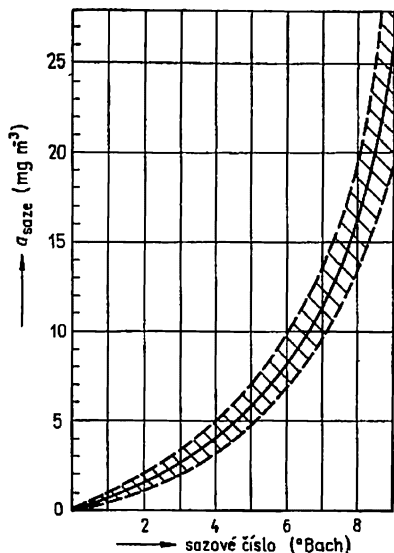


porovná s normovanou stupnicí sazového čísla s rozsahem 0 až 9. Objem 1,8 dm<sup>3</sup> je dán 10 zdvihy pístu s objemem 180 cm<sup>3</sup>. Koncentraci sazí ve spalí-  
nách lze určit ze sazového čísla podle grafu na obr. 3.7.



Obr. 3.7. Závislost koncentrace sazí ve spalínách na °Bach (°Bacharach)

## 3.2 DYNAMIKA SPALOVÁNÍ

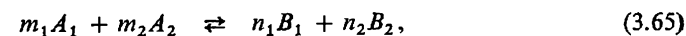
Spalování v průmyslových spalovacích zařízeních (organizované a řízené hoření paliva) se skládá z řady fyzikálních a chemických dějů vzájemně se prolínajících nebo na sebe navazujících, tj. probíhajících v čase paralelně nebo v sérii. Jestliže z celkové doby hoření

$$\tau_c = \tau_f + \tau_{ch} \quad (s), \quad (3.64)$$

je doba potřebná k proběhnutí chemických reakcí  $\tau_{ch}$  podstatně delší než doba k proběhnutí dějů fyzikálního charakteru, tj.  $\tau_{ch} \gg \tau_f$  resp.  $\tau_{ch} \approx \tau_c$ , jde o spalování *kinetické*. Opačný případ, kdy o rychlosti spalování budou rozhodovat děje fyzikální, protože  $\tau_{ch} \ll \tau_f$  se nazývá spalování *difúzní*. Podle toho, jsou-li fáze paliva i oksličovadla shodné, hovoří se o spalování *homogenním*, jsou-li rozličné o spalování *heterogenním*.

## 3.2.1 KINETIKA SPALOVACÍCH REAKCÍ

Intenzita chemických reakcí při spalování je charakterizována rychlostí hoření, což je časová změna koncentrace složek hořlaviny  $-\frac{dC}{d\tau}$ , nebo ve výsledných produktech  $+\frac{dC}{d\tau}$ . Například pro spalování  $m_1$  molekul paliva  $A_1$  s  $m_2$  molekulami oksličovadla  $A_2$ , při němž vzniká  $n_1$  a  $n_2$  molekul produktů  $B_1$  a  $B_2$  podle rovnice



je rychlost reakce možno vztáhnout na hořlavinu

$$w_{A_1} = -\frac{dC_{A_1}}{d\tau} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \quad (3.66)$$

nebo na konečný produkt  $B_1$  či  $B_2$ ,

$$w_{B_1} = +\frac{dC_{B_1}}{d\tau}, \quad \text{resp.} \quad w_{B_2} = +\frac{dC_{B_2}}{d\tau}. \quad (3.67)$$

Reakční rychlosti definované jednotlivými složkami nejsou obecně stejné, ale jejich vztah lze vyjádřit poměrem počtu molekul v reakci

$$w_{A_1} = \frac{m_1}{m_2} w_{A_2} = \frac{m_1}{n_1} w_{B_1} = \frac{m_1}{n_2} w_{B_2}. \quad (3.68)$$

Řád spalovací reakce (zleva doprava) udává součet  $m = m_1 + m_2$ ; řád vratné reakce je  $n = n_1 + n_2$ . Pro rovnici (3.65) platí podle zákona o působení aktivní hmoty pro reakci zleva doprava, že reakční rychlost je úměrná v daném okamžiku součinu okamžitých molekulárních koncentrací reagujících látek

$$w_1 \approx w_{A_1} = -\frac{dC_{A_1}}{d\tau} = k_1 C_{A_1}^{m_1} C_{A_2}^{m_2}. \quad (3.69)$$

Přitom současně vzrůstá koncentrace produktů spalovací reakce a rychlost vratné reakce (zprava doleva) se zvětšuje

$$w_2 = k_2 C_{B_1}^{n_1} C_{B_2}^{n_2}. \quad (3.70)$$

To způsobuje, že výsledná reakce spalování bez přísunu dalšího paliva nebo oksličovadla zmenšuje,

$$w = w_1 - w_2 = k_1 C_{A_1}^{m_1} C_{A_2}^{m_2} - k_2 C_{B_1}^{n_1} C_{B_2}^{n_2} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}), \quad (3.71)$$

až v ustáleném stavu  $w = 0$ , tj.  $w_1 = w_2$ , takže pro konstantu rovnovážného

stavu dané reakce platí

$$K_r = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_{A_1}^{m_1} C_{A_2}^{m_2}}{C_{B_1}^{n_1} C_{B_2}^{n_2}} \quad (3.72)$$

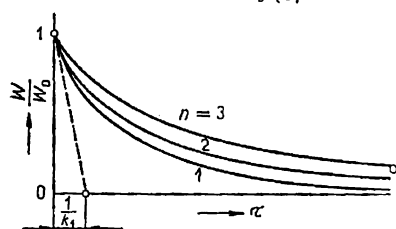
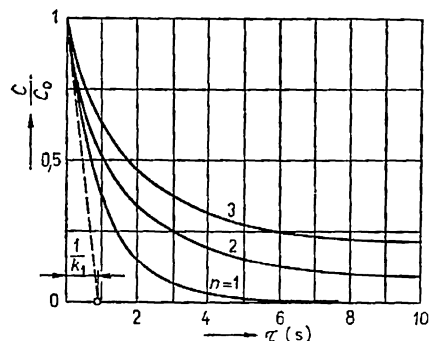
Vyjádří-li se molární koncentrace reagující látky  $C_i = \frac{m_i}{V}$  (resp.  $\frac{n_i}{V}$ )

pomocí stavové rovnice  $p_i V = m_i R T$ , tj.

$$C_i = \frac{p_i}{R T} \quad (\text{mol m}^{-3}), \quad (3.73)$$

je vidět, jak  $K_r$  závisí na parciálních tlacích složek  $p_i$ , na teplotě  $T$  (K), na univerzální plynové konstantě  $R$  a na změně součtu molekul před a po reakci  $\Delta m = n_1 + n_2 - m_1 - m_2$ ,

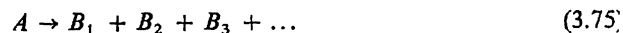
$$K_r = \frac{p_{A_1}^{m_1} p_{A_2}^{m_2}}{p_{B_1}^{n_1} p_{B_2}^{n_2}} (R T)^{\Delta m} = K_p (R T)^{\Delta m}. \quad (3.74)$$



Obr. 3.8. Závislost časové změny koncentrace a rychlosti reakce při nevratném ději 1. až 3. řádu

#### a) Monomolekulární nevratné reakce při spalování (1. řádu)

Pro nevratné reakce 1. řádu (jakými jsou při spalování např. tepelné rozklady uhlíčitánů a síranů v popelovinách nebo nevratné disociace plynů) typu



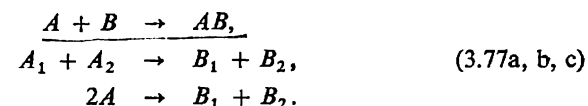
má (3.85) tvar  $w = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_A C_A$ . Integrací vycházejí vztahy pro časový průběh změny molární koncentrace a rychlosti reakce

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_A \tau}, \quad w = k_A C_{A_0} e^{-k_A \tau} = w_0 e^{-k_A \tau} \quad (3.76a, b)$$

podle obr. 3.8, křivka  $n = 1$ .

#### b) Bimolekulární nevratné reakce při spalování (2. řádu)

Tyto reakce mohou probíhat podle rovnic:



Protože molární koncentrace složek  $C_1$  a  $C_2$  vstupujících do reakce jsou obvykle stejné, tj.  $C_1 = C_2 = C$ , přejde (3.69) na tvar  $w = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2$ . Pro časové změny koncentrace výchozí složky a rychlosti reakce platí rovnice

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}, \quad w = \frac{kC_0^2}{(1 + kC_0\tau)^2} = \frac{w_0}{\left(1 + \frac{w_0\tau}{C_0}\right)^2} \quad (3.78a, b)$$

zobrazené v obr. 3.8, křivka  $n = 2$ .

#### c) Trimolekulární nevratné reakce při spalování

Analogicky k předchozímu je rychlost reakce vyjádřena koncentracemi vstupujících složek

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = kC_1 C_2 C_3. \quad (3.79)$$

Pokud jsou koncentrace stejné, tj.  $C_1 = C_2 = C_3 = C$ , je  $w = -\frac{dC}{d\tau} = kC^3$ , a tedy

$$C = \frac{C_0}{1 + 2kC_0^2\tau}, \quad w = \frac{kC_0^3}{\sqrt{(1 + 2kC_0^2\tau)^3}} = \frac{w_0}{\sqrt{\left(1 + \frac{2}{C_0} w_0\tau\right)^3}} \quad (3.80a, b)$$

podle obr. 3.8, křivka  $n = 3$ .

#### d) Vratná bimolekulární reakce při spalování



Protože vstupní složky spalování  $A_1$  a  $A_2$  jsou v ekvivalentních molekulárních

koncentracích ( $C_1 = C_2 = C$ ), a protože na začátku reakce jsou koncentrace zplodin  $B_1$  a  $B_2$  v reakčním objemu nulové, je rychlost zleva doprava  $w_1 = k_1(C_0 - C)^2$  a rychlost zprava doleva  $w_2 = k_2 C^2$ , a tudíž výsledná rychlost

$$w = w_1 - w_2 = -\frac{d(C - C_0)}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau} = k_1(C_0 - C)^2 - k_2 C^2. \quad (3.82)$$

Zavedením rovnovážné konstanty  $K_r = \frac{k_2}{k_1}$  podle (3.72) platí též

$$\frac{dC}{k_1 d\tau} = (C_0 - C)^2 - K_r C^2. \quad (3.83)$$

Rozložením pravé strany na součin 2 dvoučlenů  $(C_1 - C)(C_2 - C)$ , v nichž

$$C_1 = \frac{C_0}{1 - \sqrt{K_r}} \quad \text{a} \quad C_2 = \frac{C_0}{1 + \sqrt{K_r}}, \quad (3.84a, b)$$

vychází integrací diferenciální rovnice vztah pro určení doby spalování potřebné k dosažení koncentrace  $C$ ,

$$\tau = \frac{1}{k_1(C_2 - C_1)} \ln \frac{C_1(C_2 - C)}{C_2(C_1 - C)} \quad (\text{s}). \quad (3.85)$$

Naopak koncentrace v libovolném okamžiku  $\tau$  (s) od začátku reakce je

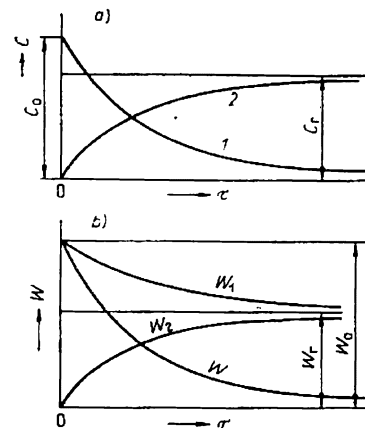
$$C = C_2 \frac{1 - e^{k_1(C_2 - C_1)\tau}}{1 - \frac{C_2}{C} e^{k_1(C_2 - C_1)\tau}} \quad (\text{mol m}^{-3}). \quad (3.86)$$

Z rozboru rovnice zobrazené na obr. 3.9 plyne, že po dostatečně dlouhé době se dosáhne rovnovážného stavu a molární koncentrace produktů hoření  $C_2$  se přiblíží rovnovážné koncentraci  $C_r$ . Rychlost vratné reakce i oxidace se bude s časem asymptoticky přibližovat přímce  $w_r = \text{konst}$ , neboť pro  $\tau = \infty$  je  $w_2 = k_2 C_2 = w_r$  a  $w_1 = k_1(C_0 - C_2)^2 = w_r$ , takže výsledná rychlost  $w = w_1 - w_2$  nepřetržitě klesá, až pro  $\tau = \infty$  je  $w = 0$ .

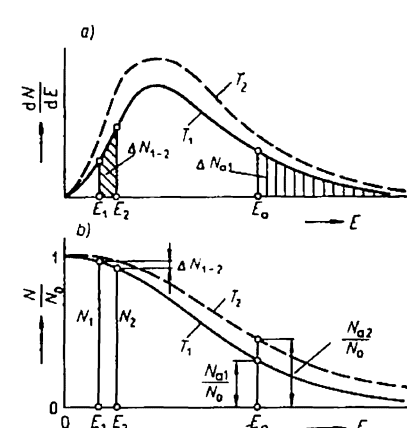
### 3.2.2 VLIV TEPLoty NA RYCHLOST KINETICKÉHO SPALOVANÍ

Elementární chemické děje při spalování mohou probíhat mezi molekulami paliva a okysličovadla jen tehdy, když přijdou tyto molekuly do vzájemného styku. Střetnutí molekul je však jen podmínkou nutnou, nikoli postačující. Například podle kinetické teorie plynů činí počet srážek molekul  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$

ve směsi při  $t = 0^\circ \text{C}$  a  $p = 0,1 \text{ MPa}$  celkem  $10^{29}$ , a přesto při této teplotě exotermická reakce probíhá pomalu. Aby střetnulé molekuly mohly vstoupit do reakce, musí mít podmínky k zrušení vnitřní molekulové vazby. Minimální energie potřebná k přetvoření molekulárních vazeb paliva a okysličovadla má



Obr. 3.9. Časový průběh a) — úbytku koncentrace paliva (1) a přírůstku produktu kinetického spalování (2); b) — rychlosti bimolekulární vratné reakce  $w$ , rychlosti oxidace  $w_1$  a disociace  $w_2$ ; ( $w = w_1 - w_2$ )



Obr. 3.10. Závislost počtu molekul  $N$  (majících energii 0 až  $E$ ) na energii  $E$  (b) a křivka distribučního rozdělení energie (a); ( $N_{01}$  počet molekul majících energii stejnou nebo větší než je aktivační energie  $E_a$  při teplotě směsi  $T_1$ )

pro určitý druh reakce zcela určitou hodnotu a nazývá se aktivační energie  $E_a$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

Úhrnná kinetická energie  $E_c$  chaotického pohybu všech  $N_0$  molekul plynu v určitém uzavřeném objemu je rozdělena na jednotlivé molekuly neustejnoměrně a je tím vyšší, čím je vyšší teplota plynu. Podle kinetické teorie plynů lze rozdělení energie  $E$  na určitý počet molekul vyjádřit analytickým vztahem

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2}{\pi} N_0 \sqrt{\frac{E}{(RT)^3}} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.87)$$

jemuž odpovídá pro teploty  $T_1$  a  $T_2$  průběh podle obr. 3.10a. Počet molekul  $\Delta N_{1-2}$  majících energii v rozmezí  $E_1$  až  $E_2$  je dán rozdílem  $N_1 - N_2$  integrační křivky, obr. 10b, protože platí

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \int_{E_1}^{E_2} \frac{2}{\pi} N_0 \sqrt{\frac{E}{(RT)^3}} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \quad (3.88)$$

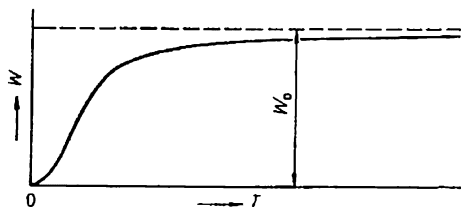
Počet molekul schopných uskutečnit spalovací reakci lze určit z podmínky, že jejich energie  $E$  je větší než  $E_a$ , tudíž

$$\Delta N_a = N_a - N_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{E_a}^{\infty} N_0 \sqrt{\frac{E}{RT}} e^{-E/RT} dE. \quad (3.89)$$

Tento integrál lze rozložit v konvergentní řadu, jejíž 1. člen  $N_0 e^{-E_a/RT}$  je větší než 97 %  $\Delta N_a$ , takže po zanedbání 2. členu a dalších možno přibližně uvažovat, že

$$\Delta N_a \doteq N_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.90)$$

Univerzální plynová konstanta  $R = 8,316\,96 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a celkový počet molekul v 1 kmol je podle Avogadrova zákona  $N_0 = (6,024\,86 \pm 0,000\,16) \cdot 10^{26}$ .



Obr. 3.11. Závislost reakční rychlosti na teplotě směsi

Kdyby nebylo uvedeného energetického omezení, byla by rychlost reakce  $w_0$  dána pravděpodobností poměru všech srážek mezi molekulami  $n_0$  v  $1 \text{ m}^3$  za 1 s, které se dostanou do podmínek příznivých pro uskutečnění reakce, ku celkovému počtu molekul  $N_0$  v  $1 \text{ m}^3$  objemu, tj.

$$w_0 = \frac{n_0}{N_0} \doteq \frac{n_0}{6,025 \cdot 10^{26}} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}). \quad (3.91)$$

Z počtu  $n_0$  molekul však reagují jen ty, jejichž energie při teplotě  $T$  je  $E \geq E_a$ , tj. podle (3.90)  $n_a = n_0 e^{-E_a/RT}$ , takže

$$w = w_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}). \quad (3.92)$$

Uvedená závislost reakční rychlosti izotermické reakce na teplotě se nazývá **Arrheniův zákon** (obr. 3.11) a platí nejen pro reakci 1. řádu, ale i pro reakce vyššího řádu, např. z, protože platí

$$w = w_0 e^{-E_{a1}/RT} e^{-E_{a2}/RT} e^{-E_{a3}/RT} \dots = w_0 e^{-\Sigma E_a/RT}. \quad (3.93)$$

Z rovnice (3.92) plyne, že reakční rychlost při spalování prudce vzrůstá s teplotou směsi a klesá s růstem aktivační energie  $E_a$ . Proto má pro urychlení a zkva-

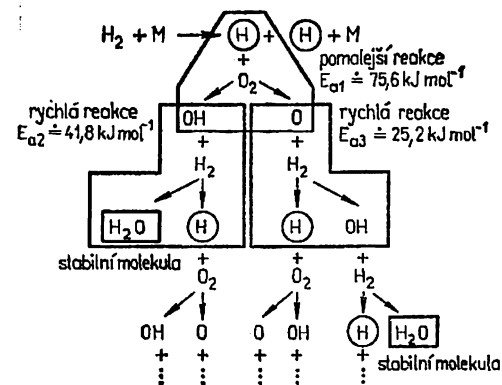
litnění spalování zejména méněhodnotných paliv velký význam ohřev spalovacího vzduchu.

Podle kinetické teorie plynu je sice počet srážek  $n_0$  a tedy i maximálně možná rychlost  $w_0$  úměrná  $T$ , avšak podstatně méně výrazně než hodnota aktivačního faktoru  $e^{-E_a/RT}$ , takže veličinu  $w_0$  možno pro určitou reakci považovat za konstantní a nezávislou na teplotě. Hodnotu aktivační energie lze určit z 2 naměřených hodnot  $w_1$  a  $w_2$  pro  $T_1$  a  $T_2$  ze vztahu

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{w_1}{w_2} \quad (\text{J mol}^{-1}). \quad (3.94)$$

### 3.2.3 ŘETĚZOVÝ MECHANISMUS REAKCÍ PŘI SPALOVÁNÍ

Oxidace hořlavých složek paliva neprobíhá při spalování podle stechiometrických rovnic přímo, ale přes dílčí reakce, které potřebují k realizaci nižší aktivační energii, a jsou proto pravděpodobnější. Např. při spalování vodíku podle (3.8) následují za sebou reakce podle schématu na obr. 3.12. Aktivními



Obr. 3.12. Řetězová reakce při spalování vodíku

radikály, které jsou iniciátory reakce v celém souhrnu, jsou atomy vodíku H. Ty reagují s molekulou kyslíku pomalou reakcí o aktivační energii  $E_{a1} \doteq 75,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  na radikál OH a atomární kyslík O. Hydroxylový aniont OH reaguje rychlou reakcí o aktivační energii  $E_{a2} \doteq 41,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  s 1 molekulou vodíku a vzniká stabilní molekula vodní páry  $\text{H}_2\text{O}$  a další vodíkový aktivní radikál. Atom kyslíku reaguje s molekulou  $\text{H}_2$  jinou rychlou reakcí o aktivační

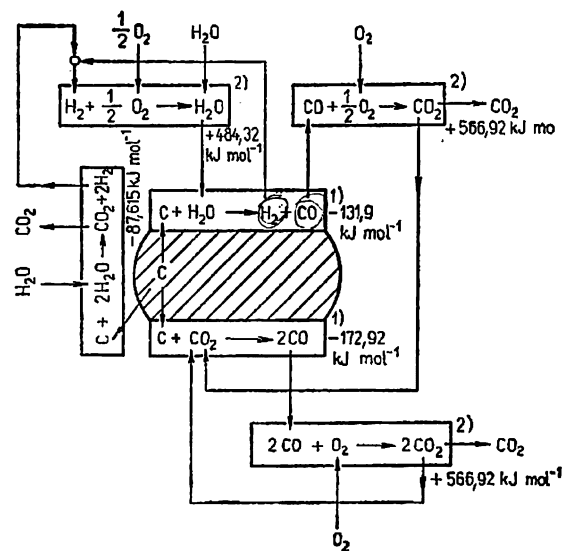
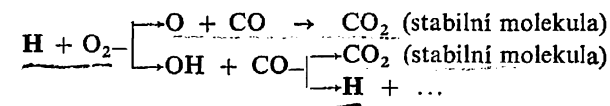
energii  $E_{a3} = 25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , při níž vzniká další OH radikál a aktivní radikál H. Tak vzniknou z jednoho radikálu H jedna stabilní molekula  $\text{H}_2\text{O}$  a dva aktivní radikály H, které jsou dalšími iniciátory a umožňují tím chod řetězové reakce spalování. Za teplot nižších než 500, resp. 600 °C má řetězová reakce charakter normálního hoření, avšak při vyšších teplotách přejde rychle v řetězovou reakci výbušného spalování (tab. 3.5).

Tab. 3.5. Maximální a minimální hodnoty normálních spalovacích rychlostí, meze koncentrací normálního spalování a meze výbušnosti plyných paliv se vzduchem

| Plyn                                | $w_{h \max}$<br>( $\text{m s}^{-1}$ ) |             | $w_{h \min}$<br>( $\text{m s}^{-1}$ ) | Mez normálního spalování |            | Mez výbušnosti se vzduchem |            |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------|------------|----------------------------|------------|
|                                     | směs                                  |             |                                       | dolní                    | horní      | dolní                      | horní      |
|                                     | s $\text{O}_2$                        | se vzduchem | se vzduchem                           | (% (obj.))               | (% (obj.)) | (% (obj.))                 | (% (obj.)) |
| Vodík ( $\text{H}_2$ )              | 8,9                                   | 2,67        | 0,1–0,2                               | < 4,1                    | > 74,3     | 4,0                        | 74,2       |
| Kysličník uhelnatý (CO)             | 1,1                                   | 0,33        | 0,1–0,2                               | < 12,5                   | > 74,3     | 12,5                       | 74,2       |
| Metan ( $\text{CH}_4$ )             | 3,3                                   | 0,35        | 0,1–0,2                               | < 5,0                    | > 15,0     | 5,0                        | 15,0       |
| Etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )     |                                       |             | 0,1–0,2                               | < 3,1                    | > 12,5     | 3,15                       | 12,45      |
| Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )   | 3,7                                   | 0,32        | 0,1–0,2                               | < 2,0                    | > 10,2     | 2,1                        | 10,1       |
| Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) |                                       |             | 0,1–0,2                               | < 1,85                   | > 8,5      | 1,86                       | 8,41       |
| Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) |                                       | 1,31        | 0,1–0,2                               | < 2,5                    | > 80,0     | 2,5                        | 80,0       |
| Etylén ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )   |                                       | 0,63        | 0,1–0,2                               | < 2,75                   | > 28,6     | 2,75                       | 28,6       |
| Vodní plyn                          | 4,7                                   | 1,60        | 0,1–0,2                               | < 6                      | > 70       | 6                          | 70         |
| Svítiplyn                           | 7,05                                  | 0,64        | 0,1–0,2                               | < 4,6                    | > 31       | 4,7                        | 30,8       |
| Zemní plyn                          | 3,5                                   | 0,34        | 0,0–0,2                               | < 5,0                    | > 14       | 4,3                        | 13,5       |
| Kychtový plyn                       |                                       |             | 0,1–0,2                               | > 35                     | > 74       | (4,9)                      | (15,0)     |
| Generátorový plyn                   |                                       |             | 0,1–0,2                               | > 6,0                    | > 70,0     | 6,0                        | 70,0       |

Mechanismus oxidace atomárního uhlíku C v tuhých a kapalných palivech a kysličníku uhelnatého CO je ještě složitější než u vodíku. Vysušená směs (bez  $\text{H}_2\text{O}$ ) uhlíku, resp. CO s  $\text{O}_2$  nebo se suchým vzduchem do teploty zhruba 700 °C vůbec chemicky nereaguje a nad touto teplotou probíhá jen pomalá reakce C a  $\text{CO}_2$  na 2 CO a mezi CO a  $\frac{1}{2} \text{O}_2$  na  $\text{CO}_2$ , a to ještě jen

u stěh spalovací komory. K rozběhnutí intenzivní reakce je třeba iniciátoru v podobě malého množství  $\text{H}_2$  nebo  $\text{H}_2\text{O}$ . Vzniká totiž aktivní radikál atomárního vodíku, který sice dočasně přejde na radikál OH, ale po zprostředkování reakce s CO se opět objeví, jak je vidět z následujícího schématu spalování CO:



Obr. 3.13. Model spalování uhlíku  
1 — povrchová reakce,  
2 — prostorová reakce

Mechanismus dílčích reakcí při spalování atomárního uhlíku za přítomnosti vody je naznačen na obr. 3.13. Model spalování metanu je rovněž velmi složitý a může např. probíhat podle schématu:

