

Dynamika spalování

Spalování = organizované a řízené hoření paliva

- skládá z řady fyzikálních a chemických dějů
- děje se vzájemně se prolínají nebo na sebe navazují = probíhají v čase paralelně a v sérii
- celková doba hoření

$$\tau_c = (\tau_f + \tau_{ch}) \cdot \gamma$$

- τ_{ch} je doba potřebná k proběhnutí chemických reakcí
- τ_f je doba potřebná k proběhnutí fyzikálních dějů
- součinitel $\gamma < 1$ vyjadřuje časové překrývání chemických a fyzikálních dějů při spalování

1

Typy spalování

spalování kinetické

$$\tau_{ch} \gg \tau_f \text{ resp. } \tau_c \approx \tau_{ch}$$

difúzní

$$\tau_{ch} \ll \tau_f$$

spalování homogenní

fáze paliva a oksyličovadla shodné
heterogenní

fáze paliva a oksyličovadla rozdílné

2

Kinetika spalovacích reakcí

- Kinetika spalování je nauka o průběhu spalovacích reakcí a závislosti rychlosti reakcí na jednotlivých faktorech, jako jsou
 - koncentrace reagujících látek,
 - teplota,
 - tlak,
 - vliv katalyzátorů aj.
- Na rychlosti reakce závisí
 - intenzita technologického děje,
 - velikost zařízení,
 - produkce za časovou jednotku apod.
- Znalost zákonů kinetiky umožňuje
 - intenzifikovat spalovací proces,
 - řídit spalování k maximální účinnosti,
 - minimalizovat tvorbu škodlivin apod.

3

Kinetika spalovacích reakcí

- podmínkou pro průběh reakce jsou srážky molekul spolu reagujících hmot
- při srážce se musí molekuly přiblížit tak, aby se elektrony a atomy dostaly navzájem do sféry silového působení, pak dojde k jejich přeskupení a vzniku nové molekuly
- pro vznik reakce je rozhodující
 - energie srážek – závisí např. na teplotě
 - četnost srážek – závisí na počtu molekul, tedy na koncentraci látek do reakce vstupujících
- koncentrace látky je chápána jako množství hmoty v objemové jednotce

4

Kinetika spalovacích reakcí

Rychlostí hoření

- charakterizuje intenzitu chemických reakcí při spalování
- závisí na rychlosti pohybu molekul a na jejich počtu v objemové jednotce - na koncentraci reagujících hmot
- vyjadřuje se
 - časovou změnu koncentrace složek hořlaviny

$$-dC_{A1}/d\tau$$

- nebo časovou změnu koncentrace výsledných produktů

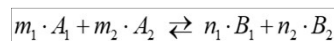
$$+dC_{A2}/d\tau$$

5

Rychlost hoření

Příklad

- spalování m_1 molekul paliva A_1 s m_2 molekulami oksyličovadla, při němž vzniká n_1 a n_2 molekul produktů B_1 a B_2



- rychlost reakce lze vztáhnout buď na hořlavinu či oksyličovadlo
 $w_{A1} = -dC_{A1}/d\tau$ či $w_{A2} = -dC_{A2}/d\tau$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
- nebo na konečné produkty spalování
 $w_{B1} = +dC_{B1}/d\tau$ či $w_{B2} = +dC_{B2}/d\tau$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
- reakční rychlosti nejsou obecně stejné, jejich vztah lze vyjádřit poměrem počtu molekul v reakci

$$w_{A1} = w_{A2} \cdot m_1 / m_2 = w_{B1} \cdot n_1 / n_2 = w_{B2} \cdot m_1 / n_2$$

6

Řád reakce

- řád spalovací reakce (zleva do prava) udává součet

$$m = m_1 + m_2$$
- řád vratné reakce, např. disociace produktů spalování (zprava do leva) udává součet

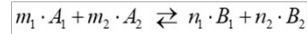
$$n = n_1 + n_2$$

7

Zákon o působení aktivní hmoty

- reakční rychlost je úměrná součinu okamžitých molekulárních koncentrací reagujících látek

Příklad: spalování dle rovnice



- rychlost pro reakci zleva doprava (hoření) je

$$w_1 = w_{A_1} = -dC_{A_1} / d\tau = k_1 \cdot C_{A_1}^{m_1} \cdot C_{A_2}^{m_2} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

kde k_1 je konstanta rychlosti reakce, exponenty m_1 a m_2 určují řád reakce a součin koncentrací $C_{A_1}^{m_1} \cdot C_{A_2}^{m_2}$ vyjadřuje pravděpodobnost srážek molekul A_1 a A_2

- přítom současně vzrůstá koncentrace produktů spalování a možnost vratné reakce (ve směru zprava do leva) se zvětšuje

$$w_2 = w_{B_1} = +dC_{B_1} / d\tau = k_2 \cdot C_{B_1}^{n_1} \cdot C_{B_2}^{n_2} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

8

Zákon o působení aktivní hmoty

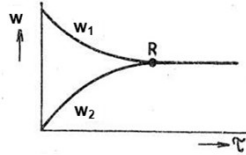
- takže výsledná rychlost reakce spalování bez přísunu dalšího paliva nebo oksyličovadla

$$w = w_1 - w_2 = w_{B_1} = k_1 \cdot C_{A_1}^{m_1} \cdot C_{A_2}^{m_2} - k_2 \cdot C_{B_1}^{n_1} \cdot C_{B_2}^{n_2} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

se zmenšuje až $w = 0$, t.j. $w_1 = w_2$

- stav, ve kterém se ustálily koncentrace všech látek v soustavě je označován jako rovnovážný – koncentrace všech zúčastněných látek je konstantní, přičemž však probíhá reakce přímá i opačná stejnou rychlostí
- pro ustálený stav lze definovat konstantu rovnovážného stavu dané reakce

$$K_r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_{A_1}^{m_1} \cdot C_{A_2}^{m_2}}{C_{B_1}^{n_1} \cdot C_{B_2}^{n_2}}$$



9

Zákon o působení aktivní hmoty

- molární koncentrace reagujících látek $C_i = m_i / V$ (resp. $= n_i / V$) lze vyjádřit pomocí stavové rovnice plynů $p_i \cdot V = m_i \cdot R \cdot T$ ve tvaru

$$C_i = \frac{p_i}{R \cdot T} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$$

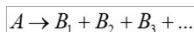
- pak K_r lze vyjádřit v závislosti na parciálních tlacích složek p_i , absolutní teplotě T , na univerzální plynové konstantě R a na změně součtu molekul před a po reakci $\Delta m = n_1 + n_2 - m_1 - m_2$

$$K_r = \frac{p_{A_1}^{m_1} \cdot p_{A_2}^{m_2}}{p_{B_1}^{n_1} \cdot p_{B_2}^{n_2}} \cdot (R \cdot T)^{\Delta m} = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta m}$$

10

Monomolekulární nevratná reakce při spalování (reakce 1. řádu, $n = 1$)

- např. tepelné rozklady uhlíkatu a síranu v popelovinách, nebo nevratné disociace plynů

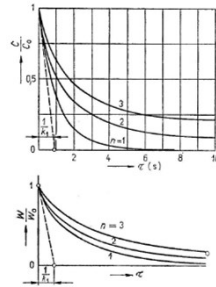


- rovnice pro rychlost se zjednoduší na výraz

$$w = -dC_A / d\tau = k_A \cdot C_A$$

- integrací vychází vztahy pro časový průběh změny molární koncentrace a pro průběh rychlosti reakce

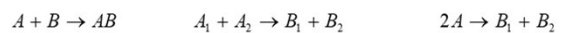
$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_A \cdot \tau} \quad w = k_A \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_A \cdot \tau} = w_0 \cdot e^{-k_A \cdot \tau}$$



11

Bimolekulární nevratné reakce při spalování (reakce 2. řádu, $n = 2$)

- typy reakcí



- molární koncentrace složek C_1 a C_2 vstupujících do reakce jsou obvykle stejné, t.j. $C_1 = C_2 = \bar{C}$
- rovnice pro rychlost se zjednoduší na výraz

$$w = -dC / d\tau = k \cdot C^2$$

- po integraci vychází pro časový průběh koncentrace výchozí složky C_0 a rychlosti reakce rovnice

$$C = \frac{C_0}{1 + k \cdot C_0 \cdot \tau} \quad w = \frac{k \cdot C_0^2}{(1 + k \cdot C_0 \cdot \tau)^2} = \frac{w_0}{\left(1 + \frac{w_0}{C_0}\right)^2}$$

12

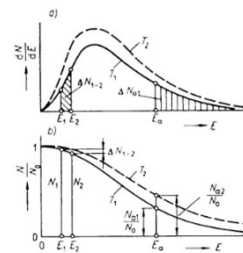
Aktivační energie

- elementární chemické děje při spalování
 - mohou probíhat jen mezi molekulami paliva a oksylčivadla
 - jen tehdy, když přijdou tyto molekuly spolu do styku
 - jedná se však jen podmínky nutné, nikoli postačující.
- Příklad**
- podle kinetické teorie plynů činí počet srážek molekul H₂ a O₂ ve směsi o objemu 1 m³ při t = 0°C a p = 0,1 MPa celkem 10²⁹ za 1 s,
 - přesto při této teplotě exotermická reakce slučovací probíhá velmi pomalu
 - pro vznik chemické reakce musí ještě při střetu molekul nastat podmínky k zrušení vnitřní molekulové vazby
 - minimální energie potřebná k přetvoření molekulových vazeb paliva a oksylčivadla má pro určitý druh reakce zcela určitou hodnotu a nazývá se aktivační energie E_a [J/mol].

13

Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- celková kinetická energie E_c chaotického pohybu všech N₀ molekul v určitém uzavřeném prostoru o objemu V je rozdělena na jednotlivé molekuly nestejněměrně
- je tím vyšší, čím je vyšší teplota plynu
- rozdělení energie E na určitý počet molekul lze vyjádřit analytickým vztahem



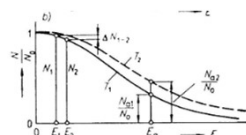
$$\frac{dN}{dE} = \frac{2}{\pi} \cdot N_0 \cdot \sqrt{\frac{E}{(R \cdot T)^3}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

a) křivka distribuce energie
b) závislost počtu molekul N, majících energii 0 až E, na hodnotě energie E

14

Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- Počet molekul ΔN_{1,2} mající energii v rozmezí E₁ a E₂ je dán rozdílem N₁ - N₂ integrační křivky podle obr. b, protože platí



$$\Delta N = N_1 - N_2 = \int_{E_1}^{E_2} \frac{2}{\pi} \cdot N_0 \cdot \sqrt{\frac{E}{(R \cdot T)^3}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dE$$

- Počet molekul schopných uskutečnit spalovací reakci lze určit z podmínky, že jejich energie E ≥ E_a, a je

$$\Delta N_a = N_0 - N_\infty = \int_{E_a}^{\infty} \frac{2}{\pi} \cdot N_0 \cdot \sqrt{\frac{E}{(R \cdot T)^3}} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot dE$$

15

Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- integrál lze nahradit konvergentní řadou, jejíž 1. člen N₀ · e^{-E_a/R·T} je větší než 97 % ΔN_a
- po zanedbání dalších členů možno přibližně uvažovat, že

$$\Delta N_a \approx N_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

- universální plynové konstanta R = 8,31696 kJ·kmol⁻¹·K⁻¹
- celkový počet molekul v 1 kmol je N₀ = (6,02486 ± 0,00016) · 10²⁶
- bez energetického omezení by byla rychlost spalovací reakce w₀ dána pravděpodobností poměru všech srážek mezi molekulami n₀ v 1 m³ za 1 s ku celkovému počtu molekul N₀ v 1 m³ objemu, t.j.

$$w_0 = \frac{n_0}{N_0} \approx \frac{n_0}{6,025 \cdot 10^{26}}$$

16

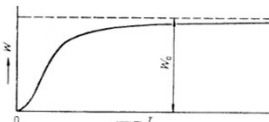
Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- z počtu srážek n₀ však reagují jen ty molekuly, jejichž energie při teplotě T je E ≥ E_a, t.j. jen

$$n_a = n_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{takže} \quad w = w_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

- tato závislost reakční rychlosti hoření na teplotě se nazývá

Arrheniův zákon



- platí i pro reakce vyššího řádu než 1., např. z - řád

$$w = w_0 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_{a3}}{R \cdot T}} \cdot \dots \cdot e^{-\frac{E_{az}}{R \cdot T}} = w_0 \cdot e^{-\sum \frac{E_{ai}}{R \cdot T}} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

17

Důsledky Arrheniova zákona

Reakční rychlost při spalování

- prudce vzrůstá s teplotou směsi
- snižuje se s růstem aktivační energie E_a

- pro urychlení a zkvalitnění spalování všech druhů a zejména pak méněhodnotných paliv má velký význam ohřev spalovacího vzduchu

Počet srážek n₀ a tím i maximálně možná rychlost w₀ reakce je sice úměrná teplotě T, avšak podstatně méně výrazně než

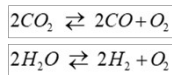
$$\text{hodnota aktivačního faktoru } e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

- w₀ pro běžné teploty hořlavé směsi před spalováním možno pro určitou reakci uvažovat za konstantu nezávislou na teplotě

18

Disociace produktů hoření

- při teplotách překračujících 1500°C dochází k rozkladu některých složek spalin, zejména oxidu uhličitého a vodní páry - projevují se opačné, disociační reakce
- tyto reakce jsou endotermické a reakční teplo se odebírá spalínám, jejichž teplota se proto snižuje
- disociační reakce jsou popsány rovnicemi



- disociační reakce spějí k rovnovážnému stavu, určenému rovnovážnou konstantou K_{dis} , která souvisí s rovnovážnou konstantou původní přímé reakce vztahem $K_{dis} = 1/K$

19

Disociace produktů hoření

Vliv teploty na stupeň disociace CO_2

t	°C	1500	2000	2500	3000
CO_2	%	0,8	4	19	40

- Disociace vodní páry je nepatrná až do teplot 1600-1700 °C, kdy je stupeň disociace při obvyklé koncentraci vodní páry ve spalínách cca 1 - 2 %,
- Disociace spalin snižuje množství tepla uvolněného při spalování v ohništi a způsobuje změnu objemu a složení spalin
- Za ohništěm v oblasti nižších teplot produkty disociace dohořívají

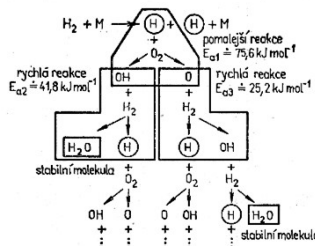
20

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

- oxidace hořlavých složek paliva neprobíhá při spalování podle stechiometrických rovnic přímo, ale přes dílčí (částečné) reakce
 - potřebují k realizaci nižší aktivační energie
 - jsou proto pravděpodobnější.

Příklad:

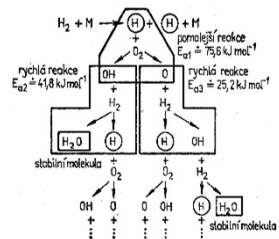
- spalování vodíku
- $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



21

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

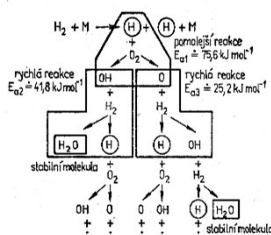
- aktivními radikály, které jsou iniciátory reakce v celém souhrnu, jsou atomy vodíku H
- reagují s molekulou kyslíku pomalou reakcí o aktivační energii $E_{a1} \approx 75,6 \text{ kJ/mol}$ na
 - radikál OH
 - atomární kyslík O
- hydroxylový aniont OH reaguje rychlou reakcí o aktivační energii $E_{a2} \approx 41,8 \text{ kJ/mol}$ s 1 molekulou vodíku H_2 a vzniká
 - stabilní molekula vodní páry H_2O
 - další vodíkový aktivní radikál
- atom kyslíku O reaguje, s molekulou H_2 jinou rychlou reakcí o aktivační energii $E_{a3} \approx 25,2 \text{ kJ/mol}$, při níž vzniká
 - další OH radikál
 - aktivní radikál H



22

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

- tak vzniknou z 1 radikálu ve formě atomu vodíku H současně
 - 1 stabilní molekula H_2O
 - 2 další aktivní radikály H , které jsou dalšími iniciátory a umožňují tím chod řetězové reakce spalování vodíku
- za teplot nižších než 500 až 600 °C má řetězová reakce charakter normálního hoření
- při vyšších teplotách může rychle přejít v řetězovou reakci výbušného spalování

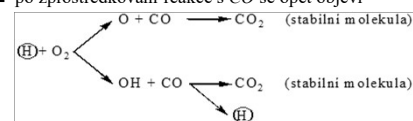


23

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

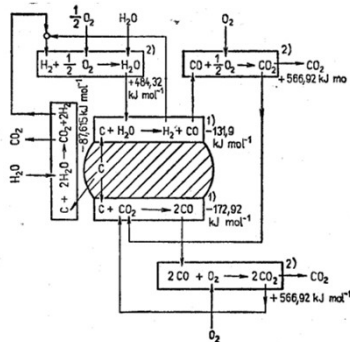
Mechanismus oxidace atomárního uhlíku C v tuhých i kapalných palívech a CO

- dokonale vysušená směs uhlíku C resp. CO s kyslíkem O_2 (se suchým vzduchem), t.j. bez stopy H_2O
 - do teploty 700 °C chemicky vůbec nereaguje
 - nad touto teplotou probíhá jen pomalá reakce C a CO_2 , na $2CO$ a mezi CO a $\frac{1}{2} O_2$ na CO_2 , a to ještě jen u stěn spalovací komory.
- k rozběhnutí intenzivní reakce je třeba iniciátoru v podobě malého množství H_2 nebo H_2O
 - vzniká aktivní radikál atomárního vodíku H
 - dočasně přejde na radikál OH
 - po zprostředkování reakce s CO se opět objeví



24

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

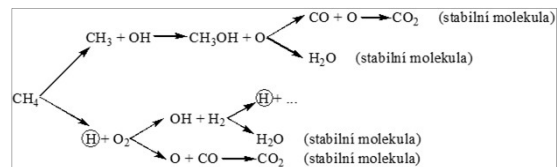


1)- povrchová reakce, 2)- prostorové reakce

25

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

Model spalování metanu je rovněž velmi složitý a může probíhat např. takto:



26

Heterogenní spalování

- = fáze paliva a oksyličovadla jsou odlišné, např. spalování pevného uhlíku, koksu a sazí se vzduchem
- spalování tuhých i kapalných paliv je spalování smíšené
 - prchavá hořlavina (plynná fáze) se spaluje kinetickými reakcemi
 - pevná fáze se spaluje heterogenními reakcemi
- měrným povrch paliva S [m^2/kg] = plocha tvořící rozhraní rozdílných fází paliva a oksyličovadla, která rozhoduje o rychlosti oxidace, t.j. rychlosti hoření.
- při hoření se z povrchu uvolňují plynné spaliny, které při pomalém odvodu od povrchu brání přístupu kyslíku k hořlavině
- vzájemná látková výměna O_2 a spalin se děje difúzí
- rychlost difúze je podstatně pomalejší než chemické děje

$$\tau_f \gg \tau_{ch}$$

27

Heterogenní spalování

- při malé relativní rychlosti proudění mezi oksyličovadlem a palivem převládá charakter difúze molekulární a rychlost spalovací reakce je pomalá

$$w = \frac{dC_{hoř}}{d\tau} \doteq w_{dif} = -D \cdot S \cdot \frac{C_{O_2max} - C_{O_2hoř}}{x} = -\beta \cdot \Delta C_{O_2}$$

neboť součinitel molekulární difúze

$$D = \frac{R \cdot T}{N_o} \cdot \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

závisí jen na

- teplotě T [K],
- univerzální plynové konstantě R [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
- Avogadrovo číslo $N_o = 6,0246 \cdot 10^{23}$ molekul $\cdot \text{mol}^{-1}$
- poloměru molekuly r [m]
- dynamické viskozitě η [Pa.s].

28

Heterogenní spalování

- Rychlost spalovací reakce lze zvětšit uplatněním difúze konvekční při tzv. spalování vířivém, kdy relativní rychlost w_{rel} vzájemného proudění oksyličovadla w_o a paliva w_{pv} dosahuje hodnot až 100 m/s
- Součinitel konvekční difúze β
 - závisí na Reynoldsově a Prandtlově čísle
 - počítá se z kritériální rovnice pro daný případ přenosu hmoty

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{\lambda} = k \cdot Pr^m \cdot Re^n \quad \text{kde} \quad Re = f(w_{rel})$$

29

Difúzní spalování

- uplatňuje se u převážně většiny průmyslových spalovacích zařízení na tuhá paliva
- při spalování tuhých a kapalných paliv za teplot nad 1000 °C probíhají chemické reakce již tak rychle, že o rychlosti hoření zrn nebo kapiček rozhodují jen fyzikální vlastnosti spalovacího procesu
- intenzita směšování paliva s oksyličovadlem se opožďuje oproti rychlosti chemické (slučovací) reakce a tak reguluje průběh spalovacího procesu
- rychlost hoření je určována fyzikálními činiteli
- uplatňuje se především
 - charakter proudění paliva a vzduchu,
 - hodnoty rychlostí a turbulence,
 - koncentrace paliva, kyslíku a inertních plynů,
 - tvar a rozměry ohniště,
 - umístění a nasměrování hořáků
 - výměna tepla obsahu ohniště s proudem paliva nebo hořlavé směsi

Difúzní spalování

- rychlost přívodu kyslíku k povrchu paliva závisí na
 - koncentračním spádu kyslíku
 - difúzním součiniteli

$$w \doteq w_{dif} = -\beta \cdot (C_{O_2max} - C_{O_2s}) \quad [m^3 \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$$

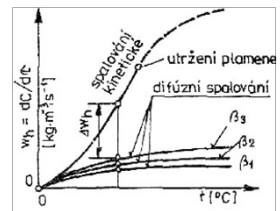
koncentrace kyslíku je uvažována

- na povrchu spalovaného zrna nebo kapičky C_{O_2s}
- v dostatečné vzdálenosti od povrchu za mezní vrstvou C_{O_2max}

31

Difúzní spalování

- Rychlost hoření v difúzní oblasti lze měnit volbou fyzikálních parametrů
 - hodnotou koncentračního spádu
 - hodnotami součinitelů látkové výměny - difúzním součinitelem



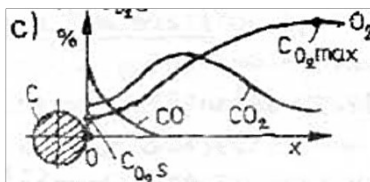
- Průběh reakce při různých hodnotách součinitele β
 - rozdíl Δw mezi skutečnou (difúzní) a kinetickou rychlostí spalování by se dal při vyšších teplotách ještě využít zlepšením fyzikální stránky procesu spalování (lepší směšování ap.)
 - rezerva je tím větší, čím vyšší je teplota

32

Spalování čistého uhlíku

průběhy koncentrací O_2 , CO_2 a CO kolem zrna

- při nízké teplotě spalování t_1 probíhá reakce v kinetické oblasti
 - na povrchu je přítomen kyslík
 - koncentrace CO u povrchu je nízká

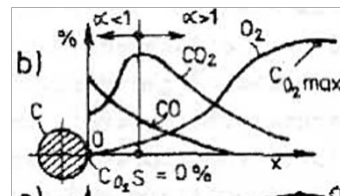


33

Spalování čistého uhlíku

průběhy koncentrací O_2 , CO_2 a CO kolem zrna

- při vyšších teplotách probíhá hoření v difúzní oblasti
 - intenzita přívodu O_2 k povrchu je ztížena - to brzdí průběh reakce
 - CO_2 vzniklý u povrchu zrna hořením je redukován na CO
 - volný kyslík úplně mizí u povrchu zrna při teplotě asi 2000 °C



34