



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

TEPLOTNÍ POLE V TUHÉM PALIVU

TEMPERATURE FIELD IN SOLID FUEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Ptáček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

| | |
|-------------------|---------------------------------------|
| Ústav: | Energetický ústav |
| Student: | Bc. Pavel Ptáček |
| Studijní program: | Strojní inženýrství |
| Studijní obor: | Energetické inženýrství |
| Vedoucí práce: | doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D. |
| Akademický rok: | 2019/20 |

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Teplotní pole v tuhém palivu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce je orientována na identifikaci teplotního pole v tuhém palivu. Za tímto účelem budou užity dostupné teoretické vztahy a realizováno experimentální měření. Vzorky dřeva o různé velikosti a tvaru budou testovány v pozorovací peci Energetického ústavu. V průběhu pozorování bude pořízeno video tepelného ovlivnění vzorku. Videozáznam bude následně vyhodnocován. Teoretické vztahy budou porovnány s naměřenými daty.

Cíle diplomové práce:

1. Rešerše problematiky ohřevu objemu tuhého paliva a souvisejícího matematického popisu.
2. Vytvoření bilančního modelu přenosu tepla v elementu paliva.
3. Experimentální hodnocení vlivu velikosti vzorku tuhého paliva na teplotní pole v palivu.
4. Validace vytvořeného bilančního modelu pomocí experimentálních dat.

Seznam doporučené literatury:

JÍCHA, Miroslav. Přenos tepla a látky. Brno: CERM, 2001, 160 s. ISBN 80-214-2029-4.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá teplotním polem v tuhém palivu v průběhu spalovacího procesu. Nejdříve byla provedena rešeršní analýza dostupných literárních pramenů za účelem získání informací o složení dřeva, vlastnostech ovlivňujících spalovací proces a základech přenosu tepla. V experimentální části práce byly zaznamenány průběhy teplot ve vzorcích získané měřením v pozorovací peci. Jednotlivé průběhy teplot u vzorků šesti různých velikostí, vyrobených ze smrkového a bukového dřeva, byly následně vyhodnoceny a porovnány. Na základě experimentálně získaných dat byl vytvořen matematický model v programu OpenModellica. Na závěr byly výsledky matematického modelu porovnány s experimentálně získanými daty a byly vyvozeny patřičné závěry.

Klíčová slova

Teplotní pole, biomasa, ohřev biomasy, spalování biomasy, matematický model, experimentální studie

ABSTRACT

The diploma thesis deals with a temperature field in a solid fuel during the combustion process. At the beginning of this thesis, research of available literature was conducted to obtain information about the composition of wood, properties affecting the combustion process, and the basics of heat transfer. Afterward, the temperature profiles of the samples were recorded during the measurement in the observation furnace. The temperature profiles of samples of six different sizes which were made of spruce and beech wood were subsequently evaluated and compared. Based on experimentally obtained data, a mathematical model was created in the OpenModellica software. Finally, the results of the mathematical model were compared with experimentally obtained data and appropriate conclusions were deduced.

Key words

Temperature field, biomass, biomass heating, biomass combustion, mathematical model, experimental study

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PTÁČEK, Pavel. *Teplotní pole v tuhém palivu*. Brno, 2020. 63 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124420>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Pospíšil Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Teplotní pole v tuhém palivu** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

.....
Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Jiřímu Pospíšilovi Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce. Dále děkuji Ing. Radomírovi Chýlkovi za obrovskou pomoc s přípravou a realizací experimentů a také za trpělivost při konzultacích týkajících se diplomové práce. Děkuji také Ing. Liborovi Kudelovi za vypracování struktury matematického modelu. Především ale děkuji celé své rodině a přítelkyni za podporu během celého studia.

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod | 11 |
| 2 | Základní teoretický přehled | 12 |
| 2.1 | Chemické složení dřeva | 12 |
| 2.1.1 | Uhlíková nukleární magnetická rezonanční spektroskopie..... | 13 |
| 2.2 | Pyrolýza | 15 |
| 2.3 | Zapálení/vznícení | 17 |
| 2.4 | Spalování s plamenem | 18 |
| 2.5 | Shrnutí faktorů ovlivňujících rychlost hoření a jejich význam..... | 19 |
| 2.6 | Přenos tepla vedením – tepelně tenké a tlusté těleso, Biotovo číslo..... | 20 |
| 3 | Přehled publikovaných experimentů | 22 |
| 3.1 | Zplyňování biomasy pod vysokým tepelným tokem – modelování a pokus na tepelně tlustém tělese | 22 |
| 3.2 | Pyrolytické chování a produkty vzniklé spalováním některých druhů dřeva .. | 23 |
| 3.3 | Experimentální studie zapalování a spalování jednotlivých částic biomasy ve vzduchu a v kyslíku | 24 |
| 3.4 | Základy tepelného rozkladu dlouhých dřevěných polen při pomalé pyrolýze | 26 |
| 4 | Popis realizovaného experimentu | 28 |
| 4.1 | Cíle experimentu | 28 |
| 4.2 | Popis zařízení | 28 |
| 4.2.1 | Pozorovací pec | 28 |
| 4.2.2 | Osvětlení pece | 29 |
| 4.2.3 | Termočlánky..... | 29 |
| 4.2.4 | Použité vzorky..... | 30 |
| 4.3 | Průběh měření | 31 |
| 5 | Vyhodnocení experimentu..... | 33 |
| 5.1 | Vzorový průběh experimentu | 33 |
| 5.2 | Nahřívání vzorku | 34 |
| 5.2.1 | Tlumicí efekt dřeva při skokovém nahřívání pece..... | 34 |
| 5.2.2 | Zpomalení vývinu exotermické reakce vlivem dočasného zastavení náhřevu | 35 |
| 5.3 | Porovnání průběhů teplot u jednotlivých druhů dřeva..... | 36 |
| 5.4 | Porovnání průběhu teplot u vzorků totožné velikosti za použití různého materiálu | 38 |
| 5.5 | Celkové srovnání všech měřených vzorků | 40 |

| | | |
|-------|---|----|
| 6 | Vytvoření matematického modelu | 41 |
| 6.1 | Geometrické zjednodušení | 42 |
| 6.2 | Přenos tepla z pece na povrch vzorku | 43 |
| 6.3 | Kinetika spalování | 44 |
| 6.3.1 | Arrheniova rovnice | 44 |
| 6.4 | Úbytek materiálu | 45 |
| 6.4.1 | Tepelná bilance | 47 |
| 7 | Validace matematického modelu | 50 |
| 7.1 | Vliv konstant na průběh teploty | 50 |
| 7.2 | Přesné nastavení konstant pro další velikosti zkoušených vzorků | 53 |
| 7.3 | Obecné nastavení pro vzorky všech velikostí | 55 |
| 8 | Závěr | 57 |
| 9 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 58 |
| 10 | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 61 |
| 10.1 | Seznam použitých symbolů | 61 |
| 10.2 | Seznam použitých zkratk | 63 |

1 Úvod

Jedním z nejaktuálnějších témat poslední doby je tzv. Zelený úděl. Jedná se o jeden z klíčových plánů Evropské unie na transformaci hospodářství a společnosti za cílem dosažení uhlíkové neutrality do roku 2050 [1]. Vzhledem k faktu, že v současné době je uhlí stále globálně nejvyužívanějším zdrojem pro výrobu elektrické energie, existuje snaha o rozvinutí jiných, ideálně obnovitelných zdrojů. Jedním z potenciálních zdrojů, který by mohl fosilní paliva v budoucnu částečně nahradit, je biomasa. Hlavními výhodami biomasy jsou její snadná dostupnost, obnovitelnost a uvažovaná uhlíková neutralita (oxid uhličitý uvolněný při spalování biomasy je kompenzován oxidem uhličitým spotřebovaným při fotosyntéze). Proces spalování biomasy prochází dlouhodobě výzkumem, který se zaměřuje na bližší poznání jednotlivých fází spalovacího procesu s cílem zvýšení efektivnosti procesu a snížení nežádoucích dopadů na životní prostředí.

Hlavním cílem této diplomové práce je určení průběhu teplot v závislosti na čase ve vzorku dřeva, přičemž hlavní důraz je kladen na studium průběhu teploty ve středu zkoušeného tělesa ohřívaného ve zkušební peci. Obsah samotné práce lze rozdělit do třech základních částí, jmenovitě části teoretické, experimentální a částí zabývající se vytvořením matematického modelu. Ve skutečnosti se jednotlivé části obsahově velice často vzájemně prolínají, tudíž nejsou v diplomové práci rozděleny přesně tak, jak je uvedeno v přecházející větě, ale podle návaznosti jednotlivých kapitol a popisované problematiky.

V teoretické části diplomové práce jsou nejdříve stručně rozebrány vlastnosti, které ovlivňují proces ohřevu a spalování biomasy. Tyto vlastnosti mohou souviset přímo se spalovaným materiálem (např. hustota nebo vlhkost) nebo se mohou týkat okolního prostředí (např. obsah kyslíku nebo teplota spalovacího vzduchu). Dále je také popsáno několik již provedených experimentů, které posloužily jako inspirace pro experiment realizovaný v této diplomové práci.

Další kapitoly se zabývají popisem realizovaného experimentu. Tato část začíná seznámením čtenáře s použitým zařízením potřebným pro měření a také s testovanými vzorky ve tvaru krychle. Následuje vyhodnocení a porovnání výsledků získaných měření v laboratořích Energetického ústavu, přičemž jsou zkoumány závislosti pro dva druhy dřeva (bukové a smrkové) a pro šest různých velikostí délky hrany v rozmezí od 7 mm do 25 mm.

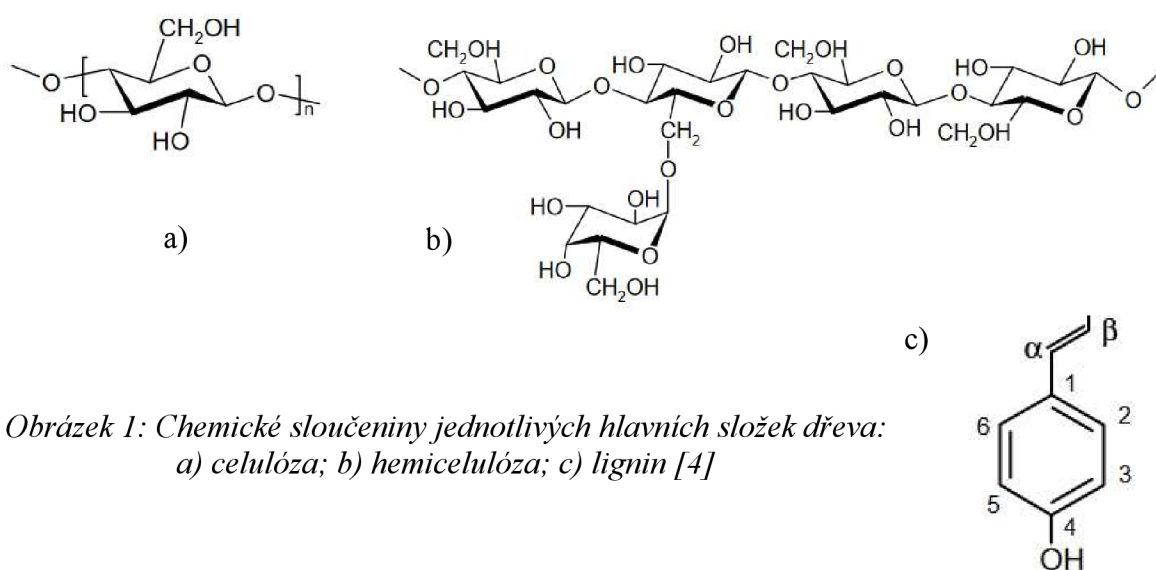
Posledním úkolem je vytvoření matematického modelu popisujícího závislost teplot na čase v průběhu celého spalovacího procesu. Matematický model je vytvořen zpětně na základě realizovaného experimentu, částečně zjednodušen a laděn na základě několika konstant, které vychází z reálného fyzikálního základu. Vzhledem k výše uvedenému faktu je na závěr nutné provést kontrolu, zdali výsledky získané pomocí matematického modelu odpovídají výsledkům z realizovaného experimentu.

2 Základní teoretický přehled

Hlavním cílem této části práce je získání poznatků o průběhu ohřevu vzorků biomasy a následném spalování biomasy, které poté poslouží k pochopení problematiky a správné interpretaci výsledků získaných pomocí experimentů popsanych v následujících kapitolách. Z důvodu absence totožného pokusu jsou použity informace z několika více či méně podobných pokusů. S pomocí těchto dat byla následně vytvořena komplexní představa o chování a vlastnostech, na které bylo nutné se poté zaměřit. Nejrelevantnější z výše zmíněných podkladů jsou stručně zpracovány na následujících stranách. Nejdříve ze všeho je ovšem nutné rozebrat hlavní mechanismy celého procesu. Hlavním zdrojem informací pro tuto část práce je [2], další zdroje jsou poté uvedeny u příslušných informací.

2.1 Chemické složení dřeva

Před samotným rozбором jednotlivých procesů probíhajících při spalování biomasy je nutné se zaměřit na chemické složení dřeva, které následně ovlivňuje jeho chování. Dřevo je složitý komplex chemických látek, především biopolymerů, které tvoří hlavní složky dřeva (90-97 % obsahu). Ty lze následně ještě rozdělit na složku polysacharidickou, do které patří celulóza (35-55 %) a hemicelulóza (20-35 %) a složku polyfenolickou, tzn. lignin (15-36 %). Zbylý obsah (3-10 %) tvoří doprovodné složky dřeva, mezi které patří různé organické a anorganické látky [3]. Ukázky chemických vzorců jednotlivých sloučenin lze vidět na následujících obrázcích¹.



Obrázek 1: Chemické sloučeniny jednotlivých hlavních složek dřeva:
a) celulóza; b) hemicelulóza; c) lignin [4]

¹ Jednotlivé složky dřeva se vyskytují v mnoha různých modifikacích, přičemž na přiložených obrázcích je vždy pouze jedna ilustrativní varianta.

Z obrázků je nyní jasně patrný rozdíl mezi polysacharidickou a polyfenolickou formou řetězců. Celulóza a hemicelulóza vytváří dlouhé rozvětvené řetězce polysacharidů, které se mohou vyskytovat v krystalické (převážně u celulózy) a amorfni (u hemicelulózy) struktuře. Lignin naopak postrádá pravidelnou strukturu a opakující se jednotky a lze ho uvažovat jako směs fyzikálně a chemicky heterogenních látek. Typickým znakem ligninu je fenolové jádro. [3] Zastoupení těchto hlavních složek u některých druhů dřeva je zobrazeno v následující tabulce.

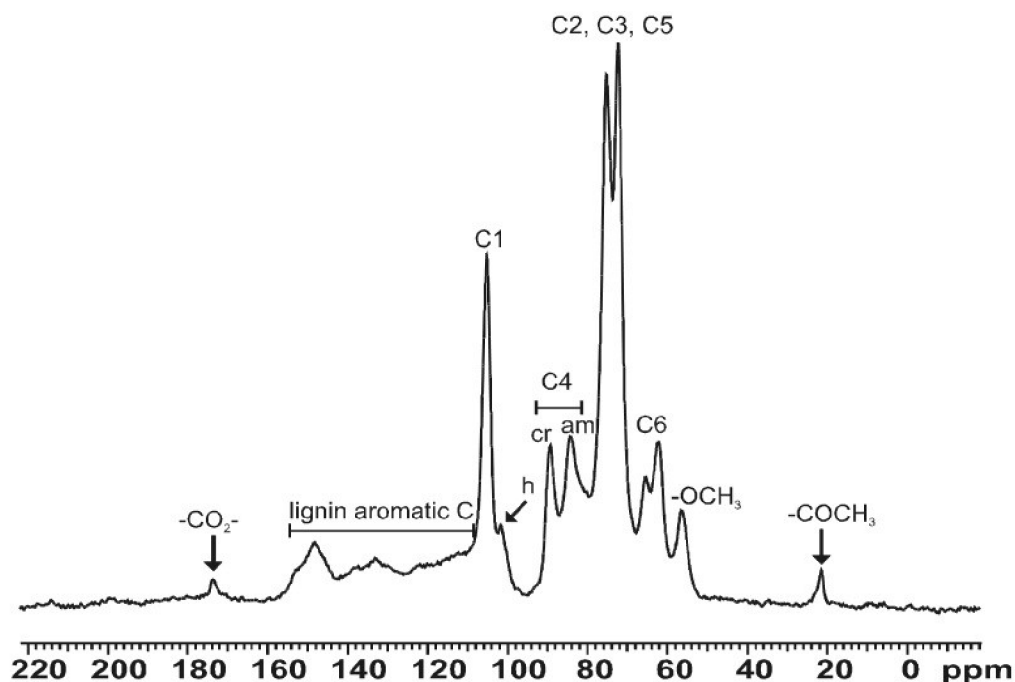
Tabulka 1: Průměrné procentuální zastoupení hlavních složek dřeva u vybraných dřevin [5,6]

| <i>Složení dřeva</i> | <i>Smrk [%]</i> | <i>Borovice [%]</i> | <i>Buk [%]</i> |
|----------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| <i>Celulóza</i> | 45,6 | 43,2 | 39,2 |
| <i>Hemicelulóza</i> | 27,6 | 28,0 | 35,3 |
| <i>Lignin</i> | 26,9 | 26,6 | 20,9 |

2.1.1 Uhlíková nukleární magnetická rezonanční spektroskopie

Uhlíková nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (neboli ^{13}C NMR) je pravděpodobně nejpoužívanější způsob k určení chemické struktury nejen dřeva. Hlavní výhodou této metody je schopnost určení chemického složení bez nutnosti jakéhokoli dělení materiálu, nicméně je nutné brát v potaz homogenitu daného materiálu [4].

Princip ^{13}C NMR spočívá v absorpci radiofrekvenčního elektromagnetického záření (řádově desítky až malé stovky MHz) jádry některých atomů obsahujících uhlík umístěných v magnetickém poli [7]. Pro pozorovatelnost jader je ovšem nutný nenulový jaderný spin (spinové kvantové číslo). Ideální hodnoty spinového čísla je 0,5. V případě nulového spinového čísla nemají jádra jaderný magnetický moment, a tudíž nejsou pozorovatelná. Pokud je spinové číslo větší než 0,5, tak se kromě jaderného magnetického momentu vyskytuje i moment kvadrupólový, který výrazně znesnadňuje měřitelnost těchto jader [8]. Z typického chování jednotlivých složek dřeva lze následně určit přibližný poměr dané složky ve zkoušeném vzorku. Ukázkou signálu získaného při testování dřeva borovice lesní je uvedena na obrázku 2 na následující straně.



Obrázek 2: Spektrum borovice lesní [4], kde:

C – celulóza

cr – krystalická struktura

am – amorfni struktura

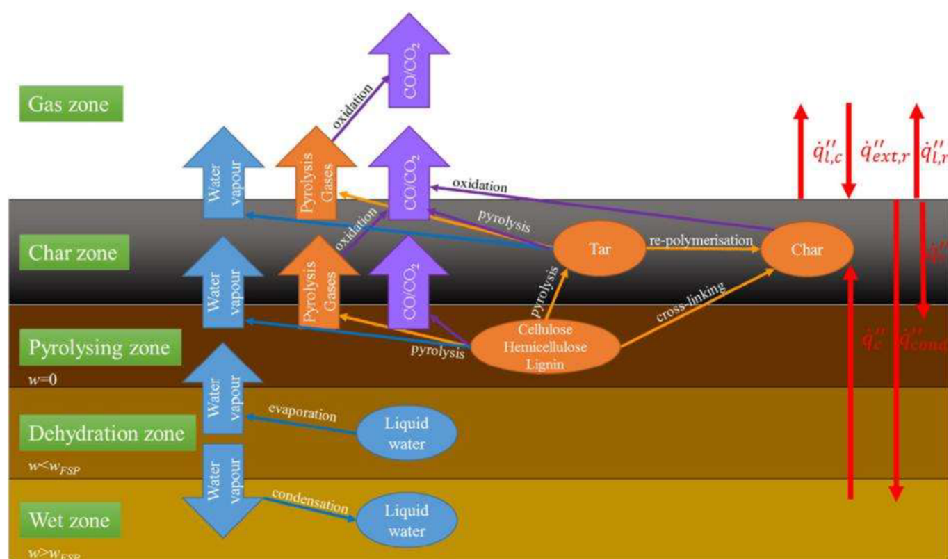
h – hemicelulóza

Na první pohled je zřetelný výskyt ostrých špiček, které jsou typické pro výskyt různých druhů celulózy, nicméně pro spolehlivé určení struktury (krystalická/amorfni) je nutné nejdříve vyfiltrovat ostatní signály. V případě hemicelulózy je vyčtení informací ještě složitější vlivem velkého překryvu signálu se signálem celulózy. Přesněji se na uvedeném obrázku vyskytují pouze tři body, ve kterých lze s jistotou konstatovat výskyt hemicelulózy. Konkrétně se jedná o body s hodnotami 21 ppm (-COCH₃), 173 ppm (-CO₂-) a 102 ppm (označen písmenem „h“), který je ovšem nejdůležitější z hlediska určení obsahu hemicelulózy ve vzorku. U uhlíkových jader ligninu téměř nedochází k vzájemnému rušení signálu, což je primárně způsobeno odlišnou strukturou jeho molekul [4].

2.2 Pyrolýza

Pyrolýza je děj, při kterém se materiály vlivem tepla rozkládají a mění se jejich fyzikální a chemické vlastnosti, které následně ovlivňují vznícení a spalování paliva. Přesněji se jedná o rozložení na menší molekuly, které jsou schopné existovat v plynné fázi v okolních podmínkách. Následným spalováním těchto plynů je nutné vytvářet dostatečné množství tepla pro produkci dalších těkavých látek. Dalšími složkami vzniklými v průběhu pyrolýzy jsou dehet (z anglického „tar“), tuhý zbytek („char“) a anorganický popel („ash“).

Po zahřátí nad teplotu 100 °C, ještě před začátkem pyrolýzy, se volná voda začíná odpařovat. Většina vody odchází ve formě vodní páry, nicméně část páry jde směrem opačným a následně kondenzuje. V palivu následně vznikají tři zóny – suchá, ve které probíhá pyrolýza, dále zóna vysoušecí a tzv. mokrá zóna. Nad těmito třemi zónami je ještě zóna tuhého zbytku, kde již pyrolýza proběhla. Všechny tyto zóny jsou dobře znázorněny na následujícím obrázku.



Obrázek 3: Chemické a fyzikální procesy v průběhu spalování vzorku dřeva [2]

Kromě výše zmíněného pohybu vody ve vzorku je také možné vidět princip přeměny hlavních složek dřeva, tzn. celulózy, hemicelulózy a ligninu, které jsou stručně popsány dále a také vznik emisí. Poslední informací, kterou lze z tohoto grafu získat, jsou tepelné toky, kde:

- $\dot{q}''_{l,c}$ je tepelná ztráta konvekcí z povrchu
- $\dot{q}''_{l,r}$ je tepelná ztráta radiací z povrchu
- $\dot{q}''_{ext,r}$ je přiváděný tepelný tok
- \dot{q}''_r je záření do hloubky
- \dot{q}''_{cond} je vedení do vzorku
- \dot{q}''_c je přenos konvekcí přes trhliny ve vzorku

Hemicelulóza je obvykle první složkou dřeva, která prochází teplotním rozkladem. Nejčastěji uváděná teplota počátku rozkladu je rozmezí od 200 °C po 260 °C [9]. Toto rozmezí je závislé například na hustotě a vlhkosti, druhu dřeva nebo na rychlosti zahřívání.

Další v pořadí je obvykle celulóza, která se rozkládá v rozmezí od 250 °C do 350 °C [9], přičemž toto rozmezí také závisí na faktorech zmíněných v předchozím odstavci. Rozklad celulózy může proběhnout dvěma způsoby za vzniku různých produktů. V prvním případě dochází k rozpadu uhlíkového jádra za vzniku oxidu uhelnatého, oxidu uhlíčitého a vody [9]. Druhou variantou je roztržení řetězce polymerů s uvolněním molekul dehtu [10], který se následně rozkládá na hořlavé plyny nebo na zůstává jako vrstva tuhého zbytku [11].

Poslední rozkládající se složkou je lignin, který podléhá procesu pyrolýzy při teplotách 280 °C až 500 °C [9]. Lignin je nejhůře se rozkládající složka paliva a přibližně 50 % jeho obsahu se mění na tuhý zbytek. Vlivem vyššího obsahu ligninu v měkkém dřevu je vyšší i podíl tuhého zbytku v porovnání s tvrdým dřevem [10].

Přehled jednotlivých složek biomasy včetně chemických vzorců a jejich výhřevnosti je na následujícím obrázku.

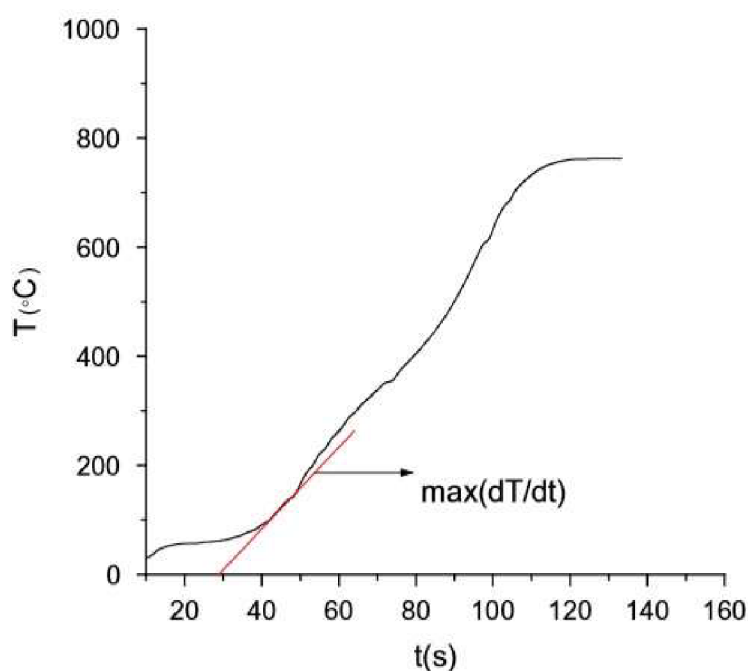
Obrázek 4: Seznam složek obsažených v biomase a jejich výhřevnost [12]

| Abbreviation | Name | Atomic composition | Net calorific value (kJ/g) |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| <i>Solids</i> | | | |
| CELL | Cellulose | $C_5H_8O_4$ | 16.32 |
| CELLA | Activated cellulose | $C_5H_8O_4$ | 16.32 |
| HCE | Hemicellulose | $C_5H_8O_4$ | 16.66 |
| HCEHW | Hemicellulose (hardwoods) | $10 * (C_5H_8O_4) + 4 * (C_2H_4O_2)$ | 16.38 |
| HCESW | Hemicellulose (softwoods) | $10 * (C_5H_8O_4) + (C_2H_4O_2)$ | 16.58 |
| HCEA1 | Activated hemicellulose 1 | $C_5H_8O_4$ | 16.66 |
| HCEA2 | Activated hemicellulose 2 | $C_5H_8O_4$ | 16.66 |
| LIG-C | Carbon-rich lignin | $C_{15}H_{14}O_4$ | 26.99 |
| LIG-H | Hydrogen-rich lignin | $C_{22}H_{28}O_9$ | 23.87 |
| LIG-O | Oxygen-rich lignin | $C_{20}H_{22}O_{10}$ | 20.93 |
| LIG-CC | Carbon-rich lignin 2 | $C_{15}H_{14}O_4$ | 26.99 |
| LIG-OH | OH-rich lignin | $C_{19}H_{22}O_8$ | 23.13 |
| LIG | Intermediate lignin | $C_{11}H_{12}O_4$ | 24.50 |
| G{CO ₂ } | Trapped CO ₂ | CO ₂ | 0.0 |
| G{CO} | Trapped CO | CO | 10.11 |
| G{COH ₂ } | Trapped COH ₂ | CH ₂ O | 14.83 |
| G{H ₂ } | Trapped H ₂ | H ₂ | 95.78 |
| G{CH ₄ } | Trapped CH ₄ | CH ₄ | 50.13 |
| G{CH ₃ OH} | Trapped CH ₃ OH | CH ₄ O | 21.12 |
| G{C ₂ H ₄ } | Trapped C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ | 43.61 |
| Char | Char | C | 32.79 |
| <i>Volatiles</i> | | | |
| HAA/AA | Hydroxyacetaldehyde/ Acetic acid | $C_2H_4O_2$ | 16.05 |
| HCOOH | Formic acid | CH ₂ O ₂ | 5.58 |
| GLYOX | Glyoxal | $C_2H_2O_2$ | 14.09 |
| C ₃ H ₆ O | Propanal (Acetone) | C_3H_6O | 29.61 |
| C ₃ H ₄ O ₂ | Propanedial | $C_3H_4O_2$ | 19.29 |
| HMFU | 5-hydroxymethyl-furfural | $C_6H_6O_3$ | 21.85 |
| LVG | Levoglucosan | $C_6H_{10}O_5$ | 16.85 |
| XYL | Xylose monomer | $C_5H_8O_4$ | 17.43 |
| pCOUMARYL | Paracoumaryl alcohol | $C_9H_{10}O_2$ | 30.28 |
| PHENOL | Phenol | C_6H_6O | 31.72 |
| FE2MACR | Sinapaldehyde | $C_{11}H_{12}O_4$ | 25.45 |
| H ₂ | Hydrogen | H ₂ | 120.9 |
| CO | Carbon monoxide | CO | 10.11 |
| CO ₂ | Carbon dioxide | CO ₂ | 0.0 |
| CH ₄ | Methane | CH ₄ | 50.14 |
| CH ₂ O | Formaldehyde | CH ₂ O | 17.31 |
| CH ₃ OH | Methanol | CH ₄ O | 21.12 |
| C ₂ H ₄ | Ethylene | C ₂ H ₄ | 47.25 |
| CH ₃ CHO | Acetaldehyde | C_2H_4O | 25.10 |
| ETOH | Ethanol | C_2H_6O | 27.76 |
| H ₂ O | Water vapour | H ₂ O | 0.0 |

Mechanismus přestupu tepla v pyrolýze se začíná měnit v momentu, kdy dojde k vytvoření vrstvy tuhého zbytku [13]. Typickým příkladem této změny je přechod z vedení tepla na radiaci vlivem prasklin a pórů v této vrstvě [14].

2.3 Zapálení/vznícení

Definovat přesně proces zapálení je velice obtížné. Obecně platí, že hořlavé látky se vznítí ve chvíli, kdy teplota povrchu dosáhne určité hodnoty. Nicméně tato teorie není stoprocentně pravdivá [15]. Dalším používaným pojmem, který definuje vznícení je kritický tepelný tok. Hodnoty kritického tepelného toku se napříč literaturou pohybují v rozmezí 10 až 13 kW/m² pro řízené zapálení respektive 25 až 33 kW/m² pro neřízené. Při řízeném zapálení dochází k dodání tepla a vznícení pomocí jiskry nebo plamene, kdežto v případě neřízeného zapálení je nutné počkat, až dojde k samovznícení těkavých látek. I proto některé zdroje uvádí, že důležitějším parametrem než kritický tepelný tok nebo teplota povrchu je teplota plynné fáze, tzn. teplota těkavých látek [10]. Dalším způsobem, jak lze charakterizovat moment vznícení je s pomocí gradientu teploty. Podle [16] je vnitřní teplota zapálení definována jako bod, ve kterém je zaznamenán nejvyšší teplotní gradient, což je patrné z přiloženého obrázku.



Obrázek 5: Vnitřní zápalná teplota definovaná pomocí gradientu teploty [16]

Ve skutečnosti ovšem záleží i na dalších parametrech, například na provedení pokusu, natočení vzorku nebo způsobu přenosu tepla [10]. Tyto vnější proměnné mohou v případě samovznícení způsobit rozdíl více než 150 °C pro totožný materiál. Na zápalnou teplotu mají rovněž vliv i vlastnosti dřeva, konkrétně hustota, vlhkost nebo tloušťka vzorku [17]. V případě zvýšení vlhkosti dochází podle [18] k zpoždění zapálení a nárůstu minimálního tepelného toku nutného pro zapálení.

2.4 Spalování s plamenem

Po zapálení (viz předchozí odstavec) za dostatečného přístupu kyslíku začne vzorek hořet. Oxidace těkavých látek v plynné fázi vede k hoření s plamenem, kdežto oxidace v pevné fázi vytváří doutnající spalování [19]. Vzniklé teplo z daného paliva je potom z poloviny až dvou třetin uvolněno plamenným a zbytek hořením doutnajícím [20]. Velikost plamene je největší na začátku hoření vlivem již uvolněných těkavých látek. Vytvořením vrstvy tuhých zbytků, která má výrazně menší tepelnou vodivost než dřevo samotné, dochází ke zpomalení pyrolýzy a s tím spojené vytváření dalších těkavých látek [21]. Po počátečním silném hoření lze tepelný tok z plamene považovat za konstantní [20].

Tepelný tok uvolněný spálením dřeva se samozřejmě přičítá k přiváděnému tepelnému toku. Čistý tepelný tok ihned po zapálení lze poté vyjádřit zjednodušeným vztahem [20]:

$$\dot{q}_n'' = \dot{q}_e'' + \dot{q}_f'' - \sigma * (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (1)$$

Kde:

- \dot{q}_n'' je čistý tepelný tok
- \dot{q}_e'' je přiváděný tepelný tok
- \dot{q}_f'' je tepelný tok z plamene
- σ je Stefanova-Boltzmannova konstanta
- T_s je teplota povrchu
- T_∞ je teplota okolí

V reálném stavu je nutné navíc uvažovat tepelné ztráty vedením pevnou látkou, tepelné ztráty konvekcí nebo radiací mezi jednotlivými povrchy. Realističtější verze rovnice by poté mohla vypadat takto [20]:

$$\dot{q}_n'' = \dot{q}_e'' + \dot{q}_f'' - \sigma * (T_s^4 - T_\infty^4) - h_c * (T_s - T_\infty) - \lambda * \frac{\partial T}{\partial X} \quad (2)$$

Kde:

- h_c je koeficient přestupu tepla (ekvivalentní k α)
- λ je tepelná vodivost
- $\frac{\partial T}{\partial X}$ je závislost změny teploty na změnu polohy

2.5 Shrnutí faktorů ovlivňujících rychlost hoření a jejich význam

Veškeré informace zmíněné v předchozích odstavcích jsou vysoce ovlivněné vlastnostmi dřeva a podmínkami testování. Je proto nezbytné pochopit účinky jednotlivých změn na vlastnosti spalovacího procesu a jeho chování při hoření. Níže jsou uvedené hlavní parametry ovlivňující chování při spalování doplněné o stručný komentář ke každému z těchto parametrů. Některé parametry jsou poté ukázány již v provedených pokusech, které posloužili k lepšímu pochopení problematiky a k získání podnětů pro experimentální část této práce.

Nejdříve budou rozebrány vlastnosti, které přímo souvisí s použitým dřevem a nelze je, s výjimkou vlhkosti, příliš upravovat. Jedná se o druh dřeva, hustotu, propustnost a již zmíněnou vlhkost. Základní a relativně používané je rozdělení na dřevo měkké (typicky jehličnaté stromy vyskytující se v České republice) a na dřevo tvrdé (např. habr, akát nebo dub). Jednotlivé druhy se od sebe liší chemickým složením, tzn. obsahem celulózy, hemicelulózy a ligninu. Složení má potom vliv na rychlost hoření a tloušťku vrstvy tuhých zbytků. Hustota a vlhkost ovlivňují hoření podobným principem. Čím je hustota, respektive vlhkost větší, tím je potřeba více dodané energie. V případě vlhkosti je tato energie nutná k vysušení daného paliva. U hustoty je potřebná k uvolnění prchavé hořlaviny, jejíž obsah s hustotou roste. Poslední zmíněnou vlastností je propustnost, která ovlivňuje velikost toku těkavých látek.

Do druhé skupiny patří různé konfigurace používané při experimentech, tedy vlastnosti snadno ovlivnitelné člověkem. Konkrétně se jedná o velikost a orientaci vzorku, režim zahřívání nebo koncentraci kyslíku. Velikost vzorku a jeho orientace má vliv na velikost a chování plamene a přenos tepla. Natočení navíc ovlivňuje propustnost a tepelnou vodivost materiálu. Volba režimu zahřívání závisí na konkrétních výstupech, které mají z experimentu vzejít. Obecně lze konstatovat, že vyšší tepelný tok urychluje začátek pyrolýzy, zvyšuje teploty vzorku a následně roste úbytek materiálu. Zvýšená koncentrace kyslíku umožňuje intenzivnější oxidaci, vznik prchavé hořlaviny a s tím spojenou větší velikost plamene a radiační zpětnou vazbu [2].

2.6 Přenos tepla vedením – tepelně tenké a tlusté těleso, Biotovo číslo

Pokud v tělese existuje gradient teploty, tak zde dochází k přenosu energie ve směru tohoto gradientu. V praxi se většinou pro zjednodušení uvažuje pouze jednorozměrné vedení tepla. Vedení tepla lze také rozdělit na stacionární (podmínky se v čase nemění) a nestacionární [10].

Nestacionární vedení tepla je dominantním režimem přenosu tepla v experimentální části této práce. Pojem nestacionární znamená, že teplota v daném tělese se mění jednak s polohou (ve směru tloušťky stěny), ale také s časem, tzn. že $T = f(x, t)$. Při matematickém vyjádření dostáváme diferenciální rovnici, kterou je velice náročné analyticky vyřešit. I proto byla tato rovnice rozpracována do řešení v podobě grafů pro nekonečně dlouhou desku, nekonečně dlouhý válec a pro kouli, pomocí kterých je možné nestacionární vedení tepla řešit [22].

Než pokročíme v teorii přenosu tepla vedením dále, je nutné si definovat Biotovo číslo. Jedná se o bezrozměrnou veličinu porovnávající měrné odpory, konkrétně měrný odpor proti vedení tepla v tělese ku měrnému odporu proti konvekci na povrchu tělesa [22].

Matematické vyjádření této rovnice vypadá takto [10]:

$$Bi = \frac{\delta}{\frac{\lambda}{\alpha}} = \frac{\alpha * \delta}{\lambda} \quad (3)$$

Kde:

- δ je charakteristický rozměr definovaný poměrem objemu tělesa ku jeho povrchu
- λ je tepelná vodivost
- α je součinitel přestupu tepla

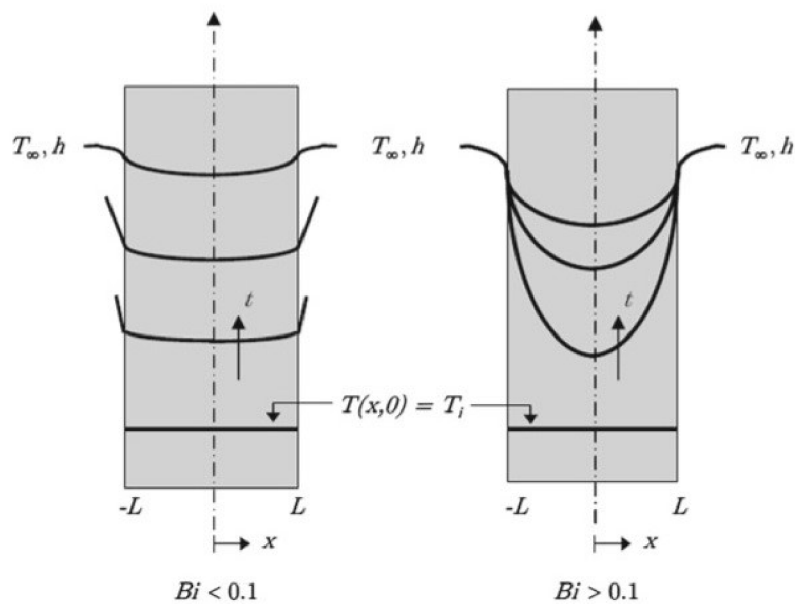
Se znalostí Biotova čísla je nyní možné definovat další dva důležité pojmy – tepelně tlusté a tepelně tenké těleso. Za tepelně tenké těleso lze považovat těleso, u kterého vychází hodnota $Bi < 0,1$. V takovém případě lze zanedbat průběh gradientu teploty a uvažovat stejnou hodnotu na celém průřezu vzorku [10]. Pro výpočet takového vzorku lze použít kapacitní metodu vyjádřenou vztahem [22]:

$$\frac{(T(t) - T_{\infty})}{(T_0 - T_{\infty})} = \exp\left(-\frac{\alpha * S}{\rho * c_p * V * t}\right) \quad (4)$$

Kde:

- $T(t)$ je teplota jako funkce času
- T_∞ je teplota okolního prostředí
- T_0 je počáteční teplota tělesa
- S je povrch tělesa
- ρ je hustota
- c_p je měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku
- V je objem tělesa
- t je čas

Tepelně tlusté těleso je naopak definováno $Bi > 0,1$. U takového tělesa již dochází vlivem gradientu k výraznému ovlivnění průběhu teplot uvnitř vzorku, a proto je nutné kromě času uvažovat i polohu v daném vzorku [10]. Rozdíl průběhů teplot je znázorněn na následujícím obrázku.



Obrázek 6: Průběh teplot pro různá Biotova čísla v rovinné stěně symetricky chlazené konvekcí [10]

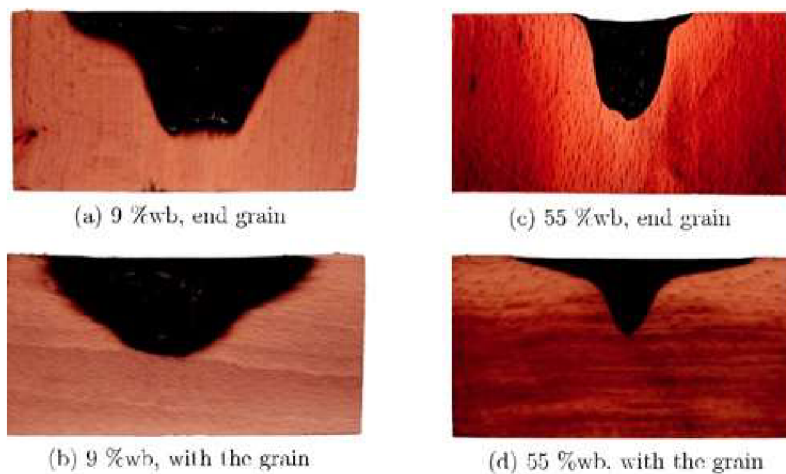
V případě teplotně tlustého tělesa již pro výpočet nelze použít kapacitní metodu. Řešení takového problému lze získat buď složitým analytickým výpočet nebo grafickým řešením [22].

3 Přehled publikovaných experimentů

V následující kapitole je rozebráno několik již uskutečněných experimentů z různých vědeckých skupin, které mají pomoci k lepšímu pochopení teorie rozebírané v kapitole předchozí. Znázorněné pokusy jsou více či méně podobné experimentu této diplomové práce, nicméně každý z nich ukazuje chování některých důležitých vlastností a parametrů. Žádný z těchto pokusů ovšem není zcela totožný.

3.1 Zplyňování biomasy pod vysokým tepelným tokem – modelování a pokus na tepelně tlustém tělese

Průběh zplyňování je dobře znázorněn v tomto experimentu [23], případně v počítačovém modelování přímo spojeném s tímto experimentem [24]. Cílem těchto prací bylo zjištění vlivu vlhkosti a natočení vláken zkoušeného vzorku (po směru nebo kolmo na směr přiváděného tepelného toku). Samotný experiment probíhá výrazně odlišným mechanismem než vlastní realizované experimenty uvedené v této práci. Konkrétně se jedná o ozařování panelem o měrném výkonu 1 MW/m^2 po dobu pěti minut a dosažené teplotě okolo $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nicméně pro znázornění procesu nejsou tyto rozdíly nijak podstatné. Porovnání jednotlivých konfigurací je znázorněno na následujících obrázcích.



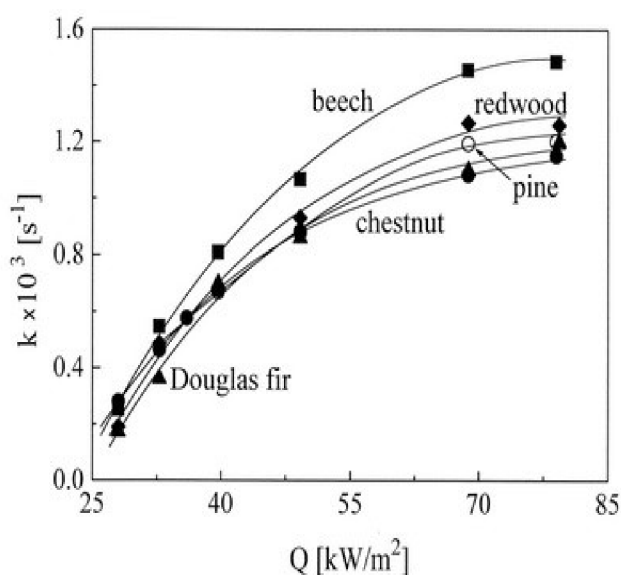
Obrázek 7: Porovnání vzorků s obsahem vody 9 % (nalevo) a 55 % (napravo) s natočením po směru záření (nahore) a kolmo na něj (dole) [23]

Z obrázků lze odečíst hned několik vlivů způsobených výše zmíněnými vlastnostmi. V případě méně vlhkého vzorku je patrná výrazně větší vrstva tuhých zbytků, zejména v podélném směru. Důvodem toho rozdílu je vysušení a následná pyrolýza i v blízkém okolí působení záření, kdežto u vlhčího vzorku dojde k vysušení pouze v části, kam koncentrovaně dopadá záření. Na šířku vrstvy tuhých zbytků má drobný vliv i natočení vláken vzorku kolmo na směr záření. Pro natočení vláken po směru tepelného toku je naopak patrné prohoření do větší hloubky. Nicméně i přes tyto drobné odchylky způsobené vlivem natočení lze konstatovat, že vliv natočení vzorku je výrazně menší než vliv obsahu vody ve vzorku.

3.2 Pyrolytické chování a produkty vzniklé spalováním některých druhů dřeva

Cílem tohoto experimentu [25] bylo zjištění vlivu několika druhů dřeva na rychlost úbytku hmoty, teploty spalování, vzniklé produkty pyrolýzy a složení plynů. Jako zkušební vzorky byly používány válečky o délce i průměru 4 cm, které byly před samotným pokusem vysušeny při teplotě 100 °C po dobu 8-10 hodin. Válečky byly vyrobené z pěti druhů dřeva, dvou tvrdých a třech měkkých. Za zástupce měkkého dřeva byly zvoleny borovice, sekvoj a douglaska². Z tvrdých druhů dřeva byl, jakožto typický zástupce této skupiny, vybrán buk, a dále také kaštan, který je ovšem specifický svým chemickým složením, a proto jeho výsledky neodpovídají teoretickým předpokladům pro tvrdé dřevo. Experiment probíhal formou zahřívání vzorků pomocí radičních panelů s tepelným tokem v rozmezí 28-80 kW/m², přičemž bylo snahou ustálit teplotu uvnitř zkoušeného vzorku v rozmezí 600-950 K.

Výstupem z experimentu je relativně velké množství informací, nicméně do této práce byly vybrány pouze některé z nich. Prvním výstupem je graf zobrazující závislost poměru hmotnostního podílu těkavých látek a času přeměny na radičním tepelném toku.

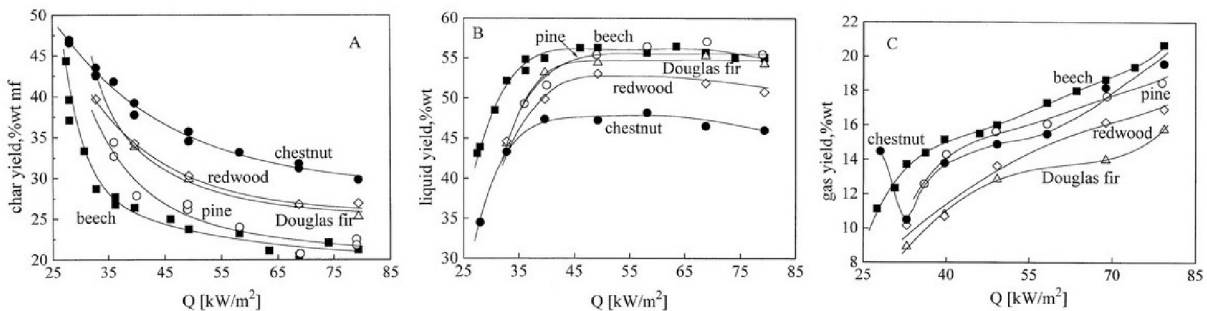


Obrázek 8: Závislost poměru hmotnostního podílu těkavých látek a času přeměny na radičním tepelném toku pro různé druhy dřeva [25]

Z obrázku je dobře patrné, že největší množství těkavých látek se uvolňuje z bukového dřeva, nicméně při nízkých intenzitách tepelného toku není rozdíl tak výrazný. Vysvětlením pro tento jev je větší hustota bukového dřeva, tudíž více uvolněných těkavých látek při dostatečném dodání energie (viz předchozí kapitola).

² Douglaska tisolistá je jehličnatá dřevina pocházející ze Severní Ameriky. Udává se, že po Sekvoji vždyzelené je to druhý nejvyšší druh stromů na světě [26].

Druhým zajímavým výstupem z experimentu je porovnání vzniku několika produktů při pyrolyze. Všechny tyto produkty jsou v následujících grafech vyjádřeny v procentuálním množství k počáteční hmotnosti vysušeného vzorku v závislosti na intenzitě tepelného toku.



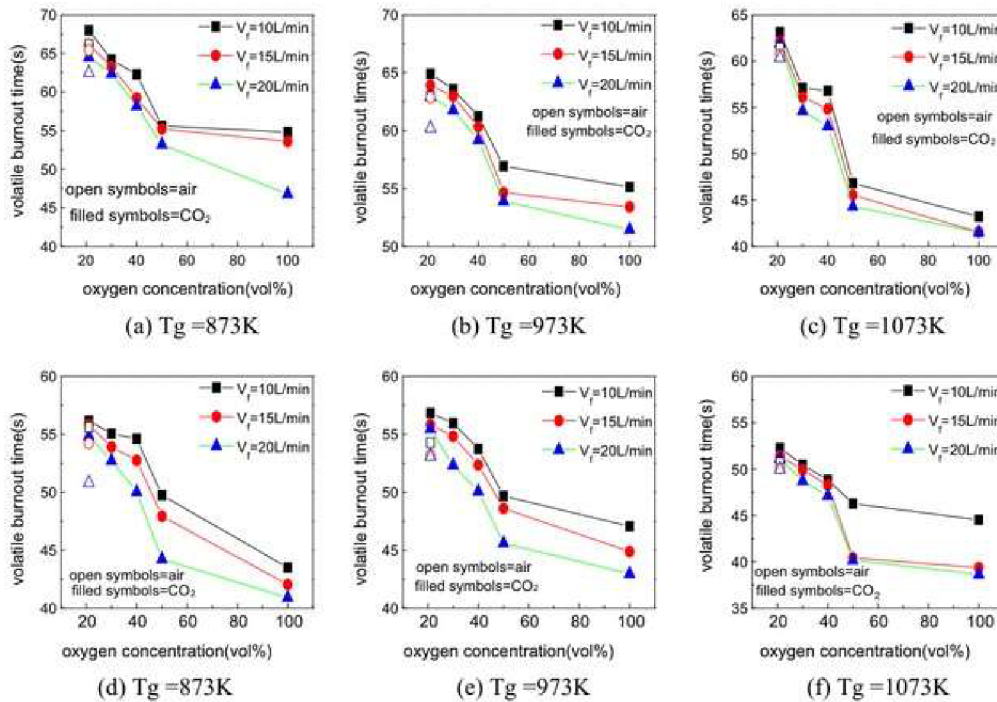
Obrázek 9: Porovnání vzniku pevných (A), kapalných (B) a plynných (C) produktů v závislosti na radičním toku [25]

Pevnými produkty se rozumí ty, které vytvářejí vrstvu tuhých zbytků, kapalné jsou typicky dehty a těkavé látky ve fázi plynné. Z grafů je patrné, že spalováním bukového dřeva vzniká nejmenší vrstva tuhých zbytků, což je ovlivněno menším obsahem ligninu v porovnání s měkkými druhy dřeva. U kapalných produktů naopak vykazuje bukové dřevo nejlepší výsledky. Vznik dehtů je primárně ovlivněn větším množstvím hemicelulózy v palivu. Nejvíce plynných látek vzniká také z bukového dřeva. Příčina tohoto výsledku je již objasněna u předchozího obrázku. Zajímavostí také je, že měkké dřevo má zhruba o 40 % vyšší Biotovo číslo než dřevo bukové.

3.3 Experimentální studie zapalování a spalování jednotlivých částic biomasy ve vzduchu a v kyslíku

Následující experiment [16] se zabývá porovnáním doby zapálení a spalovacího procesu v proudu plynu. V průběhu se pokusu se mění hodnoty koncentrace kyslíku v plynu, jeho teplota v rozmezí 600–800 °C a také jeho průtok od 10 do 20 l/min. Jako palivo byly použity pelety z rýžových lusků a z borovice o průměru 9 mm, délce 10 mm doplněné termočlánkem o průměru 1 mm navrtaným v hloubce 5 mm. Pelety byly zavěšeny na termočlánek a vystaveny proudu horkého plynu a zároveň sledovány kamerou.

Z několika různých porovnání a grafů bylo na ukázkou vybráno porovnání závislosti času spálení prchavé hořlaviny na koncentraci kyslíku v proudícím plynu o třech různých teplotách a třech různých hmotnostních průtocích. Jako palivo bylo použito pelety z borovice pro horní tři grafy a pelety z rýžových lusků pro grafy v řadě spodní.



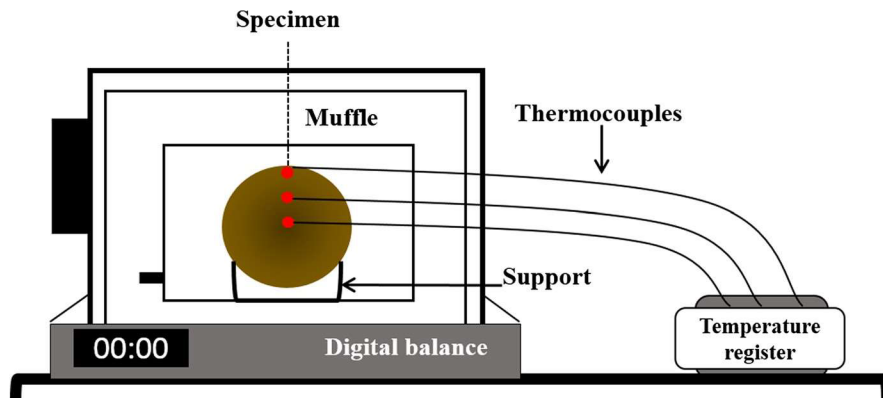
Obrázek 10: Porovnání závislosti času spálení prchavé hořlaviny na koncentraci kyslíku v plynu při stejné teplotě a různých průtocích daného plynu [16]

Z grafů je patrné, že největší vliv na spalování prchavé hořlaviny má obsah přítomného kyslíku. Doba spálení se při maximální koncentraci kyslíku zkrátila zhruba o třetinu v porovnání s běžným vzduchem. Nicméně při koncentraci vyšší než 50 % se již výsledný čas téměř nemění. Vlivy teploty plynu, respektive jeho hmotnostní průtok naopak nemají výrazný vliv pro dobu spalování.

Dalším poznatkem získaným z tohoto experimentu je vliv koncentrace kyslíku na stabilitu spalování, která se s vyšší koncentrací také zvýšila. Posledním zjištěním je změna spalovacích podmínek při nahrazení dusíku ve vzduchu za oxid uhličitý. Při této změně vzrostla jak doba a teplota vznícení, tak i doba spalování částice. Pokud se poté zvětšila koncentrace kyslíku, byly všechny tyto parametry odpovídajícím způsobem sníženy. To také znamená, že byla posílena intenzita spalování.

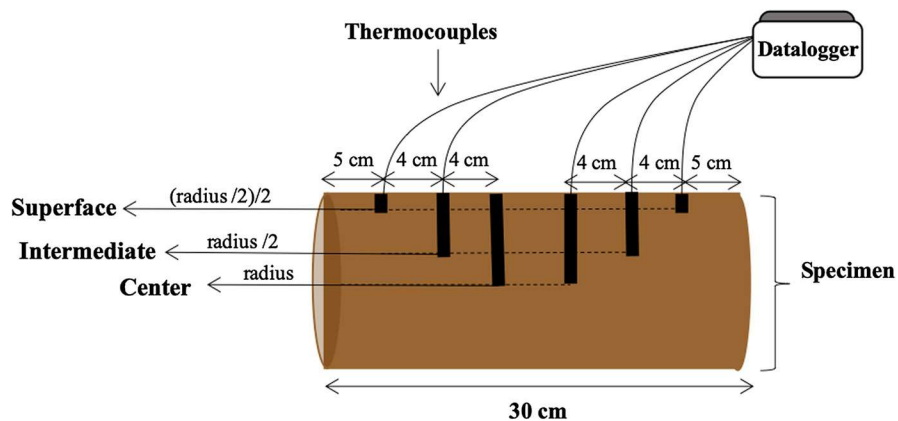
3.4 Základy tepelného rozkladu dlouhých dřevěných polen při pomalé pyrolýze

Poslední z ukázkových experimentů [27] vykazuje nejvíce podobnosti s experimentem této diplomové práce. Princip pokusu spočívá v postupném zahřívání válcových polen eukalyptu v elektrické peci, o rozměrech 43x16x16 cm. Celkové schéma experimentu je zobrazeno na obrázku 11.



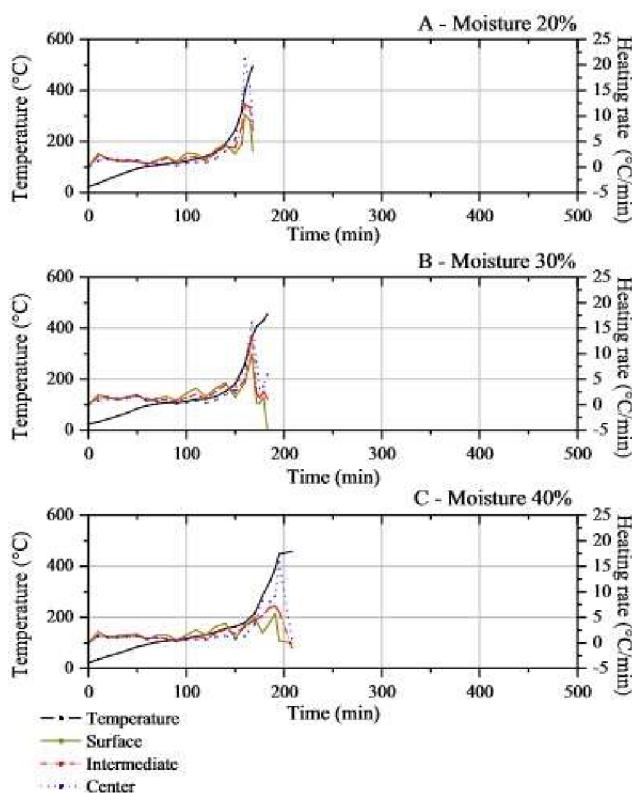
Obrázek 11: Schéma zapojení [27]

Rozměry polena jsou 30 cm na délku a 6; 10 a 14 cm v průměru s tolerancí jeden cm na obě strany a vlhkostí 20, 30 a 40 %. Při kombinaci všech možností to znamená celkem 9 zkušebních vzorků. Do vzorků bylo dále instalováno šest rovnoměrně rozložených termočlánků v různých hloubkách. Rozložení termočlánků je poté znázorněno na následujícím obrázku.



Obrázek 12: Rozložení termočlánků ve vzorku [27]

Zásadním poznatkem z toho experimentu je průběh teplotních růstů v daném vzorku. Tyto průběhy jsou znázorněny na následujícím obrázku. Z důvodu největší názornosti byl vybrán vzorek s průměrem 6 cm.



Obrázek 13: Závislost růstu teploty jako funkce teploty v peci a času [27]

Nejzajímavějším výstupem z těchto grafů je prudký nárůst teploty ve středu vzorku (modrá barva). Hlavní příčinou toho nárůstu jsou pravděpodobně exotermické reakce celulózy a ligninu při teplotě v peci v rozmezí 200–400 °C. Efekt této rychlé změny se poté následně projevuje na zvýšení teploty okolí, které je ještě podpořeno dalšími exotermickými reakcemi způsobenými dohoříváním tuhých látek [28]. Velikost teplotních špiček ovlivňuje průměr paliva a jeho vlhkost, přičemž vliv průměru je větší. Vlhkost na jednu stranu zvyšuje tepelnou vodivost materiálu, na druhou ale snižuje teplotu, tudíž se tyto dva vlivy vzájemně vykompenzují a celkový vliv vlhkosti není nikterak veliký.

Výše zmíněné teplotní špičky ovšem předchází stav nejnižší teploty ve středu vzorku. Tento stav se také nazývá teplotní plošina [28]. Hlavním důvodem vzniku teplotní plošiny je endotermický rozklad celulózy, který předchází exotermickým reakcím zmíněným dříve.

V experimentech s větším průměrem paliva, případně vlhkostí, není teplotní špička tak výrazná. Jak již bylo zmíněno u procesu pyrolýzy, nejdříve je nutné palivo vysušit, což v těchto případech trvá delší dobu. Mezitím již dochází k rozkladu celulózy, přičemž její energie je využita právě na vysušení paliva.

4 Popis realizovaného experimentu

4.1 Cíle experimentu

Hlavním cílem experimentální části této práce je určení průběhu teplot v různých částech vzorku dřeva při řízeném ohřevu v pozorovací peci. Výstupem následně bude porovnání průběhů teplot v závislosti na velikosti vzorku a na druhu použitého dřeva. Data z experimentu také poslouží jako podklad pro vytvoření numerického modelu, který bude následně validován s experimentálně získanými hodnotami.

4.2 Popis zařízení

V následující podkapitole jsou stručně rozebrány základní komponenty, bez kterých by nebylo možné tento experiment provést. Ve skutečnosti bylo použito i mnoho dalších předmětů, např. fotoaparát, zdroj elektrického napětí pro LED žárovku nebo analytické váhy, které ale na hladký průběh experimentu nemají zásadní vliv, a proto nejsou popsány podrobněji.

4.2.1 Pozorovací pec

Pozorovací pece jsou primárně určeny k pozorování, analýze a modelování tavicích procesů primárně při zpracování skla [29], nicméně je lze využít i pro zkoumání velkého množství dalších materiálů (např. biomasy nebo uhlí) a různých procesů. Pro tento experiment byla konkrétně použita elektrická pozorovací pec typu 0116 E. Zvyšování teploty v tomto modelu probíhá odporovým ohřevem do maximální teploty 1600 °C s rychlostí nárůstu až 50 °C/min [30]. Chování pozorovaných vzorků v průběhu jednotlivých nárůstů bylo zaznamenáváno pomocí přistaveného fotoaparátu.



Obrázek 14: Pozorovací pec (zobrazen nepatrně jiný model z důvodu kvality fotografie) [29]

4.2.2 Osvětlení pece

Pozorovací pece nejsou obvykle vybaveny integrovaným světelným zdrojem, protože při typickém využití (tzn. tavící procesy za vysokých teplot) vyzařuje zkoušený vzorek dostatečné množství světla. V případě experimentu, který je popsán v této práci, probíhají nejdůležitější procesy v rozmezí zhruba 200 až 600 °C, navíc podpořené vznikem kouře, tudíž bylo nutné zajistit dostatečně silný světelný zdroj pro následnou fotodokumentaci. Tento problém byl nakonec vyřešen pomocí malé LED kapsule o provozním napětí 12 V a výkonu 2 W [31], která byla připevněna blízko okraje skleného světlovodu zasunutého do pece. Ukázka jednotlivých komponent a způsob jejich uchycení je znázorněn na přiloženém obrázku.



Obrázek 15: Osvětlení pece a jeho uchycení

4.2.3 Termočlánky

Základním principem termočlánků jsou dva vodiče s různými termoelektrickými vlastnostmi, které jsou na jednom konci svařené. Tato svařená část termočlánku se nazývá měřící spoj nebo horký konec. Na opačné straně vodičů (tzv. studený, srovnávací nebo volný konec) vzniká termoelektrické napětí, které je úměrné rozdílu teplot na konci vodičů. Tento děj je také znám jako Seebeckův jev. Pro správné určení teploty v měřícím spoji je nutné, aby teplota srovnávacího konce byla, pokud možno, konstantní [32].

V praxi se využívá několik různých typů termočlánků, které se odlišují výrobním materiálem a s tím spojenou změnou vlastností jednotlivých vodičů. Pro tento experiment byly, vzhledem k předpokládaným teplotám vzorku a pece, zvoleny tři termočlánky typu K o tloušťce 0,5 mm, které jsou charakteristické rozsahem -200 až +1200 °C při maximální odchylce $\pm 2,5$ °C [32]. K výrobě termočlánků typu K se používají vodiče z chromniklu (Ni-Cr) a alumelu (Ni-Al) [33].

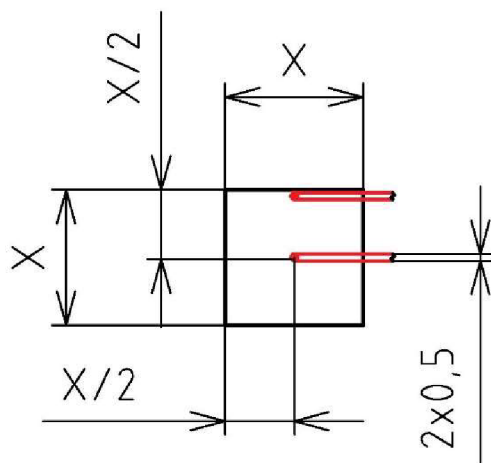
4.2.4 Použité vzorky

Jako vzorky byly po konzultaci zvoleny krychle o délce hrany 7 mm; 8 mm; 10 mm; 15 mm; 20 mm a 25 mm, které byly vyřezány ze smrkového (měkkého) a bukového (tvrdého) dřeva. Nejdůležitější vlastnosti použitých druhů dřeva jsou přiloženy v následující tabulce. Výhřevnost a hmotnostní podíl popela byly získány rozbořem v laboratořích Energetického ústavu pro smrkové dřevo a ve Strojírenském zkušebním ústavu pro dřevo bukové.

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti použitých druhů dřeva

| Fyzikální vlastnost | Buk | Smrk |
|---|-------|-------|
| Hustota [kg/m^3] [34] | 670 | 455 |
| Měrná tepelná kapacita [$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$] [35] | 1,6 | 1,51 |
| Výhřevnost [kJ/kg] | 17500 | 17800 |
| Hmotnostní podíl popela | 0,38 | 0,37 |
| Součinitel tepelné vodivosti [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$][35] | 0,2 | 0,2 |

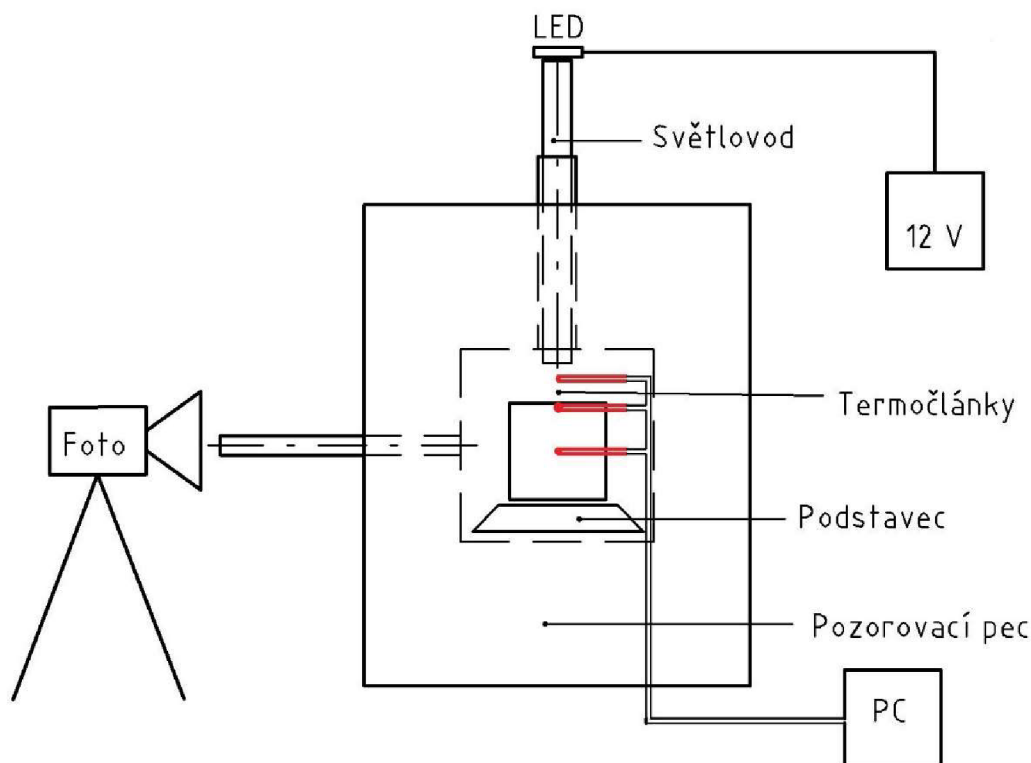
Poté byly do vzorku navrtány dva otvory pro vložení termočlánků, každý o průměru 0,5 mm. První termočlánek byl umístěn do středu daného vzorku. Druhý termočlánek byl navrtán co nejbližě stěny krychle, aby mohl snímat teplotu na okraji vzorku. Směr a hloubka navrtání druhého termočlánku byly stejné jako u termočlánku prvního. Schéma rozmístění těchto termočlánků ve vzorku je také zobrazeno na přiloženém obrázku. Poslední termočlánek byl nakonec volně vložen do pece poblíž zkoušeného vzorku.



Obrázek 16: Schéma rozmístění termočlánků ve vzorku, kde X je délka hrany použitého vzorku

4.3 Průběh měření

Prvním krokem, ještě před samotným měřením, je správné zapojení a nastavení všech potřebných komponent. Způsob zapojení nejdůležitějších komponent je již rozebrán v předcházející podkapitole. Kromě výše zmíněných částí bylo dále nutné připojit termočlánky k počítači se softwarem určeným ke sběru těchto dat a také správně nastavit a doostřit fotoaparát. Schéma zapojení všech použitých komponent je poté přiloženo na následujícím obrázku.



Obrázek 17: Schéma zapojení

Dalším krokem je důkladné upevnění vzorku a následně jeho najetí do pece. Po připevnění termočlánků do navrtaných děr ve vzorku je ještě nutné zajistit stabilní polohu vzorku v průběhu celého měření, čehož bylo dosaženo pomocí podstavce v podobě obrácené porcelánové žihací misky, ke které se poté omotáním drátku termočlánku připevnil zkoušený vzorek. Další důležitou funkcí podstavce bylo jednodušší nastavení polohy vzorku v pozorovací peci vzhledem k průhledítku a fotoaparátu.

Vložení vzorku do pece je možné vyřešit dvěma různými způsoby. Prvním z nich je svěšení vzorku na termočláncích vrchním otvorem, nicméně tato možnost je nepraktická hned ze dvou důvodů. Prvním z nich je neustálá manipulace s osvětlením, které by bylo nutné při každém experimentu znovu nastavovat. Druhým důvodem je relativně malá velikost horního otvoru (zhruba 1,5 cm). Z toho vyplývá, že by buď nebylo možné zkoušet větší vzorky nebo by bylo nutné změnit způsob uchycení v průběhu, což při snaze o zachování stejných podmínek pro všechny měření není vhodné.

Vzhledem k výše uvedeným důvodům byl proto zvolen druhý způsob, který spočívá v nasunutí vzorku hlavním spodním otvorem pomocí zdvihového mechanismu. Jedinou nevýhodou tohoto způsobu je napínání termočlánků při najíždění mechanismu do pece, což může následně vést k vystřelení termočlánku ze vzorku při úbytku hmoty v průběhu experimentu. Při opatrné manipulaci lze toto pnutí snížit a prodloužit délku setrvání termočlánku ve vzorku, nicméně k uvolnění dříve či později nakonec dojde.

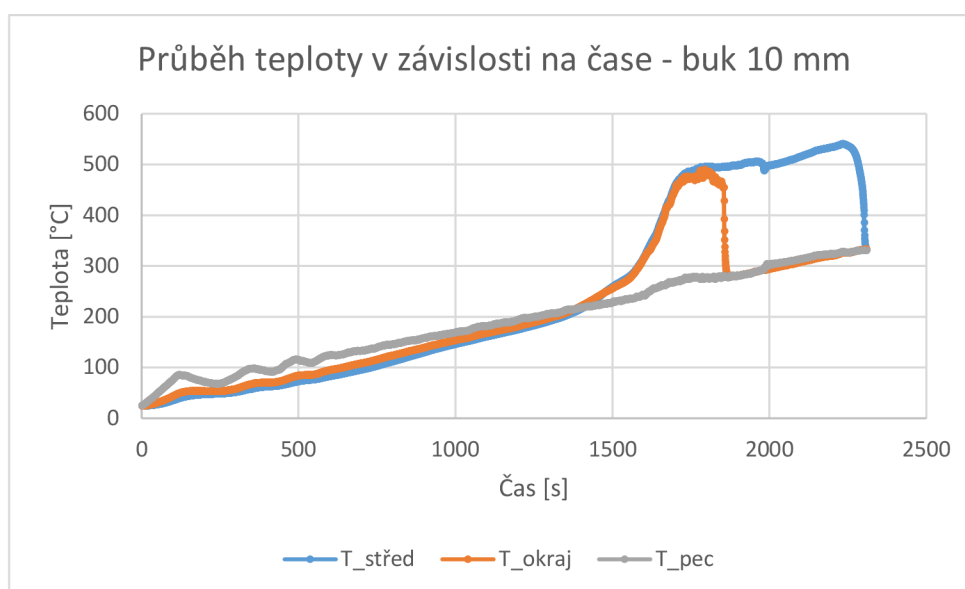
Samotný experiment poté probíhá rovnoměrným zvyšováním teploty uvnitř pece do chvíle, než dojde k úplnému rozložení zkoušeného vzorku. Teplotní rampa nastavená na peci byla při každém experimentu stanovena na 10 °C/min, nicméně reálný náhrev měřený volným termočlánkem uvnitř pece se pohyboval v rozmezí od 7,3 do 8,3 °C/min v závislosti na velikosti vzorku (čím menší vzorek, tím menší teplotní rampa). Celková délka jednoho pokusu se pohybovala mezi 35–60 minutami, opět v závislosti na velikosti a tentokrát i druhu zkoušeného dřeva. Z uvedených informací také tím pádem vyplývá, že i teplota uvnitř pece dosahovala při větších vzorcích vyšších hodnot.

5 Vyhodnocení experimentu

V další kapitole přichází na řadu vyhodnocení dat získaných měření v laboratořích Energetického ústavu. Nejdříve bude, pro lepší pochopení kontextu, popsán celý průběh jednoho měření. Následně bude rozebráno několik dějů vyskytujících se při nahřívání vzorku, které přímo souvisí s nedokonalostí pozorovací pece. Na závěr budou porovnány průběhy teplot z jednotlivých měření, nejdříve v závislosti na velikosti při použití stejného druhu dřeva a poté i mezi jednotlivými druhy. Výstupem bude grafické porovnání podobných vzorků a také tabulka, ve které uvedeny hodnoty ze všech zkoušených velikostí i druhů materiálu.

5.1 Vzorový průběh experimentu

Před detailním rozбором jednotlivých částí nebo vzájemným porovnáním je nutné popsat, jak vlastně celý experiment probíhá. Z důvodu největší přehlednosti byl vybrán vzorek z bukového dřeva o délce hrany 10 mm. Průběh naměřených teplot v závislosti na čase je zobrazen v grafu na obrázku 18.



Obrázek 18: Průběhy teplot v závislosti na čase ve vzorku z bukového dřeva o délce hrany 10 mm

Na začátku experimentu mají všechny termočlánky pokojovou teplotu. Postupným nahříváním pece dochází nejdříve k vysoušení vzorku, což se projevuje pomalejším nárůstem teploty vzorku v porovnání s okolím. Postupem času, společně se zvyšující se teplotou, dochází k pozvolnému začátku exotermické reakce (počátek zhruba v čase 600 s), která se později začíná exponenciálně zrychlovat. Po určité době, během které se velká část materiálu přemění na vrstvu tuhých zbytků, dochází k zastavení exponenciálního růstu s předpokladem, že touto vrstvou je značně omezen přístup kyslíku do středu vzorku. Konec experimentu nastává v moment uvolnění termočlánku ze vzorku, přičemž lze konstatovat, že tento moment je ekvivalentní s momentem vyhoření veškerého materiálu. Ze zcela totožné příčiny dochází k prudkému poklesu teploty u okrajového termočlánku, jen o několik minut dříve.

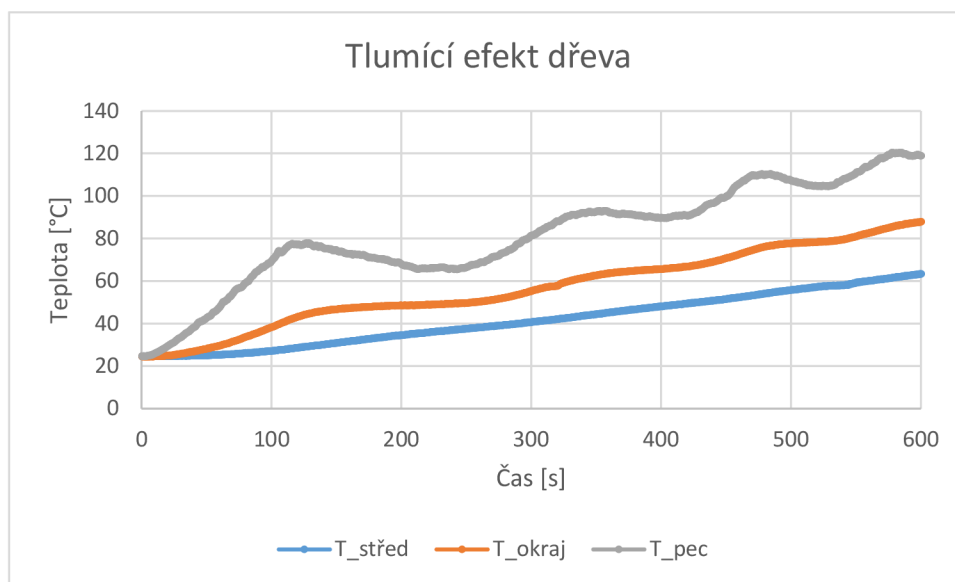
5.2 Nahřívání vzorku

První fází experimentu, ještě před vývinem exotermické reakce, je relativně dlouhá fáze postupného zvyšování teploty, přičemž délka této fáze se prodlužuje s rostoucím objemem zkoušeného vzorku, což bude patrné v grafech průběhu celého experimentu později v této kapitole. Nyní budou podrobněji rozebrány dva jevy vyskytující se v průběhu nahřívání, které mohou mít vliv na další průběh celého experimentu. Oba tyto jevy se více či méně objevují u všech zkoušených vzorků, nicméně pro větší názornost byla vybrána data ze smrkové krychle o hraně 25 mm, kde jsou tyto jevy nejvýraznější.

5.2.1 Tlumící efekt dřeva při skokovém nahřívání pece

Prvním zjištěným jevem je vliv materiálu na tlumení teplotních skoků při náhřevu pece. Tento děj nebyl původně v plánu zkoumat, nicméně vzhledem k lehce problematickému integrovanému snímači teploty v peci bylo rozhodnuto o krátkém popsání tohoto problému.

Výše uvedený problém se snímačem spočíval ve špatné přesnosti při nízkých teplotách. Na začátku experimentu bylo na displeji pece zobrazena teplota 25 °C, která při spuštění náhřevu zůstávala konstantní až do další následující zobrazené teploty, která byla 50 °C. V praxi tedy probíhal intenzivní náhřev až do teploty 50 °C na snímači pece (80 °C podle termočlánku volně v peci). Problémem ovšem bylo, že při dosažení teploty 50 °C na snímači pece se, podle nastavené teplotní rampy 10 °C/min, měla aktuální teplota pohybovat pouze okolo 40 °C. V tento moment tedy došlo k sepnutí pece a čekání, než se aktuální teplota v peci srovná s předpokládanou teplotou. Při teplotě vyšší než 50 °C již snímač fungoval lépe, pořád však s odchylkou ± 5 °C až do teplot okolo 150 °C, kde došlo k ustálení. Dočasné zastavování náhřevu se tedy ještě několikrát opakovalo, přičemž každé další nahřátí již bylo kratší a výchylnka menší. Průběhy teplot v peci jsou znázorněny na následujícím grafu.



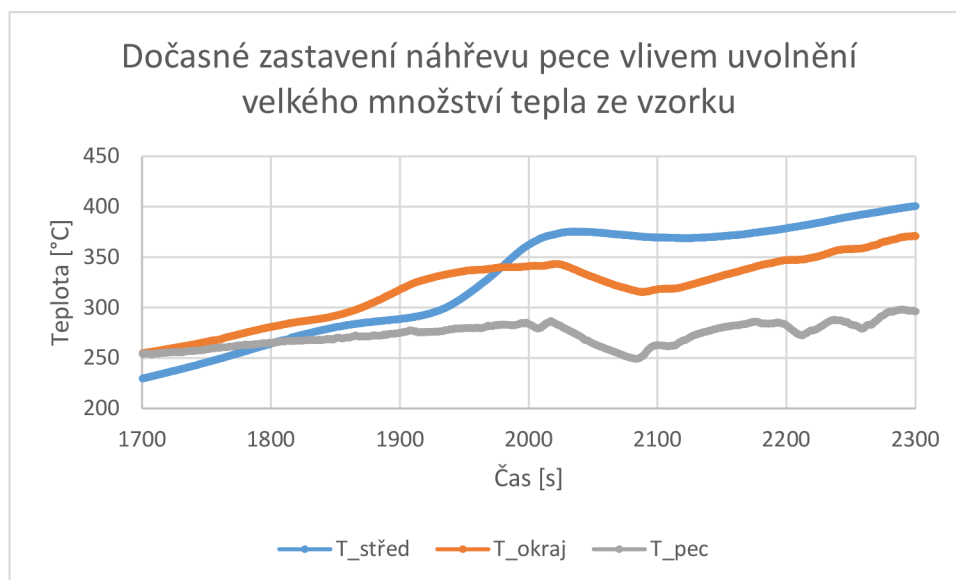
Obrázek 19: Vliv tloušťky materiálu na výkyvy teploty při náhřevu pece

Hlavním cílem tohoto grafu je ukázat, jak je výše zmíněné zastavování pece projevív na průběhu teplot u povrchu, respektive uvnitř zkoušené krychle. V případě termočlánku umístěného těsně pod povrchem vzorku je možné, až na dva drobné rozdíly, vidět podobný trend jako u volného termočlánku. Prvním rozdílem jsou výrazně menší výkyvy teploty v porovnání s pecí. Druhým rozdílem poté nepatrné zpoždění lokálního teplotního maxima v čase.

I v případě středového termočlánku lze pozorovat dvě ukázky rozdílného chování, které zde již můžeme nazvat tlumením. První z nich je zpožděný počátek růstu teploty, který nastává zhruba po 50 s od zapnutí pece. Druhou vlastností, kterou lze pozorovat, je téměř nulová změna trendu růstu teploty ve středu vzorku v závislosti na výkyvy při nahřívání.

5.2.2 Zpomalení vývinu exotermické reakce vlivem dočasného zastavení náhřevu

Druhý pozorovatelný jev nastává až po propuknutí exotermické reakce uvnitř vzorku. Konkrétně se jedná o rychlý vývin a následné uvolnění relativně velkého množství tepla ze vzorku do pece. Průběh teplot v průběhu toho procesu lze vidět na přiloženém grafu.

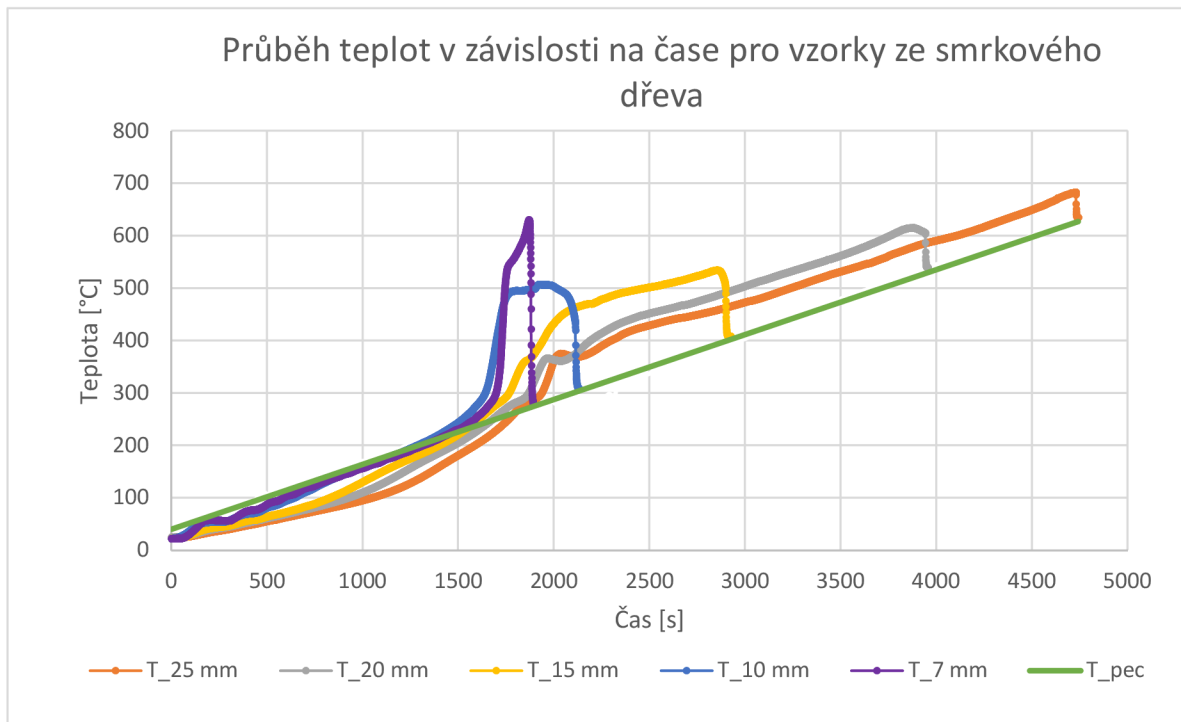


Obrázek 20: Dočasné zastavení náhřevu pece vlivem uvolnění velkého množství tepla ze vzorku

Ze strmosti křivek na levé straně grafu je patrné, že počátek exotermické reakce není zobrazen a také lze pozorovat již ustálený gradient růstu teploty v peci zmíněný v přechodí podkapitole. Nejdůležitější úsek tohoto grafu leží v rozmezí zhruba 1900 až 2100 s. Zde je možné vidět nárůst teploty ve středu vzorku přibližně o 80 °C během dvou minut. Nárůst teploty je logicky doplněn uvolněním velkého množství tepla, které způsobí nárůst teploty uvnitř pece. Od této chvíle je již mechanismus celého procesu velice podobný s předchozí podkapitolou. Zastavení náhřevu pece se opět projeví s drobným zpožděním, po kterém následně pec vyčkává na srovnání předpokládané a aktuální teploty. Vlivem poklesu teploty v peci také dochází k růstu teplotního spádu mezi pecí a vzorkem, který se projeví uvolněním většího množství tepla a zpomalením exotermické reakce ve středu vzorku.

5.3 Porovnání průběhů teplot u jednotlivých druhů dřeva

Dalším výstupem experimentální části práce je porovnání průběhu teplot v závislosti na čase pro pět různě velkých vzorků ze smrkového dřeva. Výstupem budou tři základní porovnání, jmenovitě rychlost náhřevu vzorku, maximální rozdíl teploty ve středu vzorku a teploty v peci a délka celého experimentu. Průběh teplot u jednotlivých vzorků je vždy ukončen po uvolnění termočlánu ze vzorku a následném srovnání jeho teploty s teplotou okolí (pece). Vzhledem k nepatrným odchylkám průběhu náhřevu pece při různých měřeních byly tyto průběhy nahrazeny lineární závislostí. Uvedené teploty jsou vždy ze středu daného vzorku, přičemž velikost jeho hrany je uvedena v legendě přiloženého grafu.



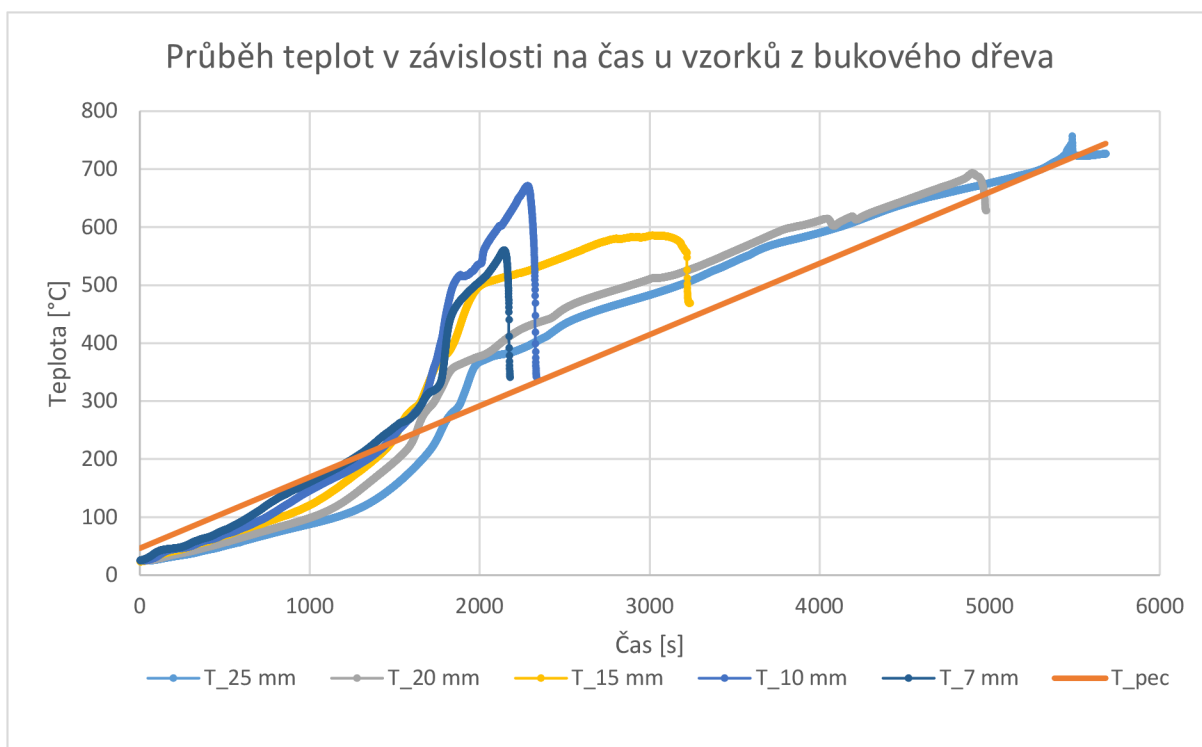
Obrázek 21: Průběh teplot ve středech vzorků v závislosti na čase pro vzorky ze smrkového dřeva

Prvním popsáním výstupem z výše uvedeného grafu je rychlost náhřevu vzorku, kterou je teoreticky možné definovat dvěma způsoby. Jedním z nich je doba k počátku exotermické termické reakce uvnitř vzorku, druhým může být protnutí křivek středových teplot s teplotou v peci. V případě obou uvedených způsobů ovšem nedojde ke změně výsledků. Z grafu je patrné, že délka náhřevu se postupně zvyšuje s rostoucí velikostí vzorku. Rozdíl potřebného času mezi nejmenším a největším vzorkem, za použití jedné z posuzovacích metod, je zhruba 500 s. Vysvětlením tohoto děje je jednak velikost vzorku sama o sobě, která vysoušení sťažuje, ale pravděpodobně také rostoucí obsah vody v závislosti na velikosti vzorku. Toto tvrzení je podloženo faktem, že při opakovaných měřeních se u některých vzorků nepatrně zkrátala doba náhřevu, což může být způsobeno drobným vysoušením v době mezi jednotlivými experimenty.

Druhým výstupem, který lze z grafu vypočítat, je maximální rozdíl teploty ve středu vzorku a teploty v peci v libovolný časový okamžik. Tato závislost má přesně opačný charakter než porovnání doby nárůstu v předcházejícím odstavci. Nejvyšší teplotní diferenci lze pozorovat u nejmenšího vzorku, kde se maximální rozdíl teplot pohyboval okolo 360 °C. Na opačné straně se nachází největší zkoušený vzorek s rozdílem pouze 115 °C. Toto chování je nejspíše způsobené vytvořením vrstvy tuhých zbytků, která následně zhoršuje přístup kyslíku do středu vzorku. Velikost této vrstvy je úměrná množství materiálu, proto rozdíl teplot s rostoucí velikostí vzorku klesá.

Třetím porovnáním, které lze z grafu získat, je délka celého spalovacího procesu. Logickým výstupem z tohoto porovnání je rostoucí délka spalování vlivem zvyšující se hmotnosti materiálu vstupujícího do procesu.

V případě bukového dřeva je princip průběhu teplot v závislosti na velikosti vzorku, až na jeden rozdíl, totožný jako u dřeva smrkového, proto není rozebírán dopodrobna. Průběhy pro jednotlivé vzorky jsou ovšem znázorněny v následujícím grafu.

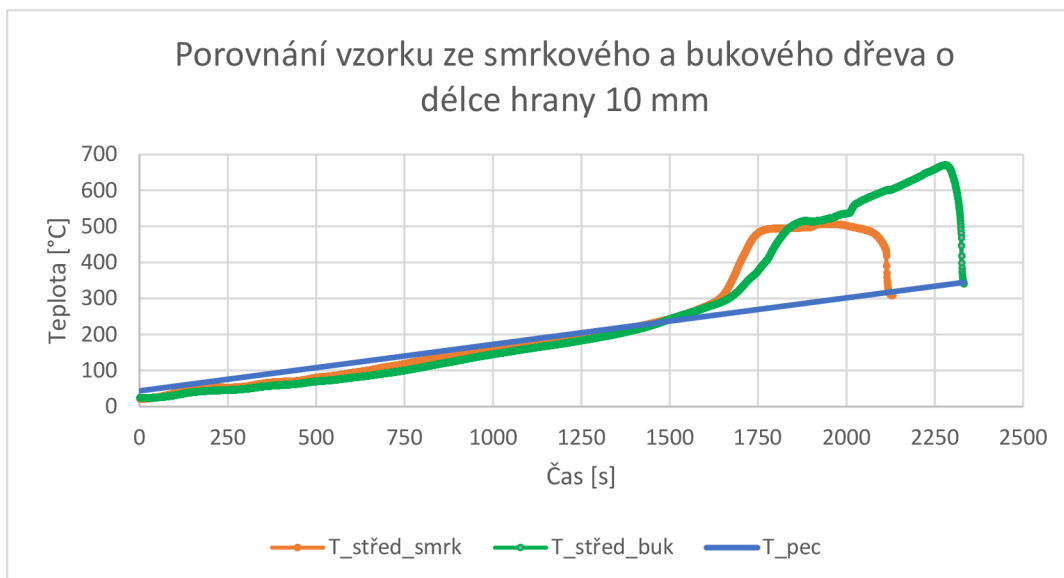


Obrázek 22: Průběh teplot ve středech vzorků v závislosti na čase pro vzorky z bukového dřeva

Výše zmíněným rozdílem je průběh teploty u vzorku s délkou hrany 7 mm. V případě nejmenšího bukového vzorku lze pozorovat nejprudší nárůst teploty, který je následně zpomalen vytvořením vrstvy tuhého zbytku. Zajímavostí je, že průběh nejmenšího vzorku téměř kopíruje průběh teploty u vzorku s délkou hrany 10 mm, nicméně nemá dostatek energie, aby dosáhl vyšší teploty a delší doby trvání spalovacího procesu.

5.4 Porovnání průběhu teplot u vzorků totožné velikosti za použití různého materiálu

V následující části přichází na řadu porovnání dvou stejně velkých vzorků z různého druhu dřeva. Jako reprezentativní byly vybrány vzorky o délce hrany 10 mm a 20 mm. Z důvodu větší přehlednosti nejsou v příložených grafech zobrazeny průběhy teplot z termočlánků umístěných na okraji, nicméně jejich chování je analogické s chováním popsáním v kapitole 5.1. Jako první bude popsán průběh teplot u menších vzorků.



Obrázek 23: Porovnání průběhu teplot ve středech vzorků v závislosti na čase pro vzorky o délce hrany 10 mm

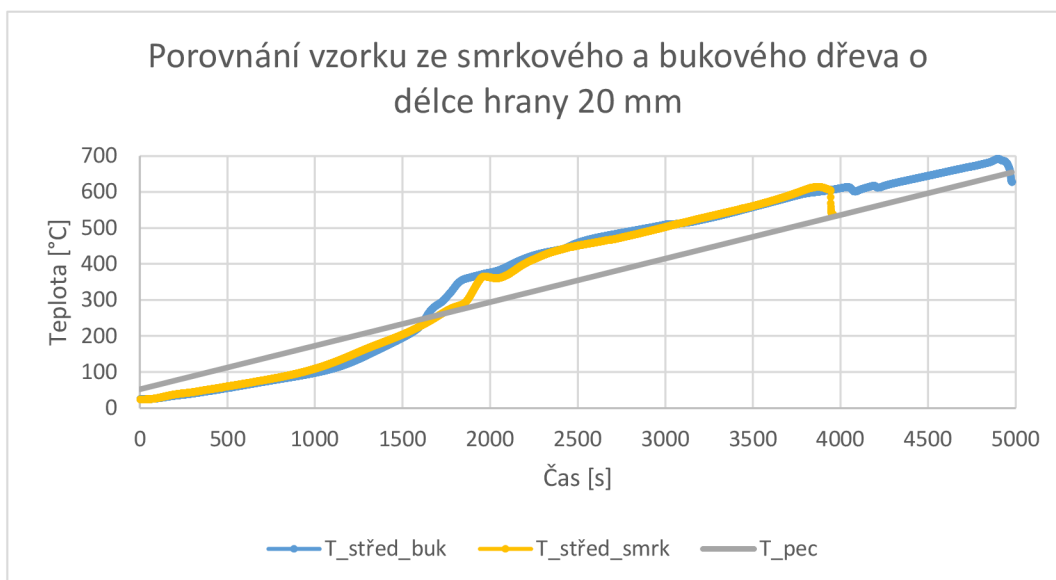
Z grafu lze, stejně jako v předchozí podkapitole, opět získat tři základní porovnání, jmenovitě rychlost náhřevu, délka celého procesu a maximální rozdíl teplot mezi středem zkoušeného vzorku a pecí. Obecně lze konstatovat, že základním faktorem způsobující rozdíly v jednotlivých průbězích je rozdílná hustota a s ní přímo související hmotnost testovaných vzorků, nicméně detailně je vliv hustoty na jednotlivé části popsán v následujících odstavcích.

Prvním výstupem je opět porovnání rychlosti náhřevu zkoušených vzorků. Z grafu je patrné, že po celou dobu náhřevu je teplota uvnitř smrkového dřeva nepatrně vyšší než u dřeva bukového. Ve středu smrkového dřeva také dochází k rychlejšímu vývinu exotermické reakce. Jak již bylo zmíněno, důvodem těchto rozdílů je různá hmotnost zkoušených vzorků. Vysvětlením tohoto jevu je, že lehčí smrkový vzorek obsahuje menší množství vody, tím pádem dochází k rychlejšímu vysušení a probíhající endotermická reakce spotřebuje menší množství tepla. Druhé vysvětlení může vycházet z faktu, že dřevo je tepelný izolant, tudíž k ohřátí dřeva s větší hustotou je třeba větší množství dodaného tepla.

V případě porovnání maximálních rozdílů teplot ve středech vzorků s teplotou v peci naopak vychází lépe vzorek z bukového dřeva. Vysvětlení opět pravděpodobně souvisí s hmotností daného vzorku. Těžší bukový vzorek v sobě obsahuje větší množství uložené energie, které se uvolní v průběhu exotermické reakce a způsobí výraznější nárůst teploty než vzorek smrkový. K uvolnění tepla a nárůstu teploty ovšem potřebuje větší množství času.

Posledním porovnáním je délka celého spalovacího procesu. Zde, stejně jako v předchozí podkapitole, je vysvětlení poměrně logické a také je již uvedeno v předchozích odstavcích. Doba spalovacího procesu u bukového dřeva je delší z důvodu větší hmotnosti zkoušeného vzorku.

V případě porovnání vzorků o délce hrany 20 mm jsou základní principy opět totožné jako u vzorků menších, nicméně lze pozorovat dvě odchylky. Graf průběhů teplot je opět přiložen na následujícím obrázku.



Obrázek 24: Porovnání průběhu teplot ve středech vzorků v závislosti na čase pro vzorky o délce hrany 20 mm

První z nich je zrychlení nárůstu teploty ve středu bukového dřeva, které již v čase okolo 1600 s dosahuje vyšší teploty, než dřevo smrkové. Tento jev ovšem nelze považovat za pravidelně opakovatelný. Jak je patrné z křivky pro smrkové dřevo, v průběhu nárůstu došlo k uvolnění většího množství tepla do pece, která poté pozastavila svůj nárůst. Tento proces je detailněji popsán v kapitole 5.2.2.

Druhou změnou v porovnání s menšími vzorky je výrazný pokles rozdílu maximálních teplot ve středech vzorků a teploty pece. Jak je již známo z předchozích porovnání, rozdíl teplot klesá s rostoucí tloušťkou vrstvy tuhých zbytků, která zabraňuje přístupu kyslíku a zpomaluje exotermickou reakci. Výraznější pokles rozdílu teploty ve středu vzorku v porovnání s teplotou v peci lze pozorovat u bukového dřeva, což pravděpodobně souvisí s větší hustotou (respektive hmotností) a tedy větším množstvím vytvořených tuhých zbytků.

5.5 Celkové srovnání všech měřených vzorků

Poslední částí v této kapitole je souhrnné vyhodnocení všech kombinací, které byly naměřeny. Některé z uvedených vzorků byly měřeny vícekrát, nicméně výsledky byly v naprosté většině případů velice podobné, tudíž pro účely srovnání byl vždy použit výsledek pouze z jednoho vybraného měření. Nejdůležitější výsledky ze všech měření jsou přehledně zobrazeny v následující tabulce.

Tabulka 3: Přehled hlavních charakteristik spalovacího procesu

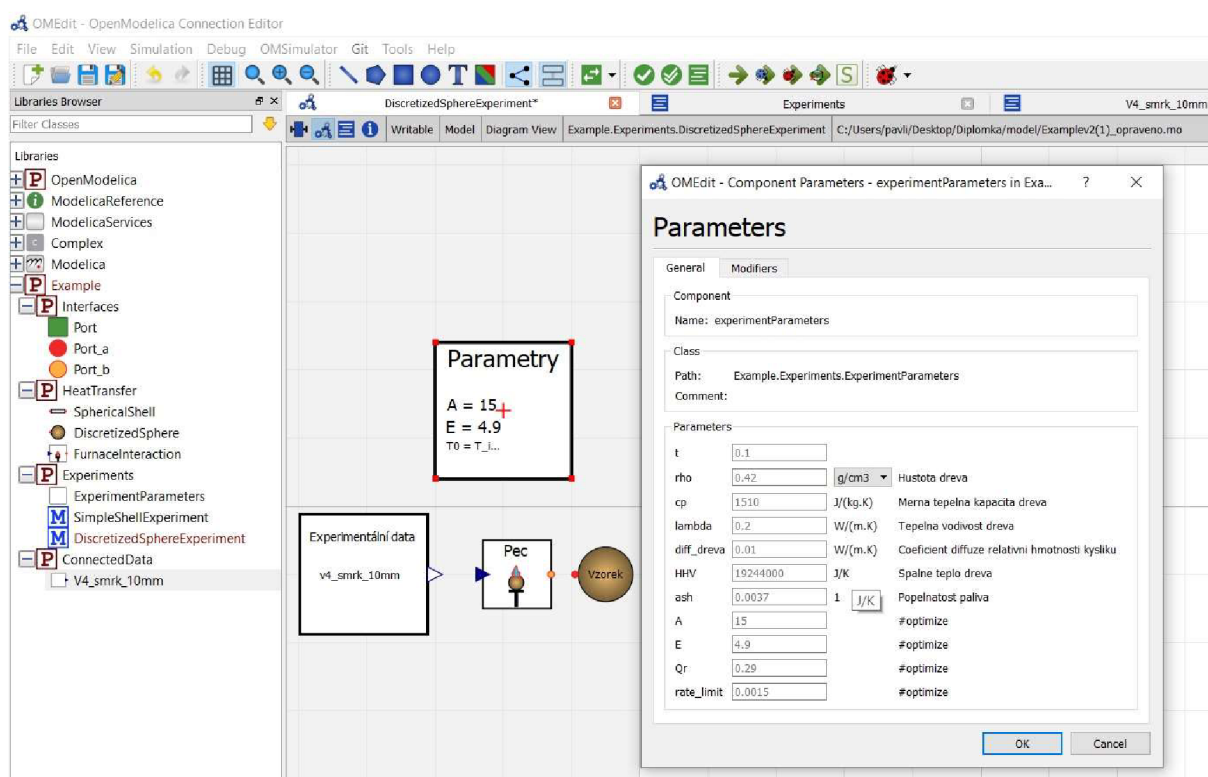
| Velikost vzorku [mm] | Maximální rozdíl teplot [°C] | | Počátek exotermické reakce [s] | | Délka spalovacího procesu [s] | |
|----------------------|------------------------------|-----|--------------------------------|------|-------------------------------|------|
| | Smrk | Buk | Smrk | Buk | Smrk | Buk |
| 7 | 365 | 240 | 550 | 600 | 1900 | 2150 |
| 8 | 200 | 178 | 600 | 610 | 2070 | 2530 |
| 10 | 215 | 292 | 780 | 740 | 2060 | 2350 |
| 15 | 162 | 190 | 910 | 1000 | 2860 | 3200 |
| 20 | 130 | 92 | 1140 | 1220 | 3920 | 4950 |
| 25 | 115 | 80 | 1280 | 1300 | 4730 | 5500 |

Z tabulky je patrných hned několik, v přechozích kapitolách již zmíněných, trendů. Lze pozorovat, že s velikostí vzorků se jednak posunuje čas začátku exotermické reakce uvnitř vzorku, ale také délka celého spalovacího procesu. Doba u jednotlivých vzorků je ještě o řádové desítky až stovky sekund prodloužena v případě, že se jedná o vzorek z bukového dřeva.

Nepatrně komplikovanější situace nastává při porovnání maximálních rozdílů teplot mezi teplotou ve středu vzorku a teplotou v peci, konkrétně u vzorků s hranou menší než 10 mm. Předpoklad byl, že se zmenšující velikostí vzorků poroste rozdíl teplot vlivem zmenšující se tloušťky vrstvy tuhých zbytků. Vysvětlením neočekávaných výsledků u vzorků s hranou 8 mm může kombinace relativně malého množství energie a stále dostatečné tloušťky vrstvy tuhých zbytků nebo také možná anomálie v průběhu měření. U nejmenšího smrkového vzorku lze již opět pozorovat nárůst maximálního rozdílu teplot. V případě nejmenšího vzorku z bukového dřeva lze také pozorovat opětovný nárůst maximálního rozdílu teplot, který ovšem není tak výrazný jako u dřeva smrkového. Vysvětlením je pravděpodobně opět tloušťka spálené vrstvy, která je u bukového dřeva větší než u dřeva smrkového. Trend rostoucí teploty se zmenšujícím se vzorkem má samozřejmě své omezení. V tomto případě bude omezením nedostatek energie k vývinu velkého množství tepla, který vznikne malým množstvím materiálu ve spalovacím procesu.

6 Vytvoření matematického modelu

Jak již bylo rozebráno v předchozím textu, ohřev dřevní biomasy, její tepelný rozklad a spalování biomasy jsou velice komplexní záležitostí s velkým množstvím proměnných ovlivňujících tento proces. Vzhledem k složitosti dané problematiky bylo po konzultacích rozhodnuto o použití principu reverzního inženýrství, tzn. zpětné vytvoření modelu na základě dat získaných v průběhu experimentů. Model byl vytvořen ve volně dostupném programu OpenModelica. Hlavní výhody tohoto softwaru jsou uživatelská přívětivost, schopnost řešení rovnic (včetně diferenciálních) na základě ekvivalentního množství proměnných, možnost pozorování všech veličin v průběhu experimentu v libovolném čase a přehledné grafické výstupy. Ukázka uživatelského rozhraní je zobrazena na obrázku 25. V následujících podkapitolách budou postupně rozepsány základní principy a rovnice použité při vytváření modelu.



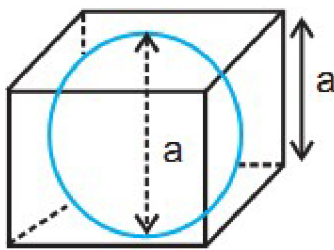
Obrázek 25: Uživatelské rozhraní programu OpenModelica

6.1 Geometrické zjednodušení

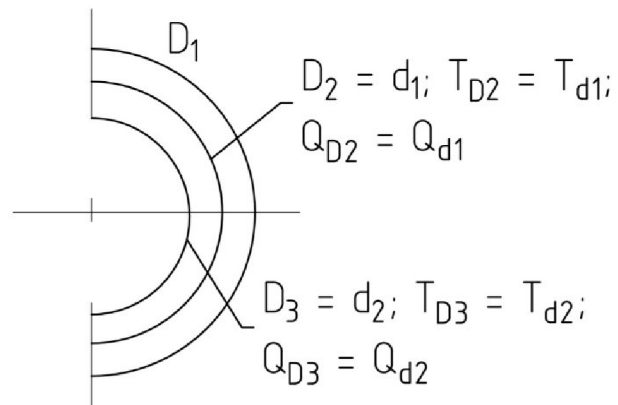
Prvním zjednodušením modelu v porovnání s realitou je náhrada vzorku ve tvaru krychle za vzorek v podobě koule, přičemž průměr modelové koule je roven délce hrany zkoušené krychle (obrázek 26). Toto zjednodušení bylo zavedeno pro snazší výpočet vedení tepla vzorkem. V případě krychle je nutné uvažovat vedení tepla v několika rovinách, které se vzájemně ovlivňují, a také různou vzdálenost bodů na povrchu krychle od jejího středu, kdežto u koule lze po zjednodušení uvažovat o rovnoměrném vedení tepla při zachování konstantní vzdálenosti kraje a středu.

Pro následné zvýšení přesnosti výpočtu byla koule rozdělena na deset kulových vrstev s rovnoměrně odstupňovaným průměrem, např. pro kouli o průměru 1 cm je průměr každé další vrstvy o 0,1 cm menší. Výjimku tvoří pouze samotný střed koule, kde je z důvodu funkčnosti výpočtu (dělení nulou) nutné zadat velice malé nenulové číslo.

Dalším krokem v přípravě modelu bylo vyřešení návaznosti a sdílení informací mezi jednotlivými vrstvami. Základem je úvaha, při které jsou parametry (průměr, teplota nebo předané teplo) na vnitřním okraji slupky v každém okamžiku shodné s parametry na vnější straně následující slupky ve směru do středu vzorku. Ukázka jednotlivých vrstev a způsob předání informací je zobrazen na obrázku 27. Na závěr je tato úvaha zapsána do cyklické funkce, která zajistí změnu parametrů v závislosti na čase.



Obrázek 26: Zjednodušení na tvar koule [36]



Obrázek 27: Kulové vrstvy a sdílení informací mezi jednotlivými vrstvami

Pro další výpočty je, z výše popsané geometrie, možné vyjádřit další dvě veličiny. První veličinou je objem kulové vrstvy:

$$V = \frac{4}{3} * \pi * \left(\left(\frac{D}{2} \right)^3 - \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right) \quad (5)$$

Druhou poté povrch dané kulové vrstvy:

$$S = 4 * \pi * \left(\frac{D}{2} \right)^2 \quad (6)$$

Kde:

- V je objem kulové vrstvy
- D je vnější průměr kulové vrstvy
- d je vnitřní průměr kulové vrstvy
- S je plocha kulové vrstvy

6.2 Přenos tepla z pece na povrch vzorku

Před rozbořem části modelu popisující děje uvnitř vzorku je ještě nutné definovat uvažovaný způsob přenosu tepla z pece do vzorku, přesněji řečeno na jeho povrch. Vzhledem k podmínkám uvnitř pece bylo rozhodnuto o uvažování přenosu tepla konvekcí i radiací podle následující rovnice.

$$Q_{pec} = \left(S_{povrch} * \alpha * (T_{pec} - T_{povrch}) \right) + \left(S_{povrch} * \varepsilon * \sigma * (T_{pec}^4 - T_{povrch}^4) \right) \quad (7)$$

Kde:

- Q_{pec} je teplo předávané z pece do vzorku
- S_{povrch} je plocha vzorku
- α je součinitel přestupu tepla
- T_{pec} je teplota v okolí vzorku (uvnitř pece)
- T_{povrch} je teplota povrchu vzorku
- ε je emisivita dřeva
- σ je Stefanova-Boltzmannova konstanta

První část rovnice popisuje přenos tepla konvekcí přes ohřátý vzduch uvnitř pece. Vzhledem k faktu, že proudění vzduchu není nijak ovlivněno vnějšími zásahy, bude součinitel přestupu tepla dosahovat řádově jednotky až malé desítky W/m^2K [37,38].

Druhá polovina rovnice zobrazuje přenos tepla radiací, kde bylo nutné zvolit emisivitu ε , která se v případě dřeva pohybuje okolo 0,9 [39].

Množství přeneseného tepla z pece na povrch vzorku se postupem času mění vlivem změn teplot uvedených v rovnici v průběhu experimentu. Při této podobě rovnice uvažujeme, že pec předává teplo vzorku, nicméně postupem času a s ním souvisejícím vývinem tepla uvnitř vzorku dojde ke změně směru tepelného toku a vzorek bude po určitou dobu vytvářet větší množství tepla než pec s použitou teplotní rampou. Výsledkem těchto dějů tedy po určité době bude záporná hodnota tepelného toku z pece na povrch vzorku.

6.3 Kinetika spalování

Kinetika spalování je vědní obor, který zkoumá rychlosti jednotlivých dějů spalovacího procesu (vznícení, šíření a zánik) a vlivy, které tuto rychlost mohou ovlivňovat [40]. Pro větší přehlednost a návaznost byla tato podkapitola rozdělena na tři menší celky, které využívají popis Arrheniovou rovnicí, simulující úbytek materiálu a na závěr tepelnou bilanci napříč celým vzorkem.

6.3.1 Arrheniova rovnice

Z hlediska matematického modelování spalovacího procesu je Arrheniova rovnice pravděpodobně nejvhodnějším řešením. Tato rovnice obecně vyjadřuje závislost rychlosti reakce na teplotě. Přesný průběh je následně laděn dvěma experimentálně zjištěnými veličinami – pre-exponenciálním faktorem a aktivační energií. Celá Arrheniova rovnice poté vypadá takto [41].

$$k = A * \exp\left(\frac{-E}{R*T}\right) \quad (8)$$

Kde:

- k je koeficient reaktivity
- A je pre-exponenciální faktor
- E je aktivační energie
- R je univerzální plynová konstanta
- T je teplota v jednotlivých slupkách

Jak již je zmíněno v předchozím odstavci, nejdůležitější veličinou celé rovnice je teplota, která se jako jediná veličina na pravé straně rovnice mění v čase a určuje tedy průběh celé reakce.

Princip Arrheniovy rovnice poté spočívá ve velice pomalém nárůstu koeficientu reaktivity (nebo také rychlosti) až do dosažení příslušné aktivační energie. V momentu dosažení této energie dochází k exponenciálnímu růstu koeficientu reaktivity, který je většinou zastaven vyčerpáním energie reaktantů.

Pre-exponenciální faktor, z hlediska chemické kinetiky, zahrnuje frekvenci srážek molekul a jejich orientaci [42], což lze také popsat jako pravděpodobnost účinné srážky reagujících molekul.

V případě tohoto matematického modelu lze konstatovat, že pre-exponenciální faktor i aktivační energie jsou veličiny, kterými se v modelu nastavuje počátek exponenciálního růstu koeficientu reaktivity při příslušné teplotě zjištěné v průběhu experimentu. Přesné využití koeficientu reaktivity je popsáno v následující podkapitole.

6.4 Úbytek materiálu

Dalším problémem, který bylo třeba vyřešit, je popis úbytku materiálu v závislosti na průběhu reakce. Jak již částečně vyplývá z názvu kapitoly, hlavní veličinou je zde hmotnost, přičemž uvažujeme výpočet každé kulové vrstvy zvlášť. Prvním krokem je definování všech uvažovaných hmotností souvisejících se vzorkem, konkrétně tedy hmotnosti původního vzorku a z ní vycházející hmotnosti obsahu popeloviny a vody v kulové vrstvě.

Počáteční hmotnost kulové vrstvy:

$$m_{in} = V * \rho \quad (9)$$

Hmotnost popeloviny:

$$m_p = m_{in} * A \quad (10)$$

Respektive hmotnost vody:

$$m_v = m_{in} * W \quad (11)$$

Kde:

- ρ je hustota
- A je obsah popeloviny
- W je obsah vody

Po definování jednotlivých hmotností je možné přejít k dalšímu bodu a tím je vytvoření hmotnostního zlomku za pomoci veličin získaných pomocí rovnic 9 až 11.

$$W_{dřeva} = \frac{m_h}{m_{in} - m_p - m_v} \quad (12)$$

Dalším krokem je stanovení počáteční podmínky celého experimentu a to takové, že se výše uvedený hmotnostní zlomek rovná jedné. Z této podmínky poté tedy vyplývá, že m_h je rovno původní hmotnosti kulové vrstvy po odečtení balastu. Veličina m_h lze tedy také popsat jako hmotnost hořlaviny v kulové vrstvě, přičemž se tato hodnota průběžně mění v čase.

Poslední krokem je zajistit výše zmíněnou změnu hodnot v čase. Jako řešení tohoto problému je použita následující rovnice.

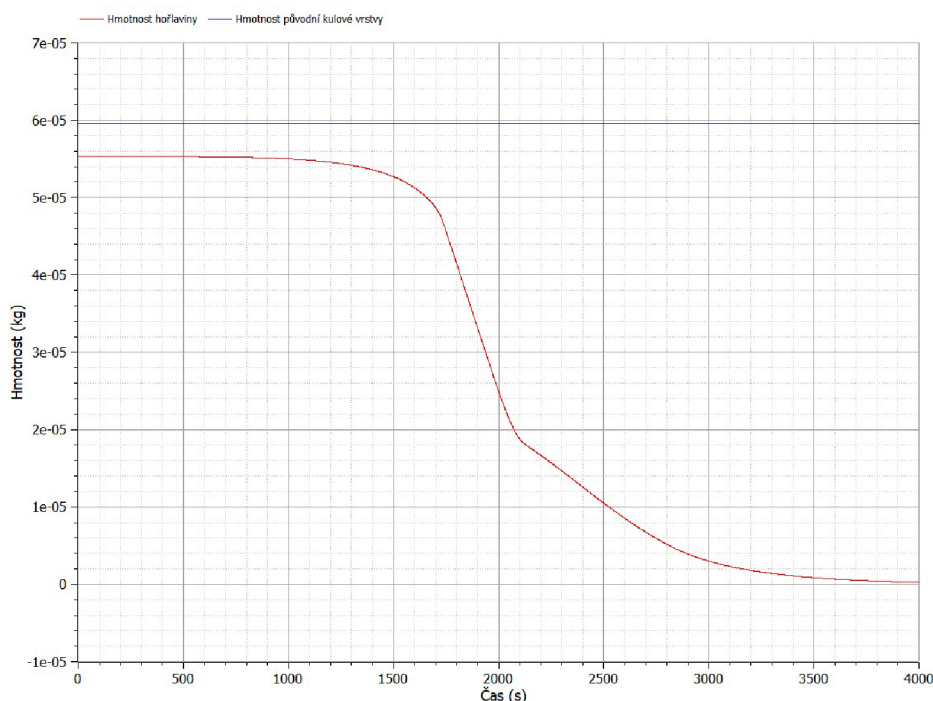
$$\frac{\partial W_{dřeva}}{\partial t} = -\min(k * W_{dřeva}; rate\ limit) \quad (13)$$

Kde:

- `rate_limit` je experimentálně zjištěná hodnota, která zastavuje exponenciálně se rozvíjející rychlost reakce

Jak je již z rovnice patrné, konečně přichází na řadu koeficient reaktivity získaný v předchozí podkapitole. Principem této rovnice je poté nalezení menší ze dvou hodnot uvedených v závorce, oddělených středníkem. V praxi je nejdříve menší součin koeficientu reaktivity a hmotnostního zlomku, nicméně již dříve zmíněným exponenciálním nárůstem rychlosti reakce dojde v určité chvíli k překročení experimentálně stanovené bariéry (`rate_limit`). Překročení hodnoty `rate_limit` způsobí zastavení prudkého vývinu reakce a dojde tím k jejímu zpomalení. Tento jev bude zřetelně patrný při vyhodnocování výsledků experimentu i při validaci modelu.

Výstupem po použití všech výše uvedených rovnice je závislost úbytku hmotnosti v čase zobrazená na následujícím grafu.

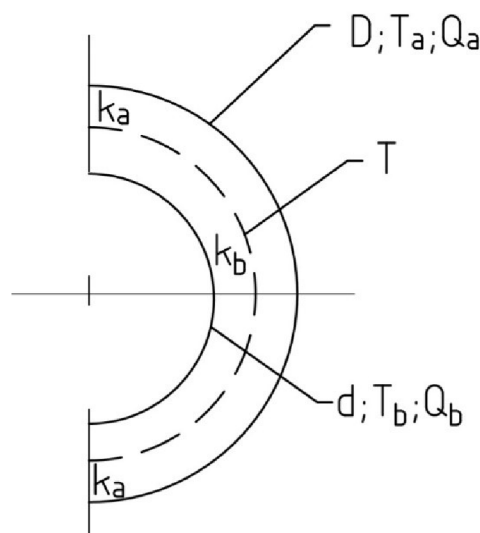


Obrázek 28: Graf závislosti úbytku hmotnosti hořlaviny v kulové vrstvě na čase

6.4.1 Tepelná bilance

Poslední a pravděpodobně nejdůležitější částí kinetiky spalování je popis tepelné bilance ve vzorku. Pro snazší pochopení rovnic dále rozebíraných v této podkapitole je nutné na začátek připomenout dva již definované principy z podkapitol 6.1 a 6.2, kterými se všechny tyto rovnice řídí. Prvním principem je uvažování totožných hodnot všech veličin na vnitřní straně kulové vrstvy a na vnější straně vrstvy následující ve směru do středu vzorku. Druhým principem je určení znaménkové konvence. Ve všech zmíněných rovnicích je opět uvažován kladný směr z vnější strany ke středu, který se ovšem v průběhu experimentu otočí, což se následně projeví zápornými hodnotami některých veličin.

Před samotným výpočtem předaného tepla si nejdříve určíme součinitel prostupu tepla. Teoreticky není tento součinitel vůbec nutné počítat a lze přímo použít vzorec pro výpočet vedení tepla, nicméně jeho zavedení má zásadní výhodu. Vzhledem k faktu, že plocha kulové vrstvy se mění s průměrem, byla vrstva ve výpočtu virtuálně rozdělena na poloviny, přičemž každá polovina má vypočítaný svůj vlastní součinitel prostupu tepla. Tento krok je lépe patrný z přiloženého obrázku.



Obrázek 29: Rozdělení kulové vrstvy na polovinu za účelem zpřesnění výpočtu vedení tepla

Součinitel prostupu tepla ve vnější části kulové vrstvy lze poté zjistit následovně:

$$k_a = \frac{4 * \pi * \lambda}{\frac{1}{\frac{0,5 * d + 0,5 * D}{2}} - \frac{1}{\frac{D}{2}}} \quad (14)$$

Analogicky pro stranu vnitřní:

$$k_b = \frac{4 * \pi * \lambda}{\frac{1}{\frac{d}{2}} - \frac{1}{\frac{0,5 * d + 0,5 * D}{2}}} \quad (15)$$

Kde:

- k_a a k_b jsou součinitele prostupu tepla ve slupce ve vnější polovině, respektive ve vnitřní polovině
- λ je součinitel tepelné vodivosti

Po zjištění součinitele prostupu tepla lze již přejít k výpočtu předaného, respektive odevzaného tepla v jednotlivých částech kulové vrstvy.

$$Q_a = k_a * (T_a - T_{střed}) \quad (16)$$

Respektive

$$Q_b = k_b * (T_{střed} - T_b) \quad (17)$$

Kde:

- Q_a a Q_b je přijaté/odevzané množství tepla v jednotlivých částech kulové vrstvy
- T_a a T_b jsou teploty na vnějším/vnitřním okraji slupky
- $T_{střed}$ je teplota ve středu kulové vrstvy

V počátečních fázích průběhu experimentu je výše zmíněné vedení tepla z pece směrem do středu vzorku jediným vyskytujícím se jevem. Postupným zvyšováním teploty ale dochází k vysoušení vzorku a následně k vývinu samotného spalovacího procesu. Z toho vyplývá, že další veličinou, kterou je třeba definovat, je množství tepla vzniklé spalováním.

$$Q_c = - \frac{\partial m_h}{\partial t} * Q_r * H \quad (18)$$

Kde:

- Q_c je teplo vzniklé spalováním
- Q_r je poměr tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku veškeré hořlavině obsažené v kulové vrstvě. Na základě optického pozorování experimentu a konzultace je uvažováno uvolnění a únik velké části prchavé hořlaviny, která se nepodílí na vývinu tepla. Tento uměle vytvořený koeficient je tedy iteračně laděn s cílem získat co nejpřesnější průběh v porovnání s experimentem.
- H je výhřevnost materiálu

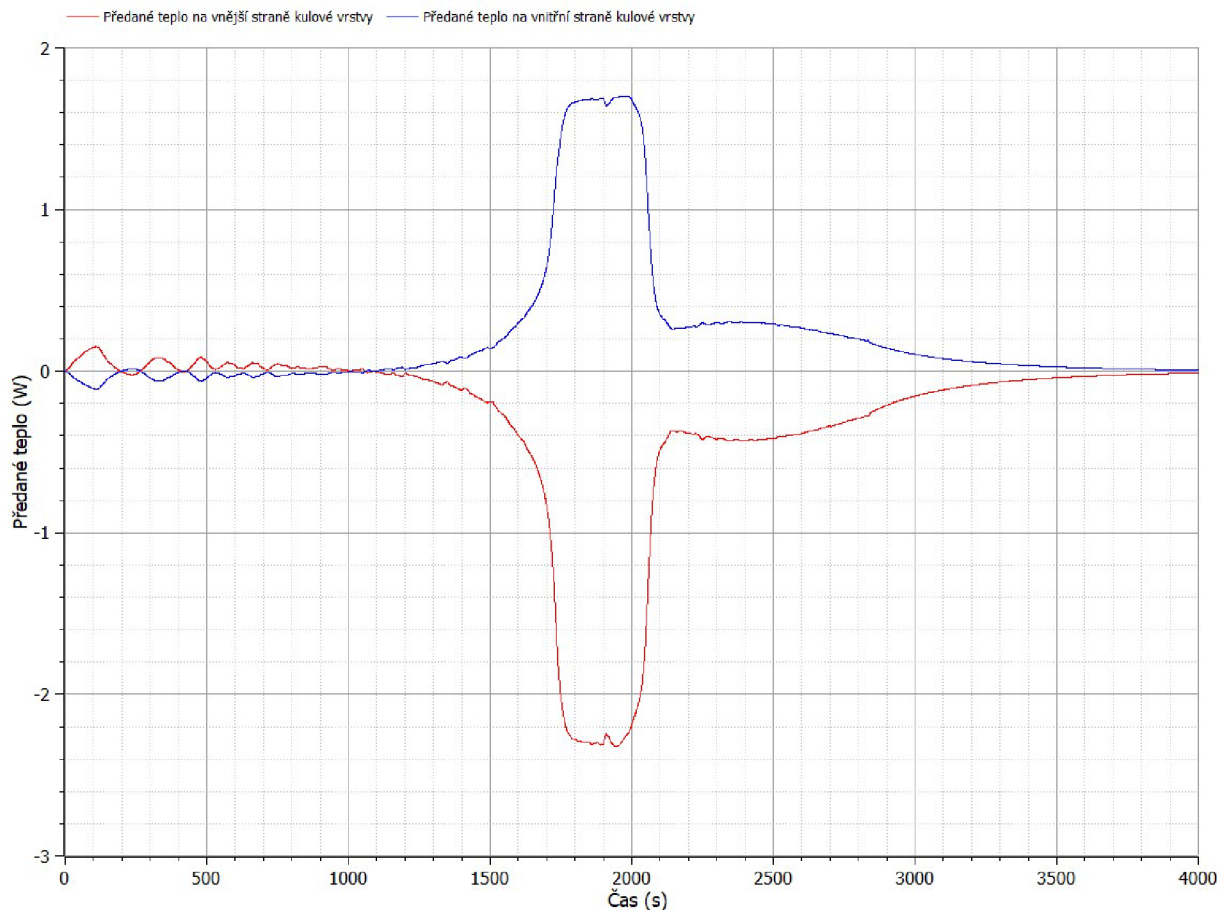
Nyní je již možné přejít k celkové tepelné bilanci v jedné kulové vrstvě, která lze poté vyjádřit následovně:

$$\frac{\partial(m_h * h)}{\partial t} = (Q_a - Q_b) + Q_c \quad (19)$$

Přičemž měrná entalpie je stanovena jako:

$$h = c_p * T \quad (20)$$

V tento moment má OpenModelica stejný počet rovnic jako neznámých, což znamená, že již dokáže dopočítat kteroukoli z výše uvedených veličin v libovolném čase a také znázornit její průběh. Ukázkou může být například závislost úbytku materiálu při průběhu spalování zobrazený v předcházející podkapitole nebo zde přiložený průběh množství tepla v čase v jedné z kulových vrstev, kde je také jasně vidět již zmíněná změna směru předávaného tepla. Hlavní výstup z modelu v podobě průběhů teplot ve vzorku bude podrobněji rozebrán v kapitole Validace matematické modelu.



Obrázek 30: Graf závislosti předaného tepla v kulové vrstvě v závislosti na čase

7 Validace matematického modelu

Poslední částí této diplomové práce je validace vytvořeného matematického modelu. Jak již bylo uvedeno na začátku kapitoly „Vytvoření matematického modelu“, tento model byl vytvořen za pomoci metody reverzního inženýrství. V této kapitole jsou tedy porovnány výstupy z matematického modelu s výstupy z provedených reálných experimentů. Všechny uvedené průběhy teplot jsou vždy z termočlánků umístěných ve středu testovaného vzorku. Před samotným porovnáním výsledků jsou ještě stručně rozebrány konstanty použité k ladění matematického modelu a vliv jejich změny na výsledný průběh teplot.

7.1 Vliv konstant na průběh teploty

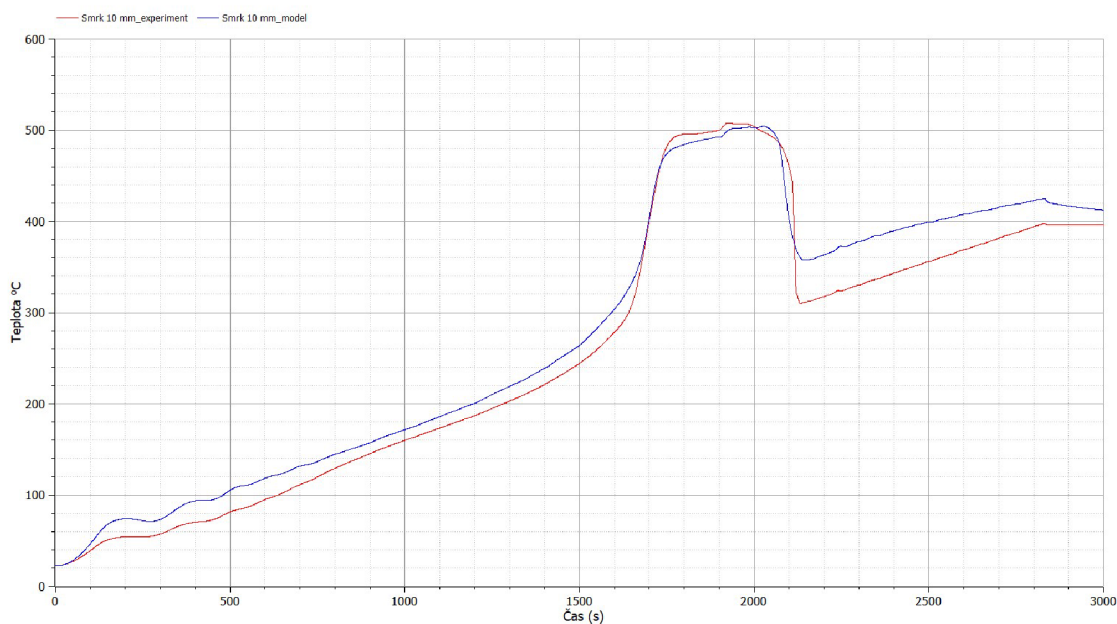
Ladění matematického modelu probíhá pomocí čtyř základních konstant. Fyzikální podstata těchto konstant je již rozebrána v kapitole 6. Pro připomenutí jsou zde tyto konstanty uvedeny ještě jednou, přehledně:

- A – pre-exponenciální faktor
- E – aktivační energie, přičemž uvedená hodnota je v modelu vždy násobena krát 10^4
- Q_r – poměr tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku celkové hořlavině
- rate_limit – hodnota zastavující exponenciální vývin reakce

Jako výchozí stav budeme uvažovat naladěný model pro vzorek o délce hrany 10 mm. Hodnoty konstant pro tento vzorek jsou uvedeny v příložené tabulce, průběhy teplot odpovídající tomuto nastavení jsou poté zobrazeny na obrázku 31.

Tabulka 4: Hodnoty nastavených konstant pro vzorek o délce hrany 10 mm

| Vzorek | Konstanta | | | |
|------------|-----------|-------|-----------|----------------|
| | A [-] | E [-] | Q_r [-] | rate_limit [-] |
| Smrk 10 mm | 15 | 4,9 | 0,33 | 0,0015 |

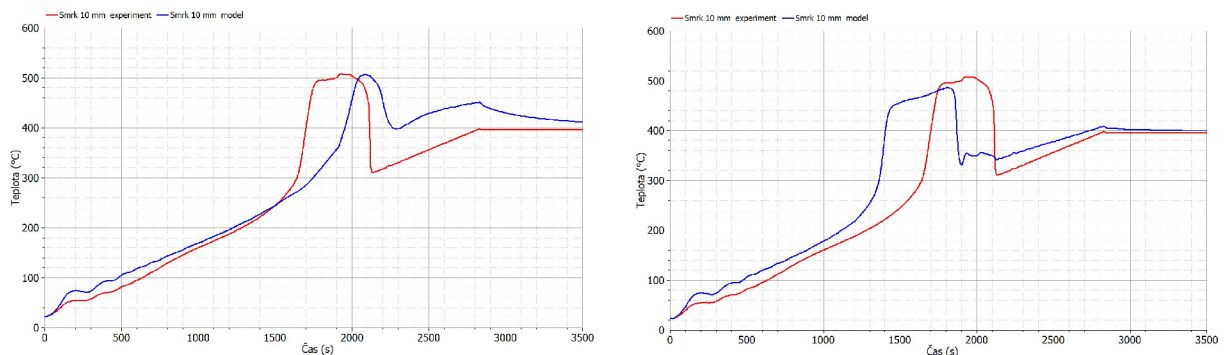


Obrázek 31: Porovnání průběhu teplot v čase z experimentu a z modelu pro smrkový vzorek o délce hrany 10 mm

Z obrázku je patrné, že průběh vytvořený pomocí matematického modelu relativně odpovídá průběhu získanému pomocí reálného experimentu, nicméně lze pozorovat dvě drobné odchylky. První z nich je rozdíl teplot v průběhu nahřívání, který je pravděpodobně způsoben vlhkostí reálného vzorku, která po dobu vysoušení zpomaluje růst teploty. Druhou odchylkou lze pozorovat ke konci experimentu. Výraznější propad teploty je opět patrný u reálného vzorku, u kterého dojde k uvolnění termočlánu a prudkému poklesu teploty na úroveň teploty v peci. U modelového vzorku také dochází k poklesu teploty, nicméně zde i nadále dochází k uvolnění malého množství tepla, které celkový průběh teplot ovlivňuje.

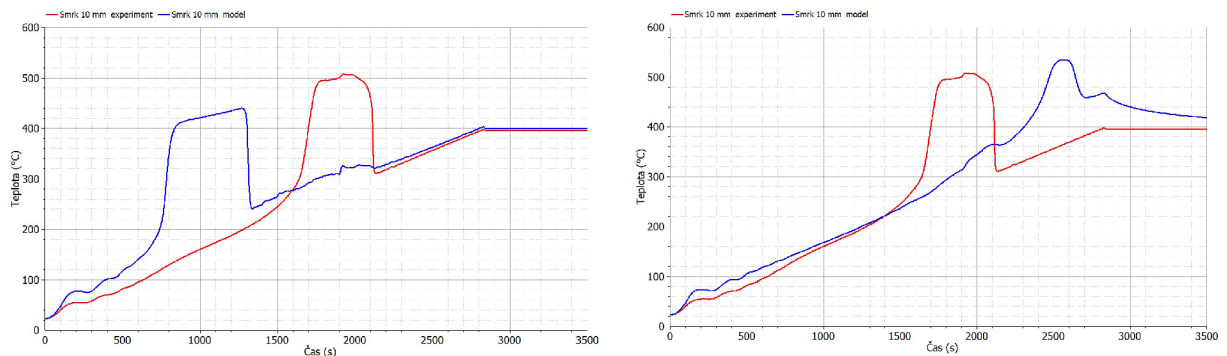
Nyní je již možné přejít k vlivům jednotlivých konstant na průběh teploty. Pro každou ze čtyř konstant jsou uvedeny vždy dva obrázky vedle sebe, přičemž na levém obrázku je hodnota dané konstanty snížena, na pravém naopak zvýšena. Přesné hodnoty konstant jsou uvedeny v popisku příslušného obrázku (index 0 – původní hodnota, m – menší hodnota, v – větší hodnota).

První popisovanou konstantou je pre-exponenciální faktor A:



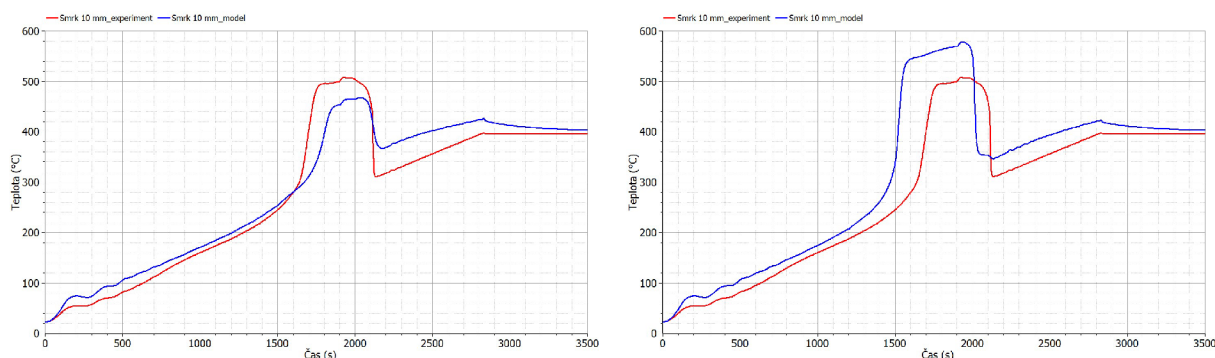
Obrázek 32: Vliv změny A na průběh teploty v čase; $A_0 = 15$; $A_m = 8$; $A_v = 30$

Z obrázku je patrné, že zvyšující pre-exponenciální faktor urychluje počátek exotermické reakce a tím pádem také celý spalovací proces. Podobné chování vykazuje i druhá konstanta vyskytující se v Arrheniově rovnici – aktivační energie E, která také ovlivňuje čas počátku exotermické reakce a její vliv je zobrazen na obrázku 33. Rozdílem je pouze změna trendu, kde s klesající aktivační energií dochází k urychlení počátku exotermické reakce. Ve skutečnosti by se v obou případech měnila i maximální dosažená teplota, která je ovšem nyní omezena dalšími konstantami, a proto zůstává neměnná.



Obrázek 33: Vliv změny E na průběh teploty v čase; $E_0 = 4,9$; $E_m = 4,0$; $E_v = 5,5$

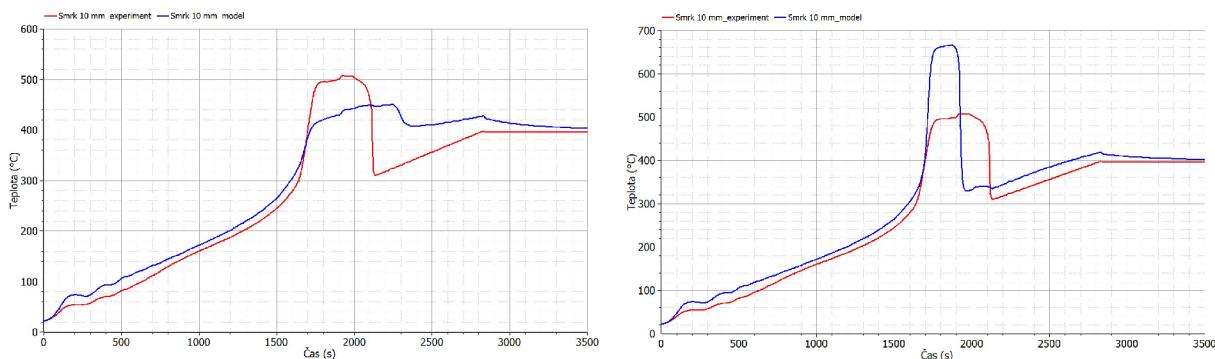
Třetí popisovanou konstantou je poměr tuhé a malého množství prchavé hořlaviny ku celkové hořlavině ve vzorku Q_r . Její vliv je opět zobrazen na následujícím obrázku.



Obrázek 34: Vliv změny Q_r na průběh teploty v čase; $Q_{r,0} = 0,33$; $Q_{r,m} = 0,25$; $Q_{r,v} = 0,5$

Jak je patrné z obrázku, s rostoucím poměrem Q_r primárně roste maximální teplota ve středu vzorku, ale lze pozorovat drobnou výchytku i v čase počátku exotermické reakce.

Poslední konstantou, která upravuje průběh teplot v modelu, je $rate_limit$. Funkcí této konstanty je ukončit vývin exotermické reakce a ustálit teplotu ve středu vzorku. Její vliv je přiložen obrázku 35.



Obrázek 35: Vliv změny $rate_limit$ na průběh teploty v čase;
 $rate_limit_0 = 0,0015$; $rate_limit_m = 0,0010$; $rate_limit_v = 0,0030$

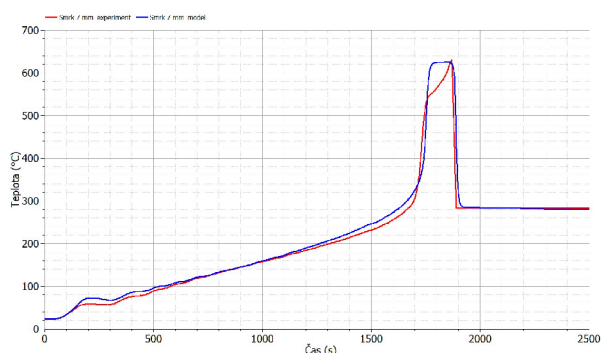
$rate_limit$ jako jediná konstanta neovlivňuje čas počátku exotermické reakce. Jedinou funkcí této veličiny je určení tvaru modelované křivky. Jak je z grafu patrné, snížením hodnoty $rate_limit$ dochází ke snížení maximální teploty a rozložení spalovacího procesu do delšího časového úseku. V případě zvýšení hodnoty $rate_limit$ je výsledek přesně opačný.

7.2 Přesné nastavení konstant pro další velikosti zkoušených vzorků

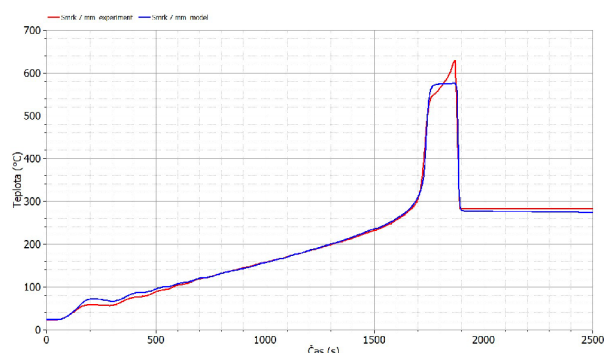
V následující podkapitole jsou porovnány další dva modelové průběhy teplot s průběhy získanými v realizovaném experimentu. Jako reprezentativní byly vybrány vzorky o délce hrany 7 mm a 20 mm. Pro každý vzorek jsou přiloženy dva velice podobné grafy, které se ovšem liší způsobem naladění konstant. Na pravém obrázku je graf s ručním naladěním konstant, vlevo je zobrazen graf, pro který byly ideální konstanty nalezeny pomocí optimalizačního algoritmu. Oba způsoby mají své výhody i nevýhody, které budou popsány později v této kapitole. Nejdříve bude rozebrán vzorek o délce hrany 7 mm, kde jsou rozdíly mezi jednotlivými metodami nastavení výraznější. Tabulka s naladěnými konstantami je přiložena zde, obrázek s průběhy teplot níže na této stránce.

Tabulka 5: Nastavení konstant pro vzorek o délce hrany 7 mm.

| Smrk 7 mm | Konstanta | | | |
|-----------|-----------|-------|--------------------|----------------|
| | A [-] | E [-] | Q _r [-] | rate_limit [-] |
| Manuálně | 15 | 4,7 | 0,4 | 0,004 |
| Software | 199 | 5,76 | 0,28 | 0,0045 |



a) manuální nastavení



b) nastavení pomocí softwaru

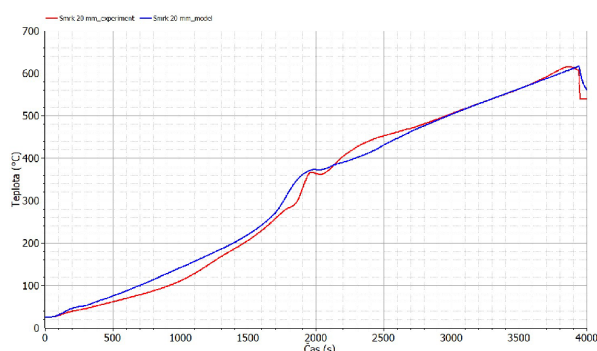
Obrázek 36: Porovnání průběhu teplot v čase pro různé nastavení konstant pro vzorek o délce hrany 7 mm;

Při pohledu na uvedené grafy si lze všimnout dvou rozdílů. Výpočet konstant pomocí optimalizačního programu velice dobře kopíruje průběh reálného experimentu. Drobný problém nastává na konci vývinu exotermické reakce, která v určitý moment zpomalí a následně vytvoří velice ostrou špičku. Optimalizační software se snaží zachovat co nejmenší procentuální odchylku a nejlepším řešením je tedy aproximace této špičky. V takovém případě ovšem nedochází k vyrovnání maximální dosažené teploty. Výhodou manuálního nastavení je tedy zachování maximální hodnoty teploty ve středu vzorku za cenu drobných odchylek v průběhu celého měření. Třetí teoretickou možností je manuálně upravit konstanty získané optimalizací, nicméně i zde poté dojde ke vzniku drobných odchylek od reálného průběhu teploty.

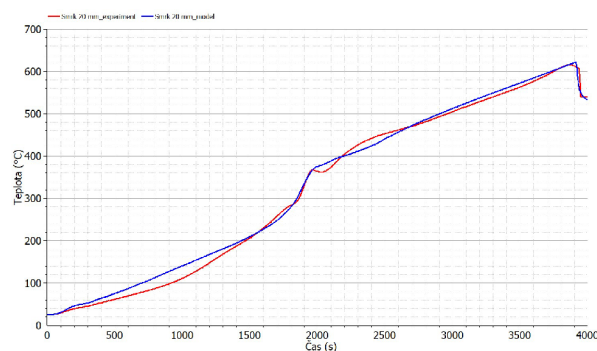
Druhá ukázka konkrétního nastavení konstant je provedena na vzorku o délce hrany 20 mm. Stejně jako v předcházejícím případě je nejdříve přiložena tabulka s nastavenými hodnotami, pod ní poté průběhy teplot dosažené za pomoci tohoto nastavení.

Tabulka 6: Nastavení konstant pro vzorek o délce hrany 20 mm.

| Smrk 20 mm | Konstanta | | | |
|------------|-----------|-------|--------------------|----------------|
| | A [-] | E [-] | Q _r [-] | rate_limit [-] |
| Manuálně | 15 | 5,0 | 0,2 | 0,00042 |
| Software | 555 | 6,74 | 0,22 | 0,00046 |



a) manuální nastavení



b) nastavení pomocí softwaru

Obrázek 37: Porovnání průběhu teplot v čase pro různé nastavení konstant pro vzorek o délce hrany 20 mm;

Při pohledu na porovnání průběhu teplot v čase pro větší z uvedených vzorků je zcela zřejmé, že nastavení konstant pomocí optimalizačního algoritmu vykazuje ve všech ohledech lepší výsledek. Na druhou stranu je nutné konstatovat, že i přes nepatrně větší odchylky od reálného stavu je manuální nastavení konstant plně funkční a lze jej brát jako další vhodnou alternativu pro znázornění průběhu teplot v tomto vzorku.

7.3 Obecné nastavení pro vzorky všech velikostí

Cílem v poslední části této kapitoly bylo nalezení univerzálního nastavení konstant, které by zvládlo vymodelovat průběhy teplot v závislosti na čase pro vzorky všech velikostí s nepříliš velkou odchylkou od reálného průběhu. Základní úvaha při zjištění univerzální hodnoty jednotlivých konstant vycházela ze stanovení co nejpřesnějšího nastavení pro jednotlivé velikosti vzorků a následném nalezení závislosti s měnící se velikostí zkoušeného vzorku. I zde byly použity jak manuálně nastavené konstanty, tak i za pomoci optimalizačního algoritmu. Přehledy hodnot jednotlivých konstant jsou zobrazeny v tabulkách 7 a 8.

Tabulka 7: Přehled manuálně nastavených konstant pro jednotlivé velikosti vzorků

| Použité konstanty – manuálně | Velikost vzorku [mm] | | | | | |
|------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|---------|--------|
| | 7 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| A [-] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| E [-] | 4,7 | 4,8 | 4,9 | 5,2 | 5,0 | 4,9 |
| Q_r [-] | 0,4 | 0,35 | 0,33 | 0,27 | 0,2 | 0,12 |
| rate_limit [-] | 0,004 | 0,0019 | 0,0015 | 0,0008 | 0,00042 | 0,0003 |

Při manuálním nastavování byla snaha zachovat co nejvíce konstant totožných pro všechny velikosti. Jak je vidět v tabulce výše, nakonec se podařilo udržet stálou hodnotu pouze u pre-exponenciálního faktoru. Relativně pozitivně lze hodnotit i rozmezí hodnot aktivační energie, kde tyto drobné odchylky mohou být způsobeny například odlišnou vlhkostí zkoušených vzorků (některé vzorky mohli obsahovat více vlhkosti vlivem delší manipulace při upevňování termočlánku).

V případě konstant Q_r a rate_limit lze již vyzpozorovat určitou závislost na velikosti zkoušeného vzorku. Z tabulky je zřejmé, že u obou těchto konstant klesá jejich hodnota se zvětšujícím se vzorkem. Lze tedy konstatovat, že konstanty jsou přímo závislé na maximálním rozdílu teplot mezi středem vzorku a pecí a také na délce celého spalovacího procesu.

Tabulka 8: Přehled softwarově nastavených konstant pro jednotlivé velikosti vzorků

| Použité konstanty – software | Velikost vzorku [mm] | | | | | |
|------------------------------|----------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | 7 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| A [-] | 199 | 267 | 100000 | 6881 | 555 | 15502 |
| E [-] | 5,76 | 6,02 | 6,78 | 7,98 | 6,74 | 8,39 |
| Q_r [-] | 0,28 | 0,27 | 0,26 | 0,22 | 0,2 | 0,11 |
| rate_limit [-] | 0,0045 | 0,0022 | 0,0019 | 0,00087 | 0,00046 | 0,00034 |

Na rozdíl od manuálního nastavování, kde byla snaha udržet hodnotu alespoň jedné konstanty totožnou, se optimalizační algoritmus snažil dosáhnout co nejpřesnějších výsledků za pomoci všech dostupných variant. Nejzásadnější změnu lze překvapivě pozorovat u pre-exponenciálního faktoru, který zůstal v předchozím případě konstantní. Zvětšený rozptyl hodnot vykazuje i hodnota aktivační energie, nicméně zde již nejsou změny tak výrazné. Nejzajímavějším výstupem jsou ovšem hodnoty zbylých dvou konstant. V obou případech lze vypořádat, že vliv závislosti na velikosti vzorku i konkrétní čísla jsou velice podobná s manuálně nastavovanými konstantami. Odchylka těchto hodnot navíc klesá s rostoucí velikostí vzorku.

Relativní shoda konstant Q_r a `rate_limit` za použití různých metod nastavení také značí vysokou pravděpodobnost správnosti hodnot těchto konstant. Na druhou stranu to ovšem znamená, že při použití aktuálního modelu nelze určit univerzální hodnoty konstant, které by fungovaly pro vzorky všech velikostí. Řešením by pravděpodobně mohlo být nahrazení konstant Q_r a `rate_limit` a následné přidání funkce pro výpočet množství kyslíku, který difuzně prostupuje do středu vzorku přes vrstvu tuhých zbytků. Problémem tohoto řešení je ovšem velice problematické určení koeficientu difuze, který se mění nejen s teplotou materiálu, ale také s rostoucí tloušťkou vrstvy tuhých zbytků.

8 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo určení průběhu teplot ve vzorcích spalovaného dřeva v závislosti na čase. Hlavní důraz byl kladen na identifikaci teploty ve středech zkoušených vzorků. Závěrečnou práci lze pomyslně rozdělit na tři hlavní části – teoretickou, experimentální a část zabývající se matematickým modelováním uvedené problematiky.

První kapitoly této práce byly věnovány rešerši v oblastech chemického složení biomasy, vlastností ovlivňující náhřev a spalování biomasy a také zde bylo popsáno několik již provedených experimentů, které se zabývaly právě těmito vlivy. Stručně také byla rozebrána problematika nestacionárního vedení tepla, jakožto hlavního mechanismu přenosu tepla ve vzorku.

Druhá část se zabývá experimentem realizovaným v laboratořích Energetického ústavu. K výzkumu byly použity vzorky ve tvaru krychle o délkách hrany od 7 mm do 25 mm vyrobené ze smrkového a bukového dřeva. Tyto vzorky byly následně spalovány v pozorovací peci s rychlostí ohřevu 10 °C/min. V průběhu experimentu byly sledovány teploty pomocí třech termočlánků, které byly rozmístěny ve středu zkoušeného vzorku, na jeho okraji a volně v peci. Nejdůležitějším výstupem byl rozdíl teplot mezi středem, kde bylo dosahováno nejvyšší teploty napříč celým vzorkem, a okolní teplotou v peci. Při porovnání bylo zjištěno, že největších teplotních rozdílů dosahují nejmenší testované vzorky. Nejvyšší rozdíl byl zjištěn u nejmenšího smrkového vzorku, konkrétně 365 °C. Nejmenší rozdíl byl naopak u bukového vzorku o délce hrany 25 mm, kde byl rozdíl pouze 80 °C. Dále byly porovnány i závislosti na délce ohřevu, případně délce celého spalovacího procesu. V obou těchto případech, za předpokladu stejné velikosti vzorku, dosahoval vždy delšího času vzorek z bukového dřeva v porovnání se vzorkem ze dřeva smrkového. Vysvětlením tohoto chování je větší hustota (a tedy i hmotnost) daného materiálu.

Další kapitola poté popisuje vytvoření matematického modelu v programu OpenModelica, který byl vytvořen na základě metody reverzního inženýrství. V této kapitole byl čtenář nejdříve seznámen se zavedenými zjednodušeními v porovnání s reálným experimentem, přičemž hlavní změnou bylo použití modelového vzorku ve tvaru koule s průměrem totožným jako délka hrany reálné krychle. V dalších podkapitolách byly ještě uvedeny základní rovnice a principy, ze kterých matematický model vychází.

Poslední částí této diplomové práce bylo porovnání výsledků získaných modelováním s výsledky provedeného experimentu. K co nejpřesnějšímu naladění matematického modelu sloužily čtyři konstanty, které sice mají svoji fyzikální podstatu, ale zde byly použity pouze jejich hodnoty, tzn. jako bezrozměrné veličiny. Hodnoty konstant pro jednotlivé velikosti vzorků byly získány dvěma způsoby – manuálně a za pomoci optimalizačního algoritmu, přičemž výsledky obou těchto metod dosáhly podobných průběhů teplot jako při reálném experimentu. Posledním krokem bylo nalezení hodnot konstant tak, aby fungovaly nezávisle na velikosti vzorku. Správného nastavení se, vlivem velkého rozptylu některých konstant, dosáhnout nepodařilo. Na základě tohoto neúspěchu bylo krátce nastíněno možné řešení, které by bylo ovšem složité realizovat a již není obsahem této diplomové práce.

Na závěr je nutné konstatovat, že tato práce rozhodně nepokrývá veškerou problematiku náhřevu a spalování biomasy, nicméně by mohla posloužit jako dílčí krok ve výzkumu spalování dřeva.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Zelená dohoda pro Evropu. In: *Internetové stránky Evropské komise* [online]. [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs
- [2] BARTLETT, Alastair I., Rory M. HADDEN a Luke A. BISBY. A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction. *Fire Technology* [online]. 2019, 55(1), 1-49 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1007/s10694-018-0787-y. ISSN 0015-2684. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10694-018-0787-y>
- [3] *Stavba dřeva: Chemické složení dřeva. Ústav nauky o dřevě* [online]. 2007/08 [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/8339766-Stavba-dreva-chemicke-slozeni-dreva-ustav-nauky-o-dreve.html>
- [4] WIKBERG, Hanne. *Advanced solid state NMR spectroscopic techniques in the study of thermally modified wood* [online]. Helsinky, 2005 [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/21114/advanced.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Disertační práce. University of Helsinki.
- [5] GANDELOVÁ, Libuše, Petr HORÁČEK a Jarmila ŠLEZINGEROVÁ. *Nauka o dřevě*. Vyd. 3., nezměn. V Brně: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7375-312-2.
- [6] RYŠÁVKA, Filip. *Komplexní využití biomasy smrku* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: https://theses.cz/id/ncohl1d/zaverecna_prace.pdf. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta. Vedoucí práce Ing. et Ing. Jiří Kadlec, Ph.D.
- [7] *Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie* [online]. [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/8_FA_NMR.pdf
- [8] [online]. [cit. 2020-02-28]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-nmr-2010-1288706869.pdf>
- [9] HIRSCHLER, M.M. a A.B. MORGAN. Thermal decomposition of polymers. *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 4th Edition*. 2008, s. 1-112–111-143. ISBN 978-0877658214.
- [10] DRYSDALE, Dougal. *An Introduction to Fire Dynamics, Second Edition*. 1998. ISBN 0-471-97291-6.
- [11] OHLEMILLER, T.J., T. KASHIWAGI a K. WERNER. Wood gasification at fire level heat fluxes. *Combustion and flame* [online]. 69. 1987, 155-170 [cit. 2020-01-18]. DOI: 10.1016/0010-2180(87)90028-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0010218087900289>
- [12] ANCA-COUCÉ, Andrés a Robert SCHARLER. Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes. *Fuel* [online]. 2017, 206, 572-579 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.011. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117307020>
- [13] ROBERTS, A.F. Problems associated with the theoretical analysis of the burning of wood. *Symposium (International) on Combustion* [online]. 1971, 13(1), 893-903 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/S0082-0784(71)80090-5. ISSN 00820784. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0082078471800905>
- [14] KASHIWAGI, T., T.J. OHLEMILLER a K. WERNER. Effects of external radiant flux and ambient oxygen concentration on nonflaming gasification rates and evolved products of white pine. *Combustion and Flame* [online]. 1987, 69(3), 331-345 [cit. 2020-01-14]. DOI: 10.1016/0010-2180(87)90125-8. ISSN 00102180. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010218087901258>

- [15] BABRAUSKAS, V. Ignition of Wood: A Review of the State of the Art. *Journal of Fire Protection Engineering* [online]. 2002, **12**(3), 163-189 [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1177/10423910260620482. ISSN 1042-3915. Dostupné z: <http://jfe.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/10423910260620482>
- [16] SHAN, Fupeng, Qizhao LIN, Kun ZHOU, et al. An experimental study of ignition and combustion of single biomass pellets in air and oxy-fuel. *Fuel* [online]. 2017, **188**, 277-284 [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.069. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116309310>
- [17] MARKWARDT, L.J., H.D. BRUCE a A.D. FREAS. *Brief descriptions of some fire-test methods used for wood and wood-base materials*. 1959. Dostupné také z: <https://ir.library.oregonstate.edu/concern/defaults/hm50tw586?locale=en>
- [18] DI BLASI, Colomba, Elier Gonzalez HERNANDEZ a Antonio SANTORO. *Radiative Pyrolysis of Single Moist Wood Particles* [online]. 2000, **39**(4), 873-882 [cit. 2020-01-20]. DOI: 10.1021/ie990720i. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie990720i>
- [19] FRIQUIN, Kathinka Leikanger. Material properties and external factors influencing the charring rate of solid wood and glue-laminated timber. *Fire and Materials* [online]. 2011, **35**(5), 303-327 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1002/fam.1055. ISSN 03080501. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/fam.1055>
- [20] SPEARPOINT, M.J a J.G. QUINTIERE. Predicting the burning of wood using an integral model. *Combustion and Flame* [online]. 2000, **123**(3), 308-325 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/S0010-2180(00)00162-0. ISSN 00102180. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218000001620>
- [21] BROWNE, F.L. *Theories of the combustion of wood and its control: Report 2136*. Madison, Wis.: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1958. Dostupné také z: <https://ir.library.oregonstate.edu/concern/defaults/gx41mn70m>
- [22] JÍCHA, Miroslav. *Přenos tepla a látky*. Brno: CERM, 2001. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-2029-4.
- [23] POZZOBON, Victor, Sylvain SALVADOR a Jean Jacques BÉZIAN. Biomass gasification under high solar heat flux: Experiments on thermally thick samples. *Fuel* [online]. 2016, **174**, 257-266 [cit. 2020-01-26]. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.003. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236116001174>
- [24] POZZOBON, Victor, Sylvain SALVADOR a Jean Jacques BÉZIAN. Biomass gasification under high solar heat flux: Advanced modelling. *Fuel* [online]. 2018, **214**, 300-313 [cit. 2020-01-26]. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.011. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117312565>
- [25] DI BLASI, Colomba, Carmen BRANCA, Antonio SANTORO a Elier GONZALEZ HERNANDEZ. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. *Combustion and Flame* [online]. 2001, **124**(1-2), 165-177 [cit. 2020-01-27]. DOI: 10.1016/S0010-2180(00)00191-7. ISSN 00102180. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218000001917>
- [26] *Douglaska tisolista* [online]. Lesy ČR [cit. 2020-01-28]. Dostupné z: <https://lesy-cr.cz/casopis-clanek/douglaska-tisolista/>

- [27] DE JESUS, Márcia Silva, Angélica de Cássia Oliveira CARNEIRO, Clara Lisseth Mendoza MARTINEZ, Benedito Rocha VITAL, Antônio Policarpo Souza CARNEIRO a Máira Reis DE ASSIS. Thermal decomposition fundamentals in large-diameter wooden logs during slow pyrolysis. *Wood Science and Technology* [online]. [cit. 2020-01-29]. DOI: 10.1007/s00226-019-01133-9. ISSN 0043-7719. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00226-019-01133-9>
- [28] PARK, Won Chan, Arvind ATREYA a Howard R. BAUM. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame* [online]. 2010, **157**(3), 481-494 [cit. 2020-01-29]. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006. ISSN 00102180. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010218009002843>
- [29] *Pozorovací pece* [online]. [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <https://www.clasic.cz/index.php/cz/pece/pozorovaci>
- [30] *Přístrojové vybavení: Elektrická pozorovací pec Clasic 0116 E* [online]. Energetický ústav, Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/o-nas-laboratore-oei-pristrojove-vybaveni>
- [31] *LED kapsule 120 teplá bílá G4* [online]. [cit. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://www.hornbach.cz/shop/LED-kapsule-120-tepla-bila-G4/8738284/artikl.html#artikeldetails>
- [32] *Měření teploty - 1* [online]. Katedra textilních a jednoúčelových strojů TUL [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: http://www.kts.tul.cz/content/files/podklady/In-TECH2_Mereni_teploty_1_ver2.pdf
- [33] *Metody měření a čidla teploty* [online]. [cit. 2020-03-28]. Dostupné z: <https://axiomet.eu/cz/cz/page/2096/Metody-mereni-a-cidla-teploty/>
- [34] *Objemová hmotnost dřeva* [online]. [cit. 2020-06-12]. Dostupné z: <http://www.nasestromy.cz/objemova-hmotnost-dreva/>
- [35] *Tepelné vlastnosti dřeva* [online]. Studijní opora. Mendelova univerzita v Brně [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=9182
- [36] *Mensuration II (Important results): The largest possible sphere that can be chiseled out from a cube of side "a" cm* [online]. [cit. 2020-06-09]. Dostupné z: <https://www.campusgate.in/2012/10/mensuration-ii-important-results.html>
- [37] *Convective Heat Transfer Coefficient* [online]. [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/heat-transfer/convection-convective-heat-transfer/convective-heat-transfer-coefficient/>
- [38] *Overall Heat Transfer Coefficient Table Charts and Equation* [online]. [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: https://www.engineersedge.com/thermodynamics/overall_heat_transfer-table.htm
- [39] *Infrared Emissivity Table* [online]. [cit. 2020-05-06]. Dostupné z: <https://www.thermoworks.com/emissivity-table>
- [40] *Combustion kinetics* [online]. [cit. 2020-05-08]. Dostupné z: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Combustion%20kinetics.pdf>
- [41] KREUTTER, William, Zhongzhe LIU, Patrick MCNAMARA a Simcha SINGER. *Kinetic Analysis of Dried Biosolid Pyrolysis* [online]. 2019, **33**(9), 8766-8776 [cit. 2020-05-22]. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01911. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b01911>
- [42] *Khanova škola: Arrheniova rovnice* [online]. [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: <https://khanovaskola.cz/video/20/192/3141-arrheniova-rovnice>

10 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

10.1 Seznam použitých symbolů

| Symbol | Veličina | Jednotka |
|---------------------|---|-------------------------------------|
| $\dot{q}_{l,c}''$ | Tepelná ztráta konvekcí z povrchu | W/m ² |
| $\dot{q}_{l,r}''$ | Tepelná ztráta radiací z povrchu | W/m ² |
| $\dot{q}_{ext,r}''$ | Přiváděný tepelný tok | W/m ² |
| \dot{q}_r'' | Přenos tepla zářením do hloubky | W/m ² |
| \dot{q}_{cond}'' | Přenos tepla vedením | W/m ² |
| \dot{q}_c'' | Přenos tepla konvekcí přes trhliny ve vzorku | W/m ² |
| T | Termodynamická teplota | K |
| t | Čas | s |
| \dot{q}_n'' | Skutečný tepelný tok ihned po zapálení | W/m ² |
| \dot{q}_e'' | Přiváděný tepelný tok | W/m ² |
| \dot{q}_f'' | Tepelný tok z plamene | W/m ² |
| σ | Stefanova-Boltzmannova konstanta | W/(m ² ·T ⁴) |
| T_s | Teplota povrchu | °C |
| T_∞ | Teplota okolí | °C |
| h_c (α) | Součinitel přestupu tepla | W/(m ² ·K) |
| λ | Tepelná vodivost | W/(m·K) |
| x | Souřadnice polohy | m |
| Bi | Biotovo číslo | - |
| δ | Charakteristický rozměr | m |
| $T_{(t)}$ | Teplota jako funkce času | °C |
| T_0 | Počáteční teplota tělesa | °C |
| k | Poměr hmotnostního podílu těkavých látek a času přeměny | s ⁻¹ |
| Q | Radiační tepelný tok | kW/m ² |
| V_f | Objemový průtok | l/min |
| T_g | Teplota proudu plynu | K |
| S | Povrch kulové vrstvy | m ² |
| ρ | Hustota | kg/m ³ |
| c_p | Měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku | J/(kg·K) |
| V | Objem kulové vrstvy | m ³ |
| D | Vnější průměr kulové vrstvy | m |
| d | Vnitřní průměr kulové vrstvy | m |
| T_D | Teplota na vnějším okraji kulové vrstvy | °C |
| T_d | Teplota na vnitřním okraji kulové vrstvy | °C |

| Symbol | Veličina | Jednotka |
|---------------|--|----------------|
| Q_D | Předané teplo na vnějším okraji kulové vrstvy | W |
| Q_d | Předané teplo na vnitřním okraji kulové vrstvy | W |
| Q_{pec} | Předané teplo z pece na povrch vzorku | W |
| S_{povrch} | Povrch vzorku | m ² |
| T_{pec} | Teplota v peci | °C |
| T_{povrch} | Teplota povrchu vzorku | °C |
| ε | Emisivita | - |
| k | Koeficient reaktivity | - |
| A | Pre-exponenciální faktor | - |
| E | Aktivační energie | - |
| R | Molární plynová konstanta | J/(mol·K) |
| m_{in} | Počáteční hmotnost kulové vrstvy | kg |
| m_p | Hmotnost popeloviny | kg |
| A | Obsah popeloviny | - |
| m_v | Hmotnost vody | kg |
| W | Obsah vody | - |
| $W_{dřeva}$ | Hmotnostní zlomek | - |
| m_h | Hmotnost hořlaviny | kg |
| rate_limit | Konstanta zastavující exponenciálně se rozvíjející rychlost reakce | - |
| k_a | Součinitel prostupu tepla ve vnější části kulové vrstvy | W/K |
| k_b | Součinitel prostupu tepla ve vnitřní části kulové vrstvy | W/K |
| Q_a | Předané množství tepla ve vnější části kulové vrstvy | W |
| Q_b | Předané množství tepla ve vnitřní části kulové vrstvy | W |
| T_a | Teplota na vnějším okraji kulové vrstvy | °C |
| T_b | Teplota na vnitřním okraji kulové vrstvy | °C |
| $T_{střed}$ | Teplota ve středu kulové vrstvy | °C |
| Q_c | Teplo vzniklé spalováním | W |
| Q_r | Poměr tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku veškeré hořlavině obsažené v kulové vrstvě | - |
| H | Výhřevnost | J/kg |
| h | Měrná entalpie | J/kg |
| A_0 | Počáteční hodnota pre-exponenciálního faktoru | - |
| A_m | Zmenšená hodnota pre-exponenciálního faktoru v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| A_v | Zvětšená hodnota pre-exponenciálního faktoru v porovnání s počáteční hodnotou | - |

| Symbol | Veličina | Jednotka |
|-------------------------|---|----------|
| E_0 | Počáteční hodnota aktivační energie | - |
| E_m | Zmenšená hodnota aktivační energie v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| E_v | Zvětšená hodnota aktivační energie v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| $Q_{r,0}$ | Počáteční hodnota poměru tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku veškeré hořlavině obsažené v kulové vrstvě | - |
| $Q_{r,m}$ | Zmenšená hodnota poměru tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku veškeré hořlavině obsažené v kulové vrstvě v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| $Q_{r,m}$ | Zvětšená hodnota poměru tuhé hořlaviny s malou částí prchavé hořlaviny ku veškeré hořlavině obsažené v kulové vrstvě v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| rate_limit ₀ | Počáteční hodnota konstanty zastavující exponenciálně se rozvíjející rychlost reakce | - |
| rate_limit _m | Zmenšená hodnota konstanty zastavující exponenciálně se rozvíjející rychlost reakce v porovnání s počáteční hodnotou | - |
| rate_limit _v | Zvětšená hodnota konstanty zastavující exponenciálně se rozvíjející rychlost reakce v porovnání s počáteční hodnotou | - |

10.2 Seznam použitých zkratk

| Zkratka | Celý název |
|---------------------|--|
| ¹³ C NMR | Uhlíková nukleární magnetická rezonanční spektroskopie |
| LED | Light-emitting diode (světelná dioda) |
| PC | Počítač |
| Foto | Fotoaparát |