

CHEMIA SPALANIA

TYPY REAKCJI CHEMICZNYCH

Jednocząsteczkowe (I – rzędu): $A \rightarrow C + D$
(np. $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$)

Dwucząsteczkowe (II- rzędu)
(np. $H + O_2 \rightarrow OH + O$)



Trójąsteczkowe (III – rzędu)
(np. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$)



SKŁADNIKI REAKCJI CHEMICZNYCH (reagenty)

➤Cząstki stabilne: O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 ...

➤Cząstki wzbudzone: O_2^* , CO_2^* , N_2^* , ...

➤Rodniki:

O , H , N , C , OH , HO_2 , CH , CH_3 , C_2H_5 ,...

RODNIKI

Rodniki są to wolne atomy i fragmenty cząstek o nieparzystej liczbie elektronów lub dwóch elektronach niesparowanych.

Stężenie **rodników** w płomieniu jest niewielkie:

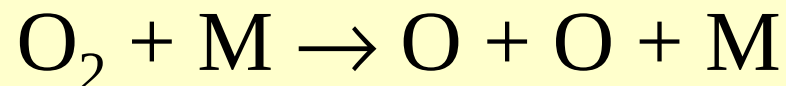
$$10^{-5}-10^{-12} \text{ mol/m}^3$$

ale ich rola we wszystkich reakcjach jest bardzo ważna ponieważ są bardzo reaktywne i niosą dużą energię.

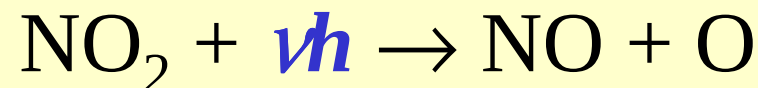
Skąd się biorą RODNIKI

1. Reakcje dysocjacji:

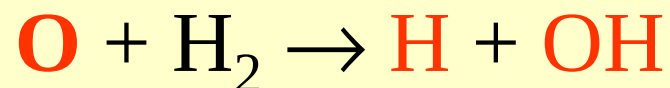
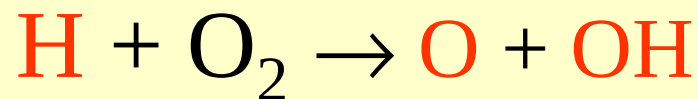
- Dysocjacja termiczna



- Dysocjacja *foto*



2. Reakcje rozgałęzienia:



WPŁYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA SZYBKOŚĆ REAKCJI

SZYBKOŚĆ REAKCJI $d\alpha_A/dt$ – WPŁYW STĘŻEŃ SKŁADNIKÓW

I – rzędu ($A \rightarrow B + C$)

$$d\alpha_A/dt = -k * \alpha_A$$

II – rzędu ($A+B \rightarrow C+D$)

$$d\alpha_A/dt = -k * \alpha_A \alpha_B$$

III- rzędu ($A+B+M \rightarrow CD+M$)

$$d\alpha_A/dt = -k * \alpha_A \alpha_B \alpha_M$$

k – stała szybkości reakcji, α_A – stężenie A [mol/m³]

SZYBKOŚĆ REAKCJI – WPŁYW CIŚNIENIA

Stężenie składnika α_A określa się w **mol/m³**, co jest proporcjonalne do **gęstości (kg/m³)**, a gęstość z równania stanu gazu jest proporcjonalna do ciśnienia **p**: **$\rho = pRT$** ,

więc szybkość reakcji zależy od ciśnienia i rzędu reakcji:

$$d\alpha_A/dt \sim - p^n$$

n – rząd reakcji.

WPŁYW TEMPERATURY NA STAŁĄ SZYBKOŚCI REAKCJI

Prawo Arrheniusa:

$$k = k_0 * e^{-E/(RT)}$$

k – stała szybkości reakcji

k_0 – współczynnik przedeksponencjalny

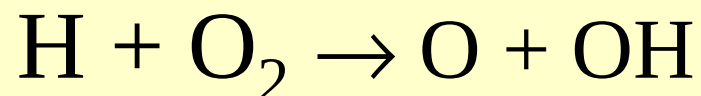
E – energia aktywacji (J/mol)

T – temperatura (K)

R – uniwersalna stała gazowa (J/(mol*K))

REAKCJE ELEMENTARNE

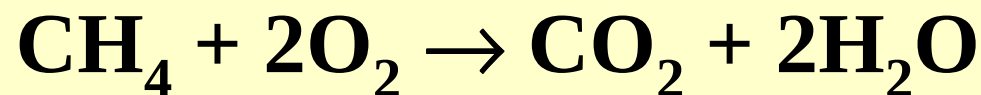
Reakcje elementarne zachodzą jako pojedyncze akty między reagentami, np.:



Są to przede wszystkim reakcje rodnikowe, jak wyżej. Rząd ich reakcji odpowiada liczbie składników w reakcji.

REAKCJE ZŁOŻONE

Reakcje złożone to zapis reakcji między stabilnymi substratami, dającymi stabilne produkty, np.:



Takiej reakcji **nie ma**, jest to tylko zapis związku substraty-produkty.

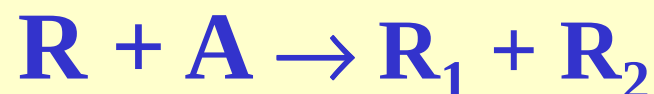
$$dC_A/dt = -k * C_A^\alpha C_B^\beta$$

gdzie: α i β są współczynnikami doświadczalnymi.

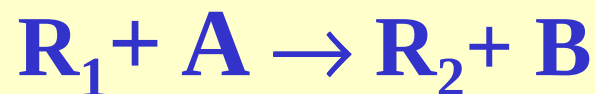
Naprawdę reakcje złożone składają się z wielu reakcji elementarnych (**rodnikowych**).

TYPY REAKCJI RODNIKOWYCH

1. Reakcje rozgałęzienia (rodników R):



2. Reakcje propagacji:



3. Reakcje rekombinacji:



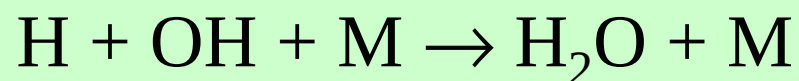
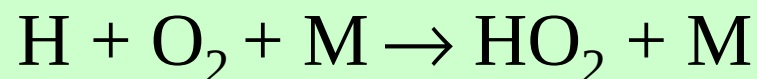
ZNACZENIE TRZECIEGO CIAŁA W REAKCJI REKOMBINACJI

Reakcje trójcząsteczkowe (rekombinacji):



M – trzecie ciało (O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , ...) pochłaniające energię przebudowy związku.

Np.

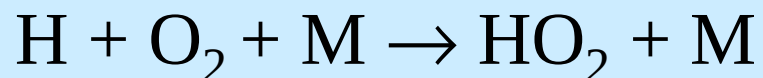
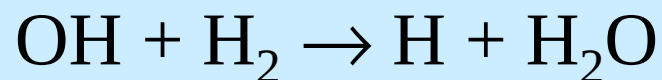
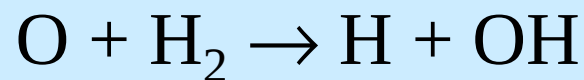
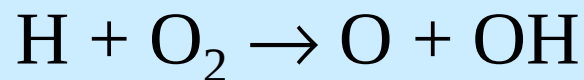


MECHANIZMY SPALANIA

UKŁAD $\text{H}_2 + \text{O}_2$

Znaczenie układu $\text{H}_2 + \text{O}_2$: reakcje z tego układu występują w reakcjach wszystkich paliw kopalnych

Inicjacja spalania: mechanizm propagacji płomienia



(r. rozgałęzienia)

(r. rozgałęzienia)

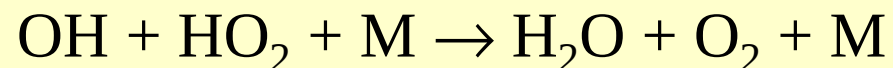
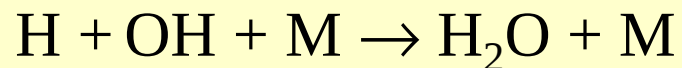
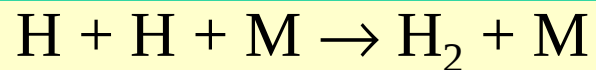
(r. propagacji)

(r. rekombinacji)

UKŁAD $\text{H}_2 + \text{O}_2$

Rekombinacja rodników wnosi największy wkład do energii wewnętrznej spalin w strefie popłomiennej.

Strefa popłomienna

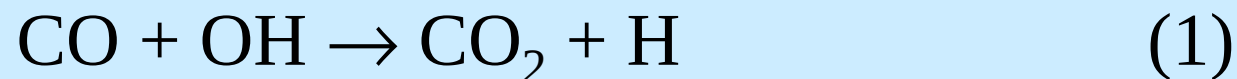


Reakcje rekombinacji
w strefie
popłomiennej

MECH. SPALANIA: UTLENIANIE CO

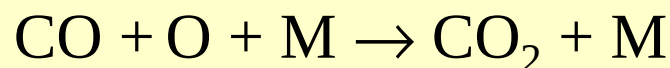
Znaczenie CO wynika stąd, że CO jest półproduktem spalania wszystkich paliw kopalnych i utlenia się powoli.

W płomieniu CO utlenia się prawie wyłącznie w reakcji:



Dlatego dla utleniania CO w płomieniu potrzebna jest w układzie woda.

Dodatkowo występuje trójmolekularna reakcja utleniania CO:



ale ma ona marginalne znaczenie w porównaniu z reakcją (1).

MECH. SPALANIA: UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW

Znaczenie utleniania węglowodorów wynika z faktu, że paliwa kopalne składają się z węglowodorów.

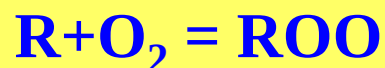
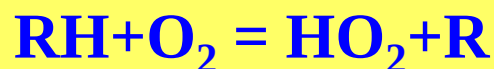
Utlenianie węglowodorów obejmuje bardzo złożone mechanizmy.

Generalnie można wyróżnić mechanizmy utleniania węglowodorów:

- niskotemperaturowy (zimne płomienie, silniki Diesla),
- wysokotemperaturowy (spalanie wysoko temperat.).

NISKOTEMPERATUROWE UTLENIANIE WĘGLOWODRÓW

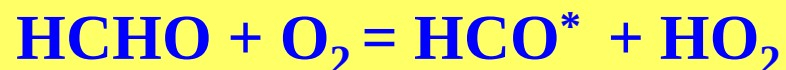
1. Powstają i gromadzą się wodoronadtlenki (ROOH):



2. Następuje ich rozpad (zimne płomienie) i powstanie formaldehydu:



3. Rozpad formaldehydu (niebieskie płomienie):



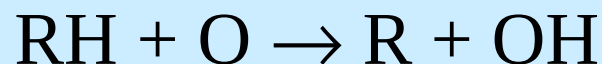
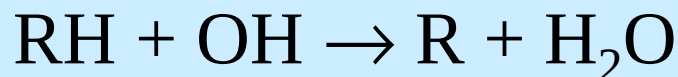
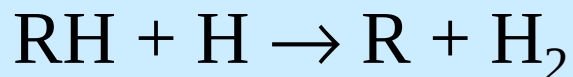
4. Gorący zapłon i utlenianie wysokotemperaturowe (spalanie)



WYSOKOTEMPERATUROWE UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW

W płomieniach ważny jest mechanizm wysoko-temperaturowy utleniania węglowodorów (RH, R -rodnik).

Utlenianie węglowodorów zaczyna się atakiem rodników:



W dalszym ciągu następuje rozbicie rodników R na mniejsze rodniki, które w kolejnych reakcjach przekształcają się do półproduktów spalania CHO i CO, utlenianych w końcu do CO₂ i H₂O.

UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW – LICZBA REAKCJI

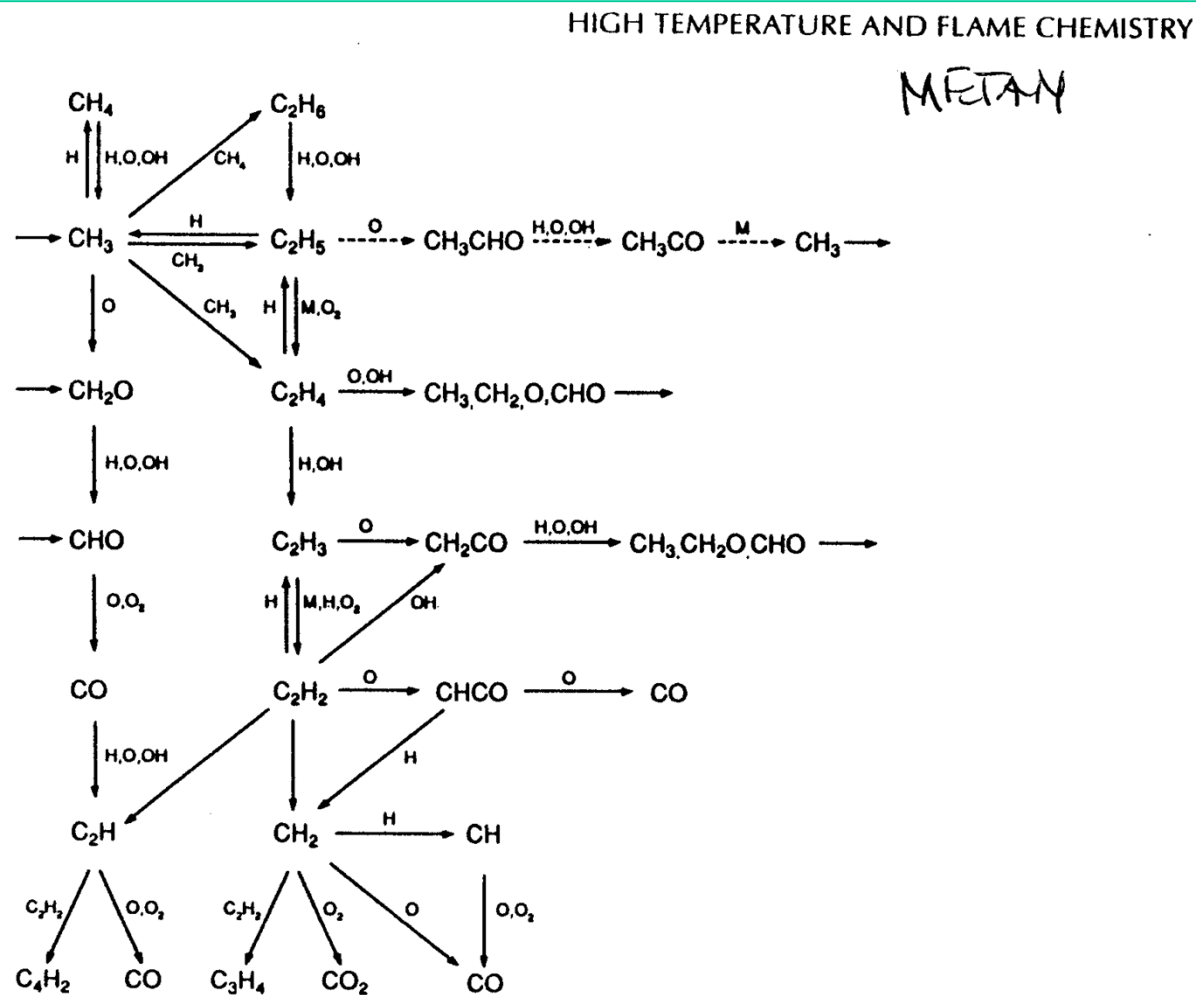


Figure 6.2. Schematic representation of a mechanism for methane oxidation at high temperatures (after Warnatz [89]).

Liczba reakcji elementarnych utleniania węglowodorów zależy od ich budowy i zawiera się w zakresie od kilkuset do kilku tysięcy.

POWSTAWANIE TERMICZNYCH NO_x

Mechanizm termiczny polega na tworzeniu NO_x przez reagowanie O₂ i N₂ w powietrze w wysokiej temperaturze.

Pogrzewając powietrze otrzymuje się tlenek azotu!

Decydującym czynnikiem w tym mechanizmie jest temperatura.

MECHANIZM TERMICZNY NO_x

Decydujące znaczenie ma reakcja dysocjacji tlenu:



Dostarcza ona rodników do ataku atomów O na cząstki N₂



W płomieniu dodatkowo należy uwzględnić jeszcze:

