

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 okysličovadla shodné

heterogenní

fáze paliva a okysličovadla 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 okysličovadla
 - jen tehdy, když přijdou tyto molekuly spolu do styku
- **jedná se však jen podmínky nutné, nikoli postačující.**

Příklad

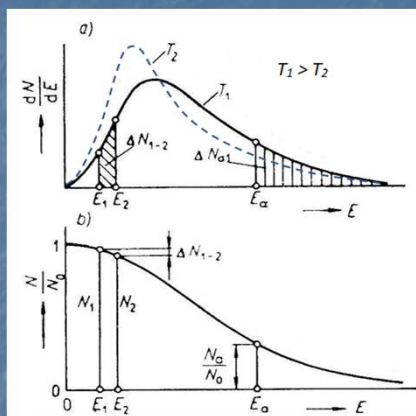
- podle kinetické teorie plynů činí počet srážek molekul H_2 a O_2 ve směsi o objemu 1 m^3 při $t = 0^\circ\text{C}$ a $p = 0,1\text{ MPa}$ celkem 10^{29} za 1 s ,
- přesto při této teplotě exotermická reakce slučovací probíhá velmi pomalu
- pro vznik chemické reakce musí ještě při střetu molekul nastat **podmínky k zrušení vnitřní molekulové vazby**
- minimální energie potřebná k přetvoření molekulových vazeb paliva a okysličovadla 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 nestejněmárně
- je tím vyšší, čím je vyšší teplota plynu
- rozdělení energie E na určitý počet molekul lze vyjádřit analytickým vztahem

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

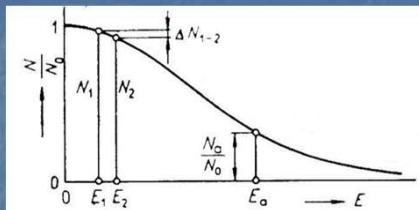


- křivka distribuce energie
- závislost počtu molekul N , majících energii 0 až E , na hodnotě energie E

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

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

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 % ΔN_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 m³ za 1s ku celkovému počtu molekul N_o v 1 m³ objemu, t.j.

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

8

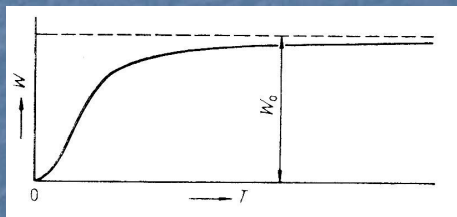
Vliv teploty na rychlost kinetického spalování

- 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
- 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 n_o a tím i maximálně možná rychlost w_o reakce je sice úměrná teplotě T , avšak podstatně méně výrazně než

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

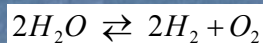
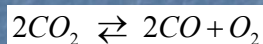


- w_o pro běžné teploty hořlavé směsi před spalováním možno pro určitou reakci uvažovat za konstantu nezávislou na teplotě

10

Disociace produktů hoření

- při teplotách překračujících 1500°C dochází k rozkladu některých složek spalin, zejména oxidu uhličitého a vodní páry - projevují se opačné, **disociační reakce**
- tyto reakce jsou **endotermické** a reakční teplo se odebírá spalinám, 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_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 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

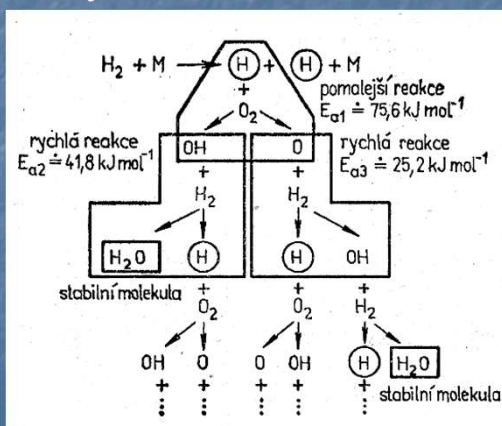
12

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:

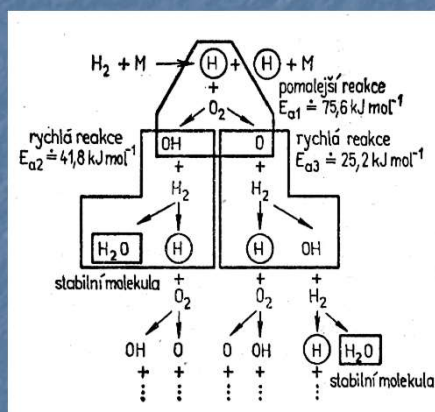
- spalování vodíku
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



13

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

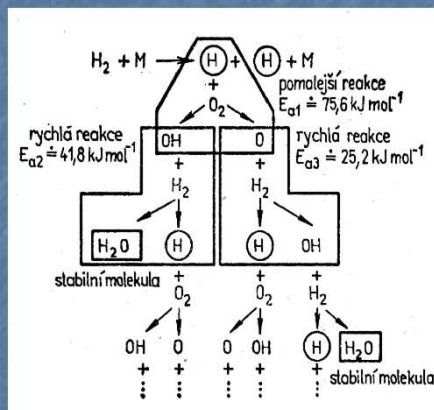
- aktivními radikály, které jsou iniciátory reakce v celém souhrnu, jsou atomy vodíku H
- reagují s molekulou kyslíku pomalou reakcí o aktivační energii $E_{a1} \approx 75,6 \text{ kJ/mol}$ na
 - radikál OH
 - atomární kyslík O
- hydroxylový anion OH reaguje rychlou reakcí o aktivační energii $E_{a2} \approx 41,8 \text{ kJ/mol}$ 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

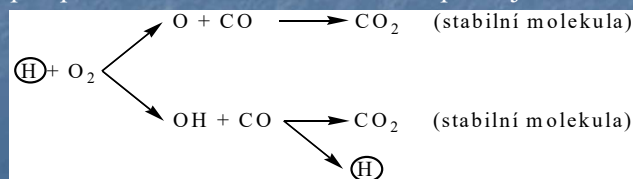


15

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

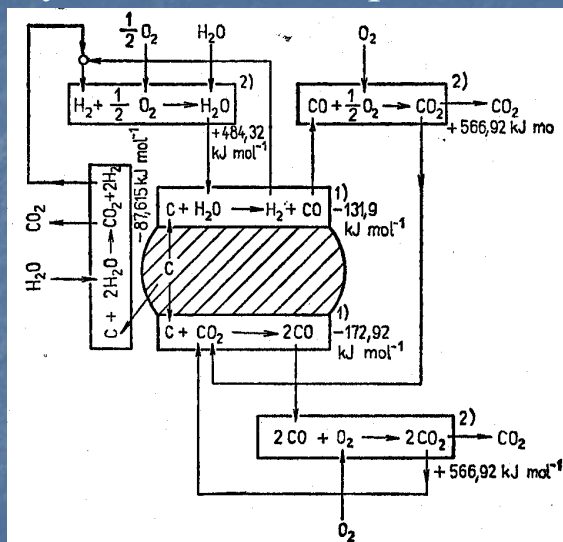
Mechanismus oxidace atomárního uhlíku C v tuhých i kapalných, palivech a CO

- 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

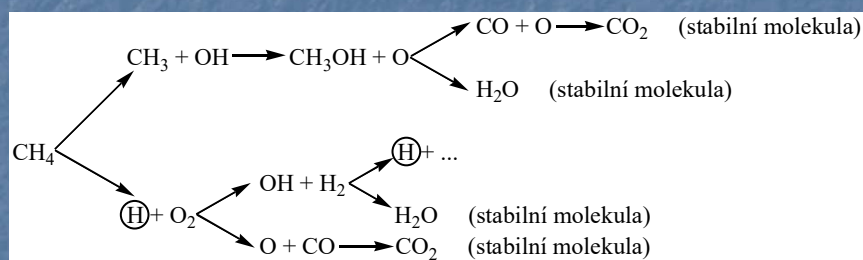


1)- povrchová reakce, 2)- prostorové reakce

17

Řetězový mechanismus spalovacích reakcí

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



18

Heterogenní spalování

- = fáze paliva a okysličovadla 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 povrchem paliva S [m^2/kg] = plocha tvořící rozhraní rozdílných fází paliva a okysličovadla, 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

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

19

Heterogenní spalování

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

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

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 [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
- Avogadrově číslu $N_o = 6,0246 \cdot 10^{23}$ molekul $\cdot \text{mol}^{-1}$
- poloměru molekuly r [m]
- dynamické viskozitě η [Pa.s].

20

Heterogenní spalování

- Rychlost spalovací reakce lze zvětšit uplatněním **difúze konvekční** při tzv. **spalování vířivém**, kdy relativní rychlost w_{rel} vzájemného proudění okysličovadla 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

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

21

Difúzní spalování

- uplatňuje se u převážné 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 okysličovadlem 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

$$w \doteq w_{dif} = -\beta \cdot (C_{O_{2max}} - C_{O_{2s}}) \quad [m^3 \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$$

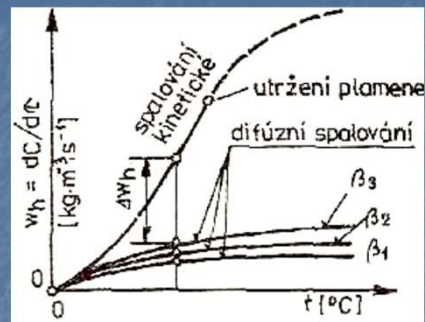
koncentrace kyslíku je uvažována

- na povrchu spalovaného zrna nebo kapičky $C_{O_{2s}}$
- v dostatečné vzdálenosti od povrchu za mezní vrstvou $C_{O_{2max}}$

23

Difúzní spalování

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



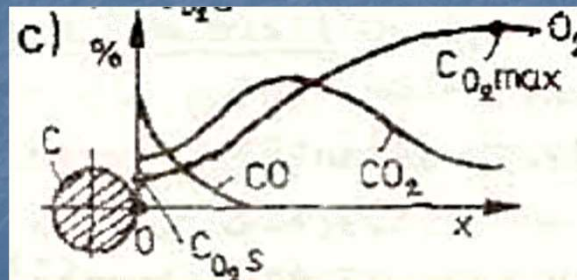
- Průběh reakce při různých hodnotách součinitele β
 - rozdíl Δw mezi skutečnou (difúzní) a kinetickou rychlostí spalování by se dal při vyšších teplotách ještě využít zlepšením fyzikální stránky procesu spalování (lepší směšování ap.)
 - rezerva je tím větší, čím vyšší je teplota

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

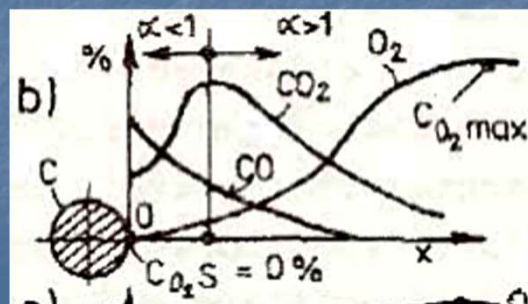


25

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 $2000\text{ }^\circ\text{C}$



26