatura máxima de operação (1300°C), fazendo com que os experimentos fossem realizados apenas na faixa de relação de equivalência de 0,46 a 0,50 e, mesmo assim, os limites de estabilidade de chama não puderam ser corretamente avaliados devido às altas temperaturas alcançadas pela fase sólida. A utilização de esponjas de carbeto de silício de maior qualidade deve estender a faixa de temperatura de operação deste queimador para valores em torno de 1600°C (Möbbaauer et al, 1999).

As velocidades de chama medidas no queimador de carbeto de silício foram um pouco mais altas que as obtidas com o de zirconita. Na relação de equivalência de 0,47, por exemplo, temos velocidades de chama na faixa de 20 a 26 cm/s para o carbeto de silício e de 13 a 17 cm/s para a zirconita. Um dos fatores que explica este comportamento é a alta condutividade térmica do carbeto de silício quando comparado à zirconita (a 1000°C a condutividade térmica do carbeto de silício é cerca de cinco vezes maior que a da zirconita); assim, como a velocidade de chama é proporcional à condutividade térmica do meio, é esperado que o queimador de carbeto de silício apresente maiores velocidades de chama.

Tanto o queimador de zirconita quanto o de carvão de silício apresentaram grande inércia térmica. Isto pôde ser observado quando se simulava uma oscilação no fluxo de metano, provocando o apagamento da chama. Assim que o fluxo se restabelecia, mesmo após vários segundos, a chama voltava a se acender sem necessidade de intervenção do operador.

4. Conclusões

Os resultados obtidos com um queimador de zirconita comprovam a capacidade dos meios porosos de estender o limite inferior de inflamabilidade dos combustíveis. A mínima relação de equivalência na qual foi possível obter uma chama estável para a queima de metano e ar pré-misturados foi de 0,40 (20% mais pobre que em um queimador convencional). Os resultados mostram também a possibilidade de variação de velocidade de chama para uma mesma relação de equivalência.

A presença do meio poroso na região de reação permitiu que o queimador alcançasse maiores temperaturas e velocidades de chama que um queimador convencional. Em alguns pontos de operação a temperatura na região de reação superou a temperatura adiabática de chama; como em $\Phi = 0,63$ e $u_{ch} = 37,7$ cm/s, onde a temperatura foi, em média, 30°C superior. Foram medidas velocidades de chama entre três e cinco vezes maiores que as velocidades de chama laminar de metano.

Dentro da faixa em que os testes foram realizados a potência do queimador variou de 90 kW/m², na relação de equivalência de 0,40, até 1100 kW/m², na relação de equivalência de 0,61, resultando em uma razão entre potência máxima e mínima de mais de doze vezes. O queimador apresentou também grande inércia térmica, o que o torna insensível a pequenas oscilações no fluxo de reagentes.

Os testes realizados com um queimador de carvão de silício revelaram sérias restrições de temperatura de operação, devido à degradação térmica do material.

Os trabalhos experimentais continuam em andamento investigando a relação entre os parâmetros térmicos e de escoamento com as características de estabilidade de chama dentro do meio poroso. Pretende-se ainda adicionar à bancada os sistemas de medição da radiação infravermelha e análise dos gases da combustão, possibilitando assim otimizar a configuração do queimador para aumentar a sua eficiência de radiação e minimizar a emissão de poluentes.

Os estudos se concentram na utilização de espumas cerâmicas de baixo custo. Para tanto, esforços estão sendo investidos na fabricação de estruturas mais homogêneas e mais estáveis, destinadas especificamente à aplicação em queimadores porosos.

5. Agradecimentos

Agradecemos aos alunos Márcio Alexandre Laranjeira e Adriano Soares de Assis Filho pela inestimável ajuda na montagem da bancada e condução dos experimentos. Este trabalho foi executado com auxílio financeiro do CNPq (Auxílio Individual à Pesquisa Proc. No. 467641/2000-5), do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural - PRH-09/MECPETRO e da Rede Gás Energia/FINEP (Projeto Queimapor, Plano Nacional de Ciência e Tecnologia do Setor Petróleo e Gás Natural, Edital CTPETRO 2001, modalidade encomenda).

6. Referências

- Bouma P. H., De Goey L. P. H., 1999, "Premixed combustion on ceramic foam burners", *Combustion and Flame* 119:133-143.
- Hardesty D. R. and Weinberg F. J., 1974, "Burners producing large excess enthalpies", *Comb. Sci. and Tech.* vol. 8, pp. 201-214.
- Howell J. R., Hall M. J., Ellzey J. L., 1996, "Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media", *Prog. Energy Combustion Science*, Vol. 22, pp. 121-145.
- Hsu, P.-F., Evans, W. D., Howell, J. R., 1993, "Experimental and Numerical Study of Premixed Combustion Within Nonhomogeneous Porous Ceramics", *Comb. Sci. and Tech.*, Vol. 90, pp. 149-172.
- Hsu, P. F., 1996, "Experimental study of the premixed combustion within the nonhomogeneous porous ceramic media", *National Heat Transfer Conference*, v.6, ASME.
- Khanna, R., Goel, R. and Ellzey, J. L., 1994, "Measurements of emissions and radiation for methane combustion within a porous medium burner", *Comb. Sci. and Tech.*, 99:133-142.
- Kotani Y., Takeno T., 1982, "An experimental study on stability and combustion characteristics of an excess enthalpy flame", 19th Symposium on Combustion / The Combustion Institute, pp.1503-1509.
- Min D. K. and Shin H. D., 1991, "Laminar premixed flame stabilized inside a honeycomb ceramic", *Int. J. Heat and Mass Transfer* 34,341-356.
- Möbauer S., Pickenäcker, O., Pickenäcker, K., Trimis, D., 1999, "Application of the Porous Burner Technology in Energy and Heat Engineering", V International Conference on Technologies for a Clean Air Environment, Lisbon.
- Rumminger M., 1996, "Numerical and Experimental Investigation of Heat Transfer and Pollutant Formation in Porous Direct-Fired Radiant Burners" PhD Theses, University of California, Berkeley.

Zhu D. L., Egolfopoulos F. N. and Law C. K., 1988, "Experimental and numerical determination of laminar flame speeds of methane/(Ar, N₂, CO₂)-Air mixtures as function of stoichiometry, pressure and flame temperature", 22th Symposium on Combustion/The Combustion Institute, pp. 1537-1545.
ECO Ceramics, <http://www.ecoceramics.nl>, web page.
Alzeta, <http://www.alzeta.com>, web page.

MEASUREMENT OF THE STABILITY LIMITS FOR THE PREMIXED METHANE/AIR COMBUSTION WITHIN CERAMIC FOAMS.

Fernando Marcelo Pereira

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC
fernando@cet.ufsc.br

Amir Antonio Martins de Oliveira Jr.

Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal de Santa Catarina
Florianópolis - SC
amirol@emc.ufsc.br

Abstract. *The stability limits for the premixed methane/air combustion within porous ceramic were measured for an arrangement of four ceramic foam disks made of zirconia and silicon carbide. The arrangement consists of two ceramic disks of 40 ppi followed by two disks of 10 ppi, each disk with 20 mm thickness. For the zirconia burners the lean flammability limit was found in the equivalent ratio of 0,40. For each equivalent ratio there was a range of velocities in witch the flame stabilization was possible. The silicon carbide burners were degraded at the maximum temperature used. The results show the potential for the use of the available zirconia porous ceramics in the design of low cost radiant porous burners for use with temperatures below 1550°C.*

Keywords. *combustion, porous media, excess enthalpy.*