

## 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

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

- $\tau_{ch}$  je doba potřebná k proběhnutí chemických reakcí
- $\tau_f$  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
  - četnost srážek – závisí na počtu molekul, tedy na koncentraci látek do reakce vstupujících
  - energie srážek – závisí např. na teplotě
- koncentrace látky je chápána jako množství hmoty v objemové jednotce

4

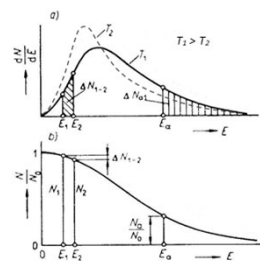
## Aktivační energie

- elementární chemické děje při spalování
    - mohou probíhat jen mezi molekulami paliva a oksyličovadla
    - 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  $H_2$  a  $O_2$  ve směsi o objemu  $1 \text{ m}^3$  při  $t = 0^\circ\text{C}$  a  $p = 0,1 \text{ MPa}$  celkem  $10^{29}$  za 1 s,
  - přesto při této teplotě exotermická reakce slučovaci 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 oksyličovadla má pro určitý druh reakce zcela určitou hodnotu a nazývá se aktivační energie  $E_a$  [J/mol].

5

## Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- celková kinetická energie  $E_c$  chaotického pohybu všech  $N_0$  molekul v určitém uzavřeném prostoru o objemu  $V$  je rozdělena na jednotlivé molekuly nestejnoměrně
- je tím vyšší, čím je vyšší teplota plynu
- rozdělení energie  $E$  na určitý počet molekul lze vyjádřit analytickým vztahem



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

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

6

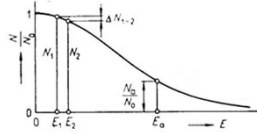
## Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- Počet molekul  $\Delta N_{1,2}$  mající energii v rozmezí  $E_1$  a  $E_2$  je dán rozdílem  $N_1 - N_2$  integrační křivky podle obr. b, protože platí

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

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

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



7

## Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- integrál lze nahradit konvergentní řadou, jejíž 1. člen  $N_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$  je větší než 97 %  $\Delta N_a$
- po zanedbání dalších členů možno přibližně uvažovat, že

$$\Delta N_a \doteq N_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

- universální plynové konstanta  $R = 8,31696 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- celkový počet molekul v 1 kmol je  $N_o = (6,02486 \pm 0,00016) \cdot 10^{26}$
- bez energetického omezení by byla rychlost spalovací reakce  $w_o$  dána pravděpodobností poměru všech srážek mezi molekulami  $n_o$  v 1 m<sup>3</sup> za 1 s ku celkovému počtu molekul  $N_o$  v 1 m<sup>3</sup> objemu, t.j.

$$w_o = \frac{n_o}{N_o} \doteq \frac{n_o}{6,025 \cdot 10^{26}}$$

8

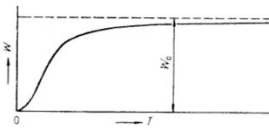
## Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- z počtu srážek  $n_o$  však reagují jen ty molekuly, jejichž energie při teplotě  $T$  je  $E \geq E_a$ , t.j. jen

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

- tato závislost reakční rychlosti hoření na teplotě se nazývá

### Arrheniův zákon



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

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

9

## Důsledky Arrheniova zákona

### Reakční rychlost při spalování

- prudce vzrůstá s teplotou směsi
- sníží 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  $n_o$  a tím i maximálně možná rychlost  $w_o$  reakce je sice úměrná teplotě  $T$ , avšak podstatně méně výrazně než

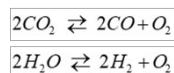
hodnota aktivačního faktoru  $e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$

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

10

## Disociace produktů hoření

- při teplotách překračujících 1500°C dochází k rozkladu některých složek spalin, zejména oxidu uhličitého a vodní páry - projevují se opačně, disociační reakce
- tyto reakce jsou endotermické a reakční teplo se odebrává 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  $K_{dis} = 1/K$

11

## Disociace produktů hoření

### Vliv teploty na stupeň disociace CO<sub>2</sub>

t	°C	1500	2000	2500	3000
CO <sub>2</sub>	%	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 spalinách 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

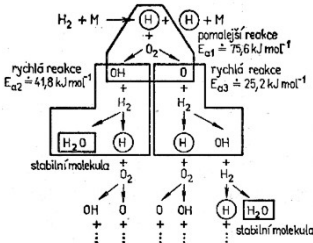
12

## 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:

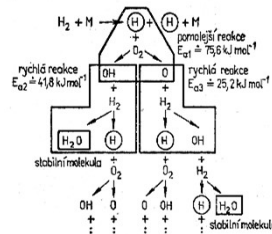
- spalování vodíku
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



13

## Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

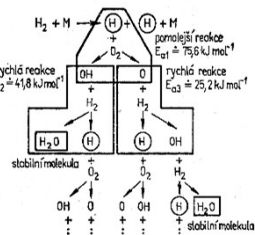
- aktivními radikály, které jsou iniciátory reakce v celém souhrnu, jsou atomy vodíku  $H$
- reagují s molekulou kyslíku pomalou reakcí o aktivační energii  $E_{a1} \approx 75,6 \text{ kJ/mol}$  na
  - radikál  $OH$
  - atomární kyslík  $O$
- hydroxylový aniont  $OH$  reaguje rychlou reakcí o aktivační 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  $H$



14

## 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

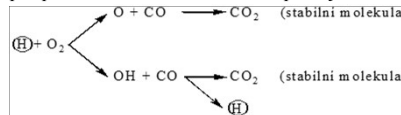


15

## Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

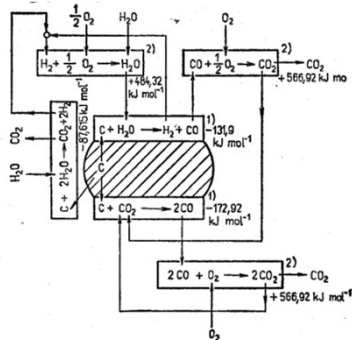
Mechanismus oxidace atomárního uhlíku  $C$  v tuhých i kapalných palivech a  $CO$

- 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 2  $CO$  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



16

## Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

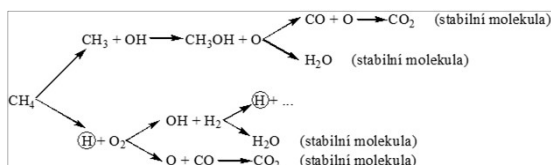


1)- povrchová reakce, 2)- prostorová reakce

17

## Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

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



18

## Heterogenní spalování

- = fáze paliva a oksyločvadla 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 povrhu paliva  $S$  [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ] = plocha tvořící rozhraní rozdílných fází paliva a oksyločvadla, 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 palin se děje difúzí
- rychlost difúze je podstatně pomalejší než chemické děje

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

19

## Heterogenní spalování

- při malé relativní rychlosti proudění mezi oksyločvadlem 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  $\eta$  [Pa.s].

20

## Heterogenní spalování

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

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

21

## 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 oksyločvadlem se opožděje 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

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

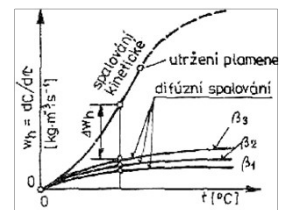
koncentrace kyslíku je uvažována

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

23

## Difúzní spalování

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



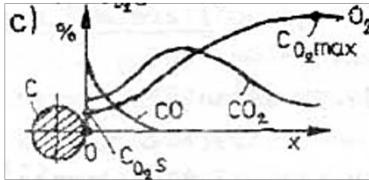
- Průběh reakce při různých hodnotách součinitele  $\beta$ 
  - rozdíl  $\Delta w$  mezi skutečnou (difúzní) a kinetickou rychlostí spalování by se dal při vyšších teplotách ještě využít zlepšením fyzikální stránky procesu spalování (lepší směšování ap.)
  - rezerva je tím větší, čím vyšší je teplota

24

## 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

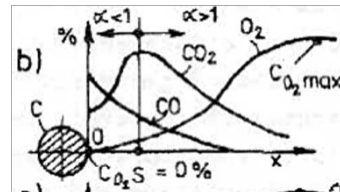


25

## 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



26