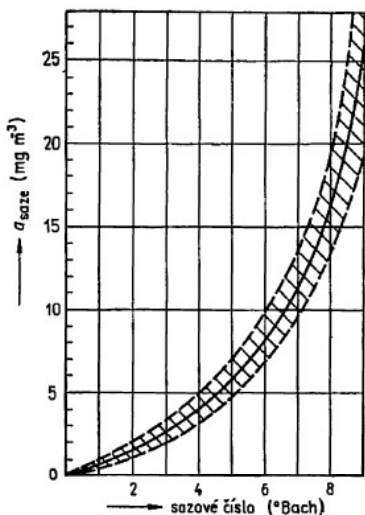


porovná s normovanou stupnicí sazového čísla s rozsahem 0 až 9. Objem $1,8 \text{ dm}^3$ je dán 10 zdvihy pístu s objemem 180 cm^3 . Koncentraci sazí ve spalínách lze určit ze sazového čísla podle grafu na obr. 3.7.



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

3.2 DYNAMIKA SPALOVÁNÍ

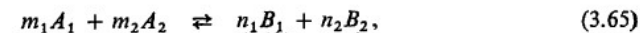
Spalování v průmyslových spalovacích zařízeních (organizované a řízené hoření paliva) se skládá z řady fyzikálních a chemických dějů vzájemně se prolínajících nebo na sebe navazujících, tj. probíhajících v čase paralelně nebo v sérii. Jestliže z celkové doby hoření

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

je doba potřebná k proběhnutí chemických reakcí τ_{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

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

Přítom 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

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

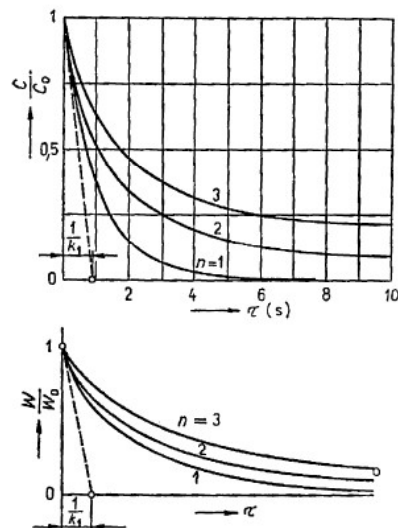
Vyjádří-li se molární koncentrace reagující látky $C_i = \frac{m_i}{V}$ (resp. $\frac{n_i}{V}$)

pomocí stavové rovnice $p_i V = m_i RT$, tj.

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

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 $\Delta m = n_1 + n_2 - m_1 - m_2$,

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



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 uhlíkatů a síranů v popelovinách nebo nevratné disociace plynů) typu



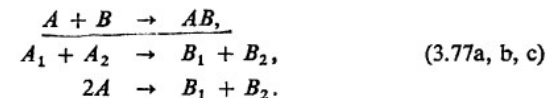
má (3.85) tvar $w = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_A C_A$. Integrací vycházejí vztahy pro časový průběh změny molární koncentrace a rychlosti reakce

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

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

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

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 $w_2 = k_2C^2$, a tudíž výsledná rychlost

$$w = w_1 - w_2 = -\frac{d(C - C_0)}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau} = k_1(C_0 - C)^2 - k_2C^2. \quad (3.82)$$

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 ,

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

Naopak koncentrace v libovolném okamžiku τ (s) od začátku reakce je

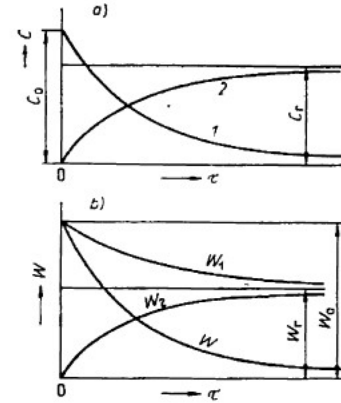
$$C = C_2 \frac{1 - e^{k_1(C_2 - C_1)\tau}}{1 - \frac{C_2}{C} e^{k_1(C_2 - C_1)\tau}} \quad (\text{mol m}^{-3}). \quad (3.86)$$

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 $w_2 = k_2C_2 = w_r$ 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 $w = 0$.

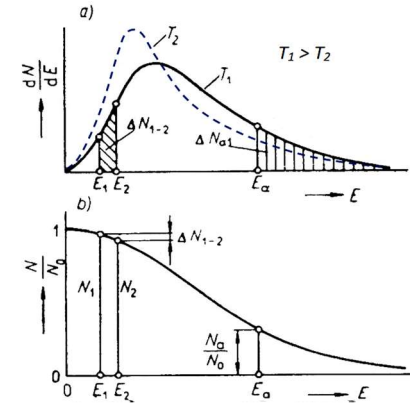
3.2.2 VLIV TEPLoty NA RYCHLOST KINETICKÉHO SPALOVÁNÍ

Elementární chemické děje při spalování mohou probíhat mezi molekulami paliva a oksylichodavla 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 H_2 a 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 střetnuvší se molekuly mohly vstoupit do reakce, musí mít podmínky k zrušení vnitřní molekulové vazby. Minimální energie potřebná k přetvoření molekulárních vazeb paliva a oksylichodavla má



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



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

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

Úhrnná kinetická energie E_c chaotického pohybu všech N_0 molekul plynu v určitém uzavřeném objemu je rozdělena na jednotlivé molekuly nestejně 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 ΔN_{1-2} majících energii v rozmezí E_1 až E_2 je dán rozdílem $N_1 - N_2$ integrační křivky, obr. 10b, protože platí

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

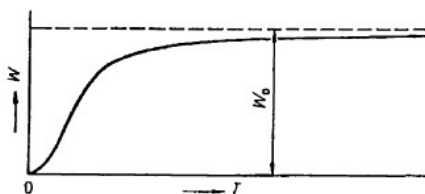
Počet molekul schopných uskutečnit spalovací reakci lze určit z podmínky, že jejich energie E je větší než E_a , tudíž

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

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

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

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



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 m³ za 1 s, které se dostanou do podmínek příznivých pro uskutečnění reakce, ku celkovému počtu molekul N_0 v 1 m³ objemu, tj.

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

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

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

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-

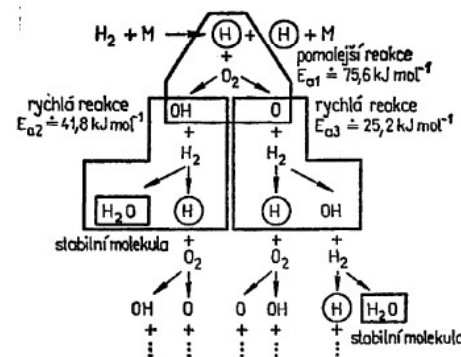
litnění spalování zejména méněhodnotných paliv velký význam ohřev spalovacího vzduchu.

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 $E_{a1} \approx 75,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ na radikál OH a atomární kyslík O. Hydroxylový anion OH reaguje rychlou reakcí o aktivační energii $E_{a2} \approx 41,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ s 1 molekulou vodíku a vzniká stabilní molekula vodní páry H_2O a další vodíkový aktivní radikál. Atom kyslíku reaguje s molekulou H_2 jinou rychlou reakcí o aktivační

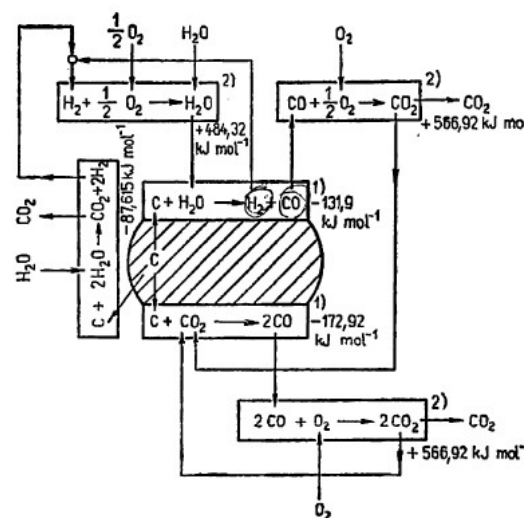
energii $E_{a3} = 25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, při níž vzniká další OH radikál a aktivní radikál H. Tak vzniknou z jednoho radikálu H jedna stabilní molekula H_2O a dva aktivní radikály H, které jsou dalšími iniciátory a umožňují tím chod řetězové reakce spalování. Za teplot nižších než 500, resp. 600 °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	$w_{h \text{ max}}$ (m s^{-1})		$w_{h \text{ min}}$ (m s^{-1})	Mez normálního spalování		Mez výbušnosti se vzduchem	
	směs			dolní	horní	dolní	horní
	s O_2	se vzduchem	se vzduchem	(% (obj.))	(% (obj.))	(% (obj.))	(% (obj.))
Vodík (H_2)	8,9	2,67	0,1–0,2	< 4,1	> 74,3	4,0	74,2
Kyslíčník uhelnatý (CO)	1,1	0,33	0,1–0,2	< 12,5	> 74,3	12,5	74,2
Metan (CH_4)	3,3	0,35	0,1–0,2	< 5,0	> 15,0	5,0	15,0
Etan (C_2H_6)			0,1–0,2	< 3,1	> 12,5	3,15	12,45
Propan (C_3H_8)	3,7	0,32	0,1–0,2	< 2,0	> 10,2	2,1	10,1
Butan (C_4H_{10})			0,1–0,2	< 1,85	> 8,5	1,86	8,41
Acetylén (C_2H_2)		1,31	0,1–0,2	< 2,5	> 80,0	2,5	80,0
Etylén (C_2H_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
						(4,9)	(15,0)
Kychtový plyn			0,1–0,2	> 35	> 74	35,0	73,5
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 kyslíčníku uhelnatého CO je ještě složitější než u vodíku. Vysušená směs (bez H_2O) uhlíku, resp. CO s O_2 nebo se suchým vzduchem do teploty zhruba 700 °C vůbec chemicky nereaguje a nad touto teplotou probíhá jen pomalá reakce C a CO_2 na 2 CO a mezi CO a $\frac{1}{2} \text{ O}_2$ na CO_2 , a to ještě jen

u stěn spalovací komory. K rozběhnutí intenzivní reakce je třeba iniciátoru v podobě malého množství H_2 nebo H_2O . Vzniká 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:

