

TERMICKÁ OXIDACE OXIDU UHELNATÉHO VE SPALNÝCH PLYNECH

MILOSLAV HARTMAN, OTAKAR TRNKA,
VÁCLAV VESELÝ a KAREL SVOBODA

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
v. v. i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 14.5.10, přijato 24.6.10.

Klíčová slova: oxid uhelnatý, rychlost oxidace, dohořivací komora, výpočetní model

Úvod

Oxid uhelnatý působí jako silné redukované, příznačné jsou též jeho silné adiční vlastnosti: velmi dobře se absorbuje např. v amoniakovém nebo chlorovodíkovém roztoku chloridu měďného. Ve vzduchu se zapaluje při 609 °C, spodní a horní hranice zápalnosti ve vzduchu činí 12,5 a 74,2 obj.%. Vysoká toxicita oxidu uhelnatého je porovnatelná s toxicitou sulfánu (H₂S). Vlastnostmi sulfánu a možnostmi jeho separace z energetického plynu jsme se zabývali ve svých dřívějších pracích^{1–4}. Na rozdíl od oxidu uhelnatého lze však přítomnost sulfánu identifikovat snadno podle jeho charakteristického a velmi výrazného zápachu.

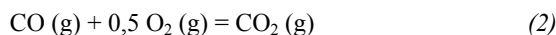
Spalování i jednoduchých uhlovodíků je vícestupňový složitý proces, který ne vždy proběhne do úplného konce. Vedle oxidu uhličitého a vodní páry obsahují koncové spalné plyny velmi často i nespálené nebo jen částečně spálené látky. Ukazuje se, že zatímco palivo je v průběhu spalování spotřebováváno rychle za tvorby hlavně oxidu uhelnatého, vodní páry a dalších (mezi)produktů, následná oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý probíhá výrazně pomaleji^{5–10}. Proto kontinuální měření koncentrace oxidu uhelnatého ve spalných plynech slouží k monitorování průběhu spalovacích procesů. Jedním ze základních kritérií používaných pro vyhodnocování kvality spalování, ať u energetických či u likvidačních jednotek, je spalovací účinnost, definovaná na základě koncentrací oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého:

$$CE = C_{CO_2} / (C_{CO_2} + C_{CO}) \quad (1)$$

Spalovací účinnost je mírou stupně (úplnosti) oxidace paliva dosažené ve spalovacím procesu. Běžně používaná spalovací (likvidační) zařízení jako rotační pece či jednotky s cirkulující fluidní vrstvou dosahují spalovacích účinností vyšších než 0,99. Koncentrace oxidu uhelnatého ve spalinách jsou konzervativní mírou spalovacího (oxidačního) výkonu daného procesu. Experimentální vý-

sledky prokazují, že při zhoršení spalovacích podmínek koncentrace oxidu uhelnatého ve spalných plynech vzroste mnohem významněji, než koncentrační hladiny nespálených organických látek^{6,7,11}.

Ačkoliv celková oxidační reakce



$$\Delta H^{\circ}(298,15 K) = -282,96 \text{ kJ}$$

vyhlíží velice jednoduše, skutečný reakční mechanismus se pro jeho složitost a nejednoznačnost dosud plně objasnit nepodařilo^{12–20}. Panuje shoda, že se v reakčních sekvencích významně uplatňují radikály jako OH, O a H, pravděpodobně vzniklé z molekul přítomné vodní páry. Tato skutečnost zřejmě stojí za obecně příznivým vlivem přítomnosti vodní páry na rychlost oxidační reakce (2). Pro tuto reakci je též příznačná a významná změna (pokles) molového čísla²¹, jenž činí $\Delta n = -0,5 \text{ mol} (\text{mol CO})^{-1}$.

Aby nově instalované spalovací (likvidační) procesy byly schopné vyhovět přísným emisním normám, jsou často vybaveny tzv. dospalovacími (dohořivacími) komorami. Vedle eliminace organických zbytků, příp. zápachů v nich probíhá především vysokoteplotní oxidace oxidu uhelnatého. O efektivním navrhování dospalovacích komor není mnoho známo a většinou jsou předimenzovány.

Cílem této studie je poskytnout alespoň některé užitečné informace k návrhu a k pracovním podmínkám účinných dohořivacích komor. V práci je prezentován jednoduchý model dohořivacího reaktoru a tento je konfrontován s daty naměřenými na poměrně velkém pokusném zařízení.

Model termické oxidace oxidu uhelnatého ve vertikálním dohořivacím reaktoru (komoře)

Uvažovaný systém s chemickou reakcí probíhající ve vertikálně proudícím plynu je znázorněn na obr. 1. Reakční prostor je popsán modelem průtočného reaktoru za několika zjednodušujících předpokladů, jako jsou rovnoměrné podmínky v radiálním směru kolmém k axiálnímu toku, plynná fáze je v axiálním směru ideálně promíchávána, celkový molární průtok plynu reaktorem je ovlivňován změnou (poklesem) molového čísla reakce (2), reaktor je izotermální a pracuje v ustáleném chodu, primárním oxidačním médiem je vlhký vzduch a chování plynné fáze lze aproximovat chováním ideálního plynu.

Látkové bilance pro celkový molární průtok a pro jednotlivé složky vedou k obecně nelineárnímu souboru jednoduchých algebraických rovnic

$$u^{\text{out}} = 1 - N / 2 \quad (3)$$

kde N je bezrozměrný reakční člen

$$N = (\bar{\tau}_g / \rho_g) r \quad (4)$$

$$y_{CO}^{\text{out}} = (y_{CO}^{\text{in}} - N) / u^{\text{out}} \quad (5)$$

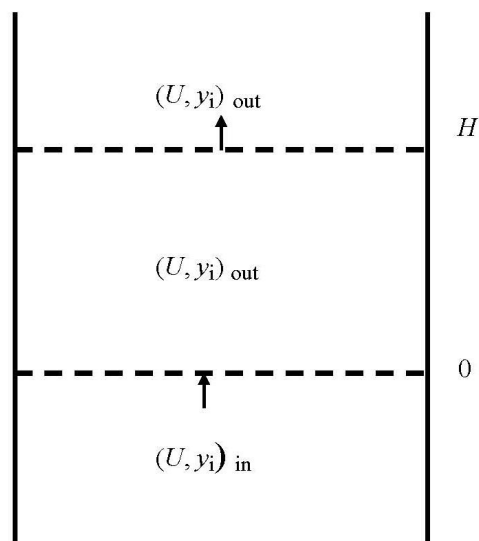
$$y_{CO_2}^{\text{out}} = (y_{CO_2}^{\text{in}} + N) / u^{\text{out}} \quad (6)$$

$$y_{O_2}^{\text{out}} = (y_{O_2}^{\text{in}} - N / 2) / u^{\text{out}} \quad (7)$$

$$y_{H_2O}^{\text{out}} = y_{H_2O}^{\text{in}} / u^{\text{out}} \quad (8)$$

$$y_{N_2}^{\text{out}} = y_{N_2}^{\text{in}} / u^{\text{out}} \quad (9)$$

Globální kinetický vztah pro rychlost oxidace oxidu



Obr. 1. Schematický diagram vertikální, ideálně míchané dohořivací komory (reaktoru)

uhelnatého lze obecně aproximovat empirickou rovnicí¹²

$$r = A \cdot f(T) \cdot y_{\text{CO}}^{\text{out}} \cdot (y_{\text{O}_2}^{\text{out}})^{0,5} \cdot (y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}})^{0,5} \quad (10)$$

kde

$$f(T) = (1/T^2) \exp(-B/T) \quad (11)$$

Z měření na laboratorním reaktoru, prezentovaných v naší předcházející práci²², vyplynuly hodnoty efektivních kinetických parametrů v rovnicích (10) a (11) $A = 4,80 \cdot 10^8 \text{ mol K}^2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $B = 14\,770 \text{ K}$. Soustava vztahů (3) – (11) popisuje změny koncentrací jednotlivých plynných složek a změny lineární rychlosti plynné fáze vyvolané průchodem ideálně promíchávaného reakčního prostoru (reaktoru). Výkon dospalovací komory, tj. rozsah oxidační přeměny uskutečněné v reakčním systému, je dán konverzí (stupněm přeměny) oxidu uhelnatého na oxid uhličitý

$$X = (y_{\text{CO}}^{\text{in}} - u^{\text{out}} y_{\text{CO}}^{\text{out}}) / y_{\text{CO}}^{\text{in}} \quad (12)$$

Jak vyjadřují modelové rovnice, je výkon reaktoru ovlivňován především rychlostí reakce a střední dobou prodloužení plynné fáze v reakčním prostoru. Exponenciální závislost (11) dále naznačuje silný vliv teploty na reakční rychlost.

Numerické řešení soustav nelineárních algebraických rovnic bývá často nesnadné. Díky struktuře naší soustavy (3) – (11) však můžeme vhodnými úpravami výpočetní problém soustavy redukovat na řešení jediné nelineární rovnice (5) pro koncentraci klíčové složky ($y_{\text{CO}}^{\text{out}}$) potom, co potřebné a také neznámé veličiny $(u, y_{\text{O}_2}, y_{\text{H}_2\text{O}})^{\text{out}}$ vyjádříme pomocí právě hledané výstupní koncentrace oxidu uhelnatého ($y_{\text{CO}}^{\text{out}}$):

$$u^{\text{out}} = (2 - y_{\text{CO}}^{\text{in}}) / (2 - y_{\text{CO}}^{\text{out}}) \quad (13)$$

$$y_{\text{O}_2}^{\text{out}} = (y_{\text{O}_2}^{\text{in}} - 0,5 y_{\text{CO}}^{\text{in}}) / u^{\text{out}} + 0,5 y_{\text{CO}}^{\text{out}} \quad (14)$$

a dosadíme je do rov. (5).

Výsledná nelineární algebraická rovnice je značně rozvětvená. Je však řešitelná např. jednoduchou a vždy konvergující metodou „půlení intervalu“. Z nalezené hodnoty $y_{\text{CO}}^{\text{out}}$ a z příslušných rovnic (6), (8), (9), (13) a (14) potom vypočteme hodnoty všech ostatních veličin na výstupu z reaktoru. Počet iteračních kroků byl volen tak, aby byla vždy splněna základní podmínka

$$\sum_{i=1}^5 y_i^{\text{out}} = 1 \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \quad (15)$$

Experimentální část

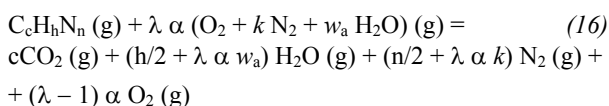
Aparatura

Pro měření byla použita prázdná keramická šachta vysokoteplotního fluidního reaktoru podrobně popsaného již v jedné z našich dřívějších prací²⁰. Reaktor byl čtvercového průřezu o rozměrech 30 cm × 30 cm o výšce 200 cm. Celé těleso bylo důkladně tepelně izolováno k minimalizaci tepelných ztrát do okolí. Ve spodní části byl reaktor opatřen perforovaným distributorem pro přídavný vzduch. Ve středu distributoru byl umístěn hořák na zemní plyn o příkonu 100 kW, do kterého byl vedle zemního plynu přiváděn v nepatrném přebytku vzduch. Přídavný vzduch vstupoval do šachty distributorem a byl rovnoměrně rozptylován po průřezu reaktoru.

Reaktorová nádoba byla opatřena termočlánky umožňujícími měření teplot v různých místech reakčního prostoru. Měřeny a regulovány byly průtoky vzduchu a zemního plynu. Vzorky spalných plynů byly odebrány křemennými trubičkami v ose reaktoru ve výškách 10 a 45 cm nad hořákem. Byly analyzovány přístroji na kyslík, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Vzorky byly odebrány až po důkladném prohřátí a ustálení celého reakčního systému, což trvalo obvykle 7–8 hodin. Sledovaný reakční prostor začínal 10 cm nad hořákem a byl vysoký 35 cm. Součinitel přebytku vzduchu se měnil v rozsahu od 1,06 do 1,80; průtok (nástřík) zemního plynu činil 2,3–5,1 m³ h⁻¹. Reprodukovatelnost měření byla lepší než 6 %.

Stechiometrie spalování použitého zemního plynu

Složení použitého zemního plynu vyjádřené v obj.% složek bylo následující: 95 % CH₄, 2 % C₂H₆, 0,5 % C₃H₈ a 2,5 % N₂. Tuto palivovou směs lze aproximovat úhrnným formálním vzorcem C_{1,005}H_{3,960}N_{0,050} o odpovídající relativní molární hmotnosti 16,763 g mol⁻¹. Úplnou oxidací (spálení) molární jednotky suchého zemního plynu v přebytku vlhkém vzduchu můžeme obecně popsat celkovým stechiometrickým vztahem²¹:



Symboly c ($= 1,005$), h ($= 3,960$) a n ($= 0,050$) jsou formální stechiometrické koeficienty a symbol α označuje stechiometrické (minimální) množství kyslíku, nutné pro úplnou oxidaci 1 molu paliva (plynu):

$$\alpha = c + h/4 = 1,995 \text{ mol O}_2 (\text{mol zemního plynu})^{-1} \quad (17)$$

Změna molového čísla reakce (16) pro vlhké spaliny (Δn^w [mol (mol zemního plynu) $^{-1}$]) je dána rov. (18):

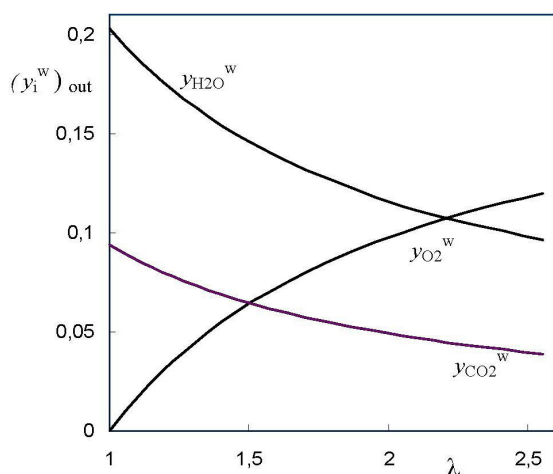
$$\Delta n^w = h/4 + n/2 - 1 = 0,015 \text{ mol (mol zemního plynu})^{-1} \quad (18)$$

Symbol λ je bezrozměrný součinitel přebytku vzduchu a vyjadřuje poměr mezi skutečným množstvím spalovacího vzduchu a stechiometrickým (teoretickým, minimálním) množstvím vzduchu v reakci (16). Pro spalovací výpočty bereme vlhký vzduch jako oxidační medium obsahující $k = 3,7733 \text{ mol N}_2 (\text{mol O}_2)^{-1}$ a $w_a = 0,098926 \text{ mol H}_2\text{O} (\text{mol O}_2)^{-1}$. Odpovídající molární zlomky potom činí $y_{\text{O}_2}^w = 0,20524$, $y_{\text{N}_2}^w = 0,77445$ a $y_{\text{H}_2\text{O}}^w = 0,020304$ a relativní molární hmotnost vlhkého vzduchu je $M_a^w = 28,628 \text{ g mol}^{-1}$.

Z vypočtených veličin α a Δn^w a ze zvolené koncentrace kyslíku v odcházejících vlhkých spalných plynech ($y_{\text{O}_2}^w$) lze určit součinitele přebytku vzduchu²¹:

$$\lambda = [1 + y_{\text{O}_2}^w (1 + \Delta n^w) / \alpha] / [1 - y_{\text{O}_2}^w (1 + k + w_a)] \quad (19)$$

V grafické podobě je tato závislost uvedena na obr. 2 spolu s koncentracemi oxidu uhličitého a vodní páry. Množství vlhkého spalovacího vzduchu (n_a^w) potřebné ke



Obr. 2. Stechiometrické relace mezi součinitelem přebytku vzduchu (λ) a molárními zlomky kyslíku ($y_{\text{O}_2}^w$), oxidu uhličitého ($y_{\text{CO}_2}^w$) a vodní páry ($y_{\text{H}_2\text{O}}^w$) ve spalinách z použitého zemního plynu

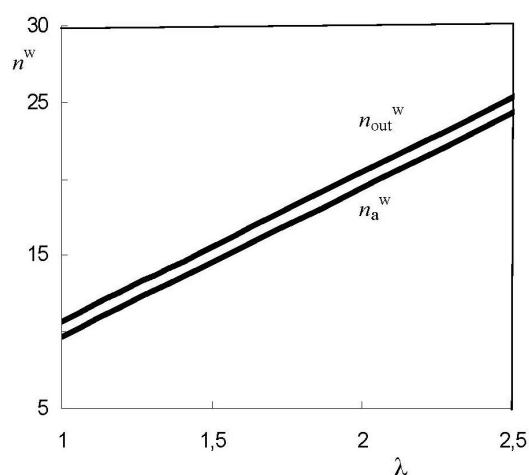
spalení 1 molu palivového plynu je dáno rov. (20):

$$n_a^w = \lambda \alpha (1 + k + w_a) \quad (20)$$

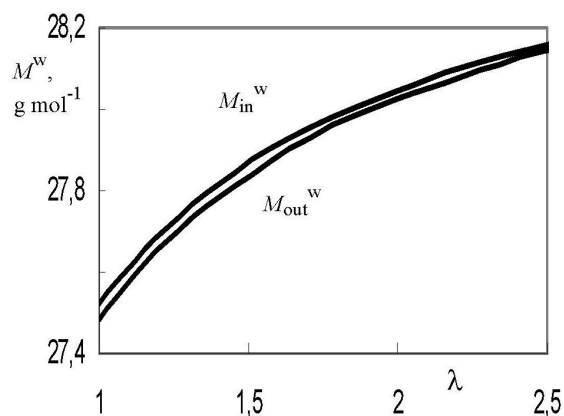
Odpovídající relativní množství vlhkých spalin udává rov. (21):

$$n_{\text{out}}^w = n_a^w + 1 + \Delta n^w \quad (21)$$

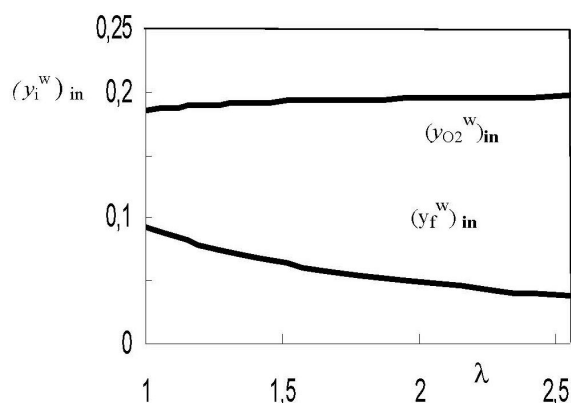
Jak je dobře patrné z obr. 3, měrné množství spalných plynů je jen o málo větší než je odpovídající množství spalovacího vzduchu. Molární množství spalin lze pohotově převést na množství hmotnostní s použitím grafu na obr. 4. Koncentrace kyslíku a zemního plynu ve vstupní palivové směsi jsou prezentovány na obr. 5. Ze zastoupení



Obr. 3. Měrná molární množství vlhkého spalovacího vzduchu (n_a^w) a vlhkých spalných plynů (n_{out}^w) jako funkce součinitele přebytku vzduchu (λ)



Obr. 4. Relativní molární hmotnost vstupní (spalované) směsi (M_{in}^w) a vlhkých spalných plynů (M_{out}^w) jako funkce součinitele přebytku vzduchu (λ)



Obr. 5. Molární zlomky zemního plynu $[(y_f^w)_{in}]$ a kyslíku $[(y_{O_2}^w)_{in}]$ ve vstupní vlhké palivové směsi jako funkce součinitele přebytku vzduchu (λ)

jednotlivých složek daného rov. (16) a z rov. (21) snadno vypočteme složení spalin. Užitečný vztah mezi obsahy kyslíku a oxidu uhličitého ve vlhkých spalinách lze vyjádřit rov. (22):

$$y_{CO_2}^w = y_{O_2}^w c / [(\lambda - 1) \alpha] \quad (22)$$

pro $\lambda > 1$.

Průtok zemního plynu (n_f) potřebný pro požadovanou lineární rychlost spalin (U) v reaktoru plyne z rov. (23):

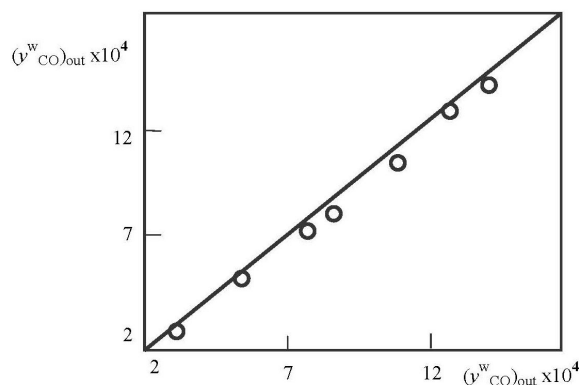
$$n_f = F U \rho_g / n_{out}^w \quad (23)$$

Výsledky a diskuse

I když jsou pro řadu methan, ethan a propan v literatuře²³ uváděny zápalné teploty 537, 472 a 450 °C, naše úvodní experimenty ukázaly, že použitý zemní plyn začíná hořet až při 620 °C. Jeho spalování bylo nestabilní ještě při teplotách 625–650 °C a přitom docházelo k tvorbě formaldehydu a akroleinu. Jako dolní hraniční teplota stabilního a poměrně rychlého hoření methanu v reaktoru se ukázala být teplota 740 °C. Za podmínek blízkých stechiometrickému spalování, tj. při koncentracích kyslíku ve spalných plynech blízkých se nule, byl vedle nespáleného methanu a oxidu uhelnatého ve spalných produktech identifikován také vodík.

Naměřené koncentrace oxidu uhelnatého ve spalných plynech odebíraných křemennými trubičkami v blízkosti osy reakčního prostoru při teplotách 748–953 °C jsou znázorněny na obr. 6. Experimentální hodnoty výstupních koncentrací vykázaly velmi důležitý vliv teploty na průběh (rychlost) oxidační reakce. Výstupní koncentrace oxidu uhelnatého klesaly od 10^3 ppm (obj.) při nejnižších teplotách k 10^2 ppm (obj.) při teplotách nejvyšších.

V kvantitativním popisu výkonu (modelu) oxidačního reaktoru (dohořivací komory) jsme použili k vyjádření

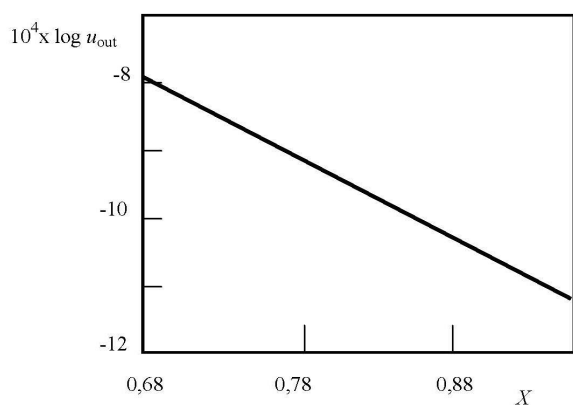


Obr. 6. Srovnání modelových predikcí s naměřenými výstupními koncentracemi oxidu uhelnatého ve vlhkých spalných plynech $[(y_{CO}^w)_{out}]$; pro $t = 748 - 953^\circ\text{C}$, $\bar{\tau}_g = 0,29 - 1,48$ s, $(y_{CO}^w)_{in} = 0,0053 - 0,055$, $(y_{O_2}^w)_{in} = 0,053$ a $(y_{H_2O}^w)_{in} = 0,151$; O – experimentální data; čára znázorňuje modelové predikce

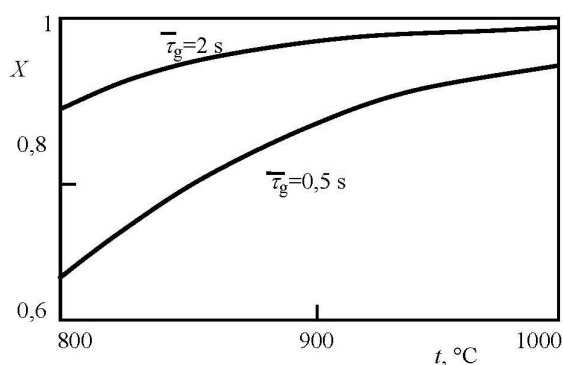
globální rychlosti oxidace oxidu uhelnatého empirických rovnic (10) a (11), jejichž numerické parametry (A , B) jsme vyhodnotili v předešlé práci²² a jejich hodnoty také uvedli výše v textu. Hodnota parametru B (14770 K) odpovídá hodnotě efektivní aktivační energie pro globální reakci (2) $E = 122,804$ kJ mol⁻¹. Svou velikostí takto určená aktivační energie dobře zapadá do intervalu aktivačních energií 62,8–134 kJ mol⁻¹ uváděných v literatuře¹² o kinetice oxidace oxidu uhelnatého.

Máme za to, že shoda mezi modelovými předpověďmi a experimentálními výsledky na obr. 6 je přijatelná. I když difference odpovídajících koncentrací nejsou větší než 13 %, nelze pominout významnou skutečnost, že model vykazuje tendenci predikovat výstupní koncentrace oxidu uhelnatého poněkud vyšší, než byly stanoveny experimentálně. Je na místě připomenout, že předpoklad ideálního míchání je mezním případem režimu toku plynné fáze reaktorem, obecně reprezentujícím poměrně nepříznivé (konzervativní) podmínky pro eliminaci reagující (zájmové) plynné složky. Jinými slovy, model má tendence celkový výkon oxidačního reaktoru nepatrně podhodnocovat. Vzhledem k základnímu, značně zjednodušujícímu předpokladu ideálního míchání plynné fáze v reakčním prostoru, ze kterého model vychází, je tato skutečnost přijatelná.

Reakce (2) je ze své podstaty doprovázena poklesem počtu molů reagující plynné směsi. Tato skutečnost je v našem modelu také zahrnuta a je ilustrována na obr. 7. Vzhledem k našim celkově nízkým koncentracím oxidu uhelnatého není pokles celkové molárního průtoku plynu veliký, obecně jej však zanedbat nelze. Například znalost aktuální relativní rychlosti plynné fáze (u) je nezbytná pro korektní výpočet velmi důležitého stupně přeměny (konverze) oxidu uhelnatého podle rov. (12) založené na látkové bilanci. Relativní množství (podíl) nebezpečného oxidu uhelnatého převedené na inertní oxid uhličitý



Obr. 7. Pokles relativní lineární rychlosti plynu (u) vyvolaný oxidací oxidu uhelnatého v závislosti na konverzi oxidu uhelnatého (X); $(y_{\text{CO}}^{\text{in}}) = 0,0053$



Obr. 8. Závislost podílu oxidu uhelnatého (X) zoxidovaného v reakčním prostoru na pracovní teplotě (t) pro rozdílné střední doby prodlení plynu ($\bar{\tau}_g$); molární zlomky oxidu uhelnatého, kyslíku a vodní páry ve vstupním plynu činí 0,0053; 0,059 a 0,151

(konverze, X) slouží jako důležitá míra výkonu či účinnosti dohořivacího reaktoru (komory). Tato veličina je dána řešením soustavy algebraických rovnic (3) – (11) pro dané nebo zvolené vstupní a pracovní podmínky reaktoru. Ve své podstatě je výsledná konverze oxidu uhelnatého závislá na globální rychlosti oxidační reakce, měrném prosazení či střední době prodlení a hustotě plynné fáze.

Je všeobecně známo, že oxidace oxidu uhelnatého je vratnou reakcí. Naše výpočty²² rovnovážných podmínek reakce (2), vycházející z nových termodynamických dat Barina²⁴, ukazují, že rovnovážná omezení reakce nejsou pravděpodobná při teplotách nižších než 1020 °C. Například pro spalné plyny obsahující 15 obj.% oxidu uhličitého

a 6 obj.% kyslíku dosahuje vypočtená rovnovážná koncentrace oxidu uhelnatého hodnoty 0,1 ppm (obj.) teprve při teplotě 1050 °C. Stran koncentračního členu v rychlostní rovnici (10) panuje vcelku obecná shoda, že dohořivací reakce (2) je prvního řádu vzhledem k oxidu uhelnatému a půltého řádu vzhledem jak ke kyslíku, tak i k vodní páře.

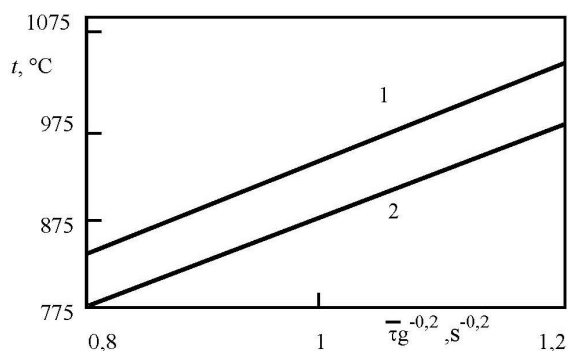
V dalším postupu jsme se věnovali studiu vlivu pracovní teploty a střední doby prodlení plynné fáze v reaktoru na výkon dohořivacího reaktoru. Druhá veličina je také jedním ze základních parametrů v návrhu jakéhokoli chemického reaktoru, neboť vyjadřuje relaci mezi objemem (velikostí) reaktoru a prosazením media, ve kterém chemická reakce probíhá. Provedli jsme řadu systematických výpočtů výstupních koncentrací a reakčních rychlostí řešením soustavy modelových rovnic. Dosažené (vypočtené) konverze oxidu uhelnatého byly určeny z jeho koncentrací a z průtoků plynné fáze na vstupu a na výstupu z reaktoru jako praktická kritéria reaktorového výkonu. Některé z výsledků jsou prezentovány na obr. 8 a dokumentují, jak se rozsah oxidace v reaktoru mění s teplotou a se střední dobou prodlení plynu. Například křivky znázorněné na obr. 8 naznačují, že devadesátiprocentní konverze ($X = 0,90$) je možno dosáhnout při teplotě 815 °C a střední době prodlení plynu 2 s a/nebo při 950 °C a střední době prodlení plynu pouze 0,5 s za přítomnosti přebytečného kyslíku ($y_{\text{O}_2} = 0,059$) a dostatku vodní páry ($y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$). Prezentované výsledky zároveň indikují mimořádnou citlivost výkonu reaktoru na teplotu při vysokých prosazeních plynné fáze. Zatímco při $\bar{\tau}_g = 2$ s vzroste při zvýšení teploty z 800 °C na 1000 °C konverze o necelých 12 %, odpovídající nárůst konverze pro $\bar{\tau}_g = 0,5$ s činí více než 40 %.

Výsledky systematických výpočtů podle navrženého modelu poskytly vhodný základ pro vymezení pracovní oblasti (hranice) pro požadovaný stupeň oxidace (eliminace) oxidu uhelnatého v dohořivacích komorách. Jako cílová konverze byla zvolena hodnota $X = 0,95$. Namísto prezentace početných grafů jsme odvodili jednoduchý regresní vztah:

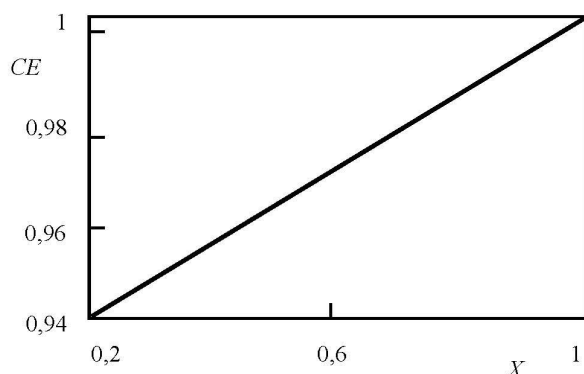
$$t = 401,6 + 558,4 / (\bar{\tau}_g)^{0,2} \quad (24)$$

pro $X = 0,95$.

Reziduální rozptyl plynoucí z této regresní rovnice naznačuje, že t může být určeno s přesností $\pm 0,8$ % pro 95% interval spolehlivosti v rozsahu dat. Ve své linearizované grafické formě je rov. (24) znázorněna čarou 1 na obr. 9. Reprezentuje vztah mezi teplotou ve °C (t) a střední dobou prodlení plynné fáze v s ($\bar{\tau}_g$), jejichž současná kombinace (aplikace) je potřebná pro dosažení 95% konverze oxidu uhelnatého ($X = 0,95$) za přítomnosti nadbytečného kyslíku ($y_{\text{O}_2} \sim 0,06$) a při hojném zastoupení vodní páry ($y_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,15$) v reakčním prostředí. Čára 2 na obr. 9 reprezentuje kombinaci teploty a střední doby prodlení plynu v reakčním prostoru pro prakticky úplnou oxidaci oxidu uhelnatého ($X = 0,9999$). Znázorňuje predikce modelu reakčního prostoru²² nad bublinovou (hustou) fluidní vrstvou obsahující jistý (velmi nízký) podíl tuhých částic periodicky vynášených nad vrstvu a opět se do ní vracení



Obr. 9. Relace mezi teplotou (t) a střední dobou prodlení plynu (τ_g) potřebnými pro dosažení požadované konverze oxidu uhelnatého v reaktoru; čára 1 – tato práce, ideálně míchaný reaktor, požadovaná konverze oxidu uhelnatého $X = 0,95$, rovnice (24); čára 2 – předcházející práce autorů²², reaktor s pístovým tokem plynu, požadovaná konverze oxidu uhelnatého $X = 0,9999$; složení vstupního plynu je uvedeno v legendě k obr. 6



Obr. 10. Vztah mezi spalovací účinností (CE) a konverzí oxidu uhelnatého na oxid uhličitý (X); molární zlomek oxidu uhličitýho $y_{CO_2}^{out} = 0,067 - 0,070$; molární zlomek oxidu uhelnatého $y_{CO}^{in} = 0,0053$

cích. Základní rozdíl mezi oběma srovnávanými modely spočívá v rozdílných zjednodušujících předpokladech o chování (toku) plynné fáze. Zatímco model prezentovaný v této práci předpokládá ideální míchání plynné fáze, model v práci předcházející²² je založen na představě pístového toku plynu v reakčním prostoru. Jak je evidentní, oba modely postihují limitní (krajní a zjednodušené) případy chování plynné fáze v průtočném reaktoru. Lze tedy předpokládat, že chování skutečného systému bude vymezeno těmi krajními zidealizovanými případy. Jinými slovy, výkon realistického dohořivacího reaktoru pro požadované

podmínky lze očekávat uvnitř oblasti ohraničené čarami 1 a 2 na obr. 9.

Výpočtové výsledky uvedené v této práci mají spíše ilustrativní charakter a nemůže být na ně nahlíženo jako na skutečný návrh. Nicméně, prezentované poznatky vycházejí z korektních inženýrských základů a přístupů. Vymezují specifické pracovní podmínky pro účinnou eliminaci zbytkového oxidu uhelnatého ze zředěných vlhkých spalin. Další aspekty dohořivacího reaktoru, jako je odchylka od ideálního toku plynu nebo výskyt nerovnoměrných teplotních polí v reakčním prostoru, musí být brány v úvahu v každé reálné situaci.

Jak je ilustrováno na obr. 10, spalovací účinnost (CE), definovaná vztahem (1), ztrácí na své informační hodnotě při nižších konverzích oxidu uhelnatého. Zatímco hodnota $CE = 0,98$ vyhlíží optimisticky, odpovídající hodnota konverze oxidu uhelnatého činí pouze $X = 0,73$. V celé práci je proto jako výkonnostní kritérium dohořivacího reaktoru používána konverze (X) definovaná rov. (12).

Závěr

Zjednodušený procesní model dohořivacího reaktoru popisuje s přijatelnou shodou výsledky experimentů na poloprovozním zařízení. Numerická řešení modelových rovnic, odvozených pro limitní případ ideálně míchaného reakčního prostoru, hodnověrně popisují vliv teploty a prosazení plynu na konverzi (oxidaci) zbytkového oxidu uhelnatého v oxidačním prostředí vlhkých spalných plynů. Jak experimentální poznatky, tak i modelové předpovědi indikují, že střední doby prodlení plynu 0,5–3 s a teploty 1050–850 °C představují adekvátní pracovní podmínky pro 95% eliminaci toxického oxidu uhelnatého i v principu nepříznivém režimu intenzivního axiálního promíchávání plynné fáze.

Seznam symbolů

A	efektivní kinetický parametr v rov. (10), $\text{mol K}^2 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
B	efektivní kinetický parametr v rov. (11), K
CE	spalovací účinnost procesu definovaná rov. (1)
C_i	konzentrace složky i v plynu
E	globální aktivační energie oxidační reakce, J mol^{-1}
$f(T)$	teplotní člen v rov. (10) pro globální rychlost oxidace definovaný rov. (11), K^{-2}
F	průřezová plocha reaktoru, cm^2
H	výška reakčního prostoru, cm
$\Delta H^0(T)$	standardní reakční teplo při teplotě T , kJ (mol CO)^{-1}
n_a^w	měrná spotřeba vlhkého vzduchu, $\text{mol (mol paliva)}^{-1}$
n_{out}^w	měrná produkce vlhkých spalin, $\text{mol (mol paliva)}^{-1}$
Δn^w	změna molového čísla vyvolaná oxidační reakcí

	$(I6)_2$, mol (mol paliva) ⁻¹
N	$= (\tau_g / \rho_g) r$, bezrozměrný reakční člen, rov. (4)
p	tlak, Pa
r	globální reakční rychlost oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý vyjádřená rov. (10) a (11), mol cm ⁻³ s ⁻¹
R	univerzální konstanta ideálního plynu; 8,31441, Pa m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹ , J mol ⁻¹ K ⁻¹
t	teplota dle Celsia, °C
T	termodynamická teplota, K
u^{out}	$= U^{\text{out}} / U^{\text{in}}$, relativní lineární rychlost plynu
U^{in}	lineární rychlost plynu na vstupu do reaktoru, cm s ⁻¹
U^{out}	lineární rychlost plynu na výstupu z reaktoru, cm s ⁻¹
y_i^{in}	molární zlomek složky i v plynu vstupujícím do reaktoru
y_i^{out}	molární zlomek složky i v plynu opouštějícím reaktor
α	stechiometrické (minimální, teoretické) množství kyslíku potřebné pro úplnou oxidaci definované rov. (17), mol O ₂ (mol paliva) ⁻¹
λ	součinitel stochiometrického přebytku vzduchu vyjádřený rov. (19)
ρ_g	$= p / (RT) = 0.012187 / T$, hustota plynné fáze při tlaku $p = 101,325$ kPa, mol cm ⁻³
$\bar{\tau}_g$	$= H / U^{\text{in}}$, parametr střední doby prodlení plynu v reaktoru, s
a	vzduch
f	palivo
g	plynná fáze
i	složka (CO, CO ₂ , O ₂ , H ₂ O, N ₂)
in	vstupní veličina
out	výstupní veličina
w	vlhká plynná fáze

Tato práce vznikla v rámci grantového projektu IAA 400720701 podporovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR. Autoři děkují recenzentovi za konstruktivní připomínky k rukopisu článku.

LITERATURA

- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 99 (1999).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 315 (1999).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Čermák Ji.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2392 (2002).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Chem. Pap. 57, 309 (2002).
- Hartman D. J., Dryer F. L., Schug K. P., Glassman I.: Combust. Sci. Technol. 25, 219 (1981).
- Sevon D. W., Cooper D. J.: Trans. Inst. Chem. Eng., Sekce B 68, 277 (1990).
- Sevon D. W., Cooper D. J.: Chem. Eng. Sci. 46, 2983 (1991).
- Svoboda K., Hartman M.: Fuel 70, 865 (1991).
- Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Ind. Eng. Chem. Res. 44, 3432 (2005).
- Pohořelý M., Svoboda K., Trnka O., Baxter D., Hartman M.: Chem. Pap. 59, 458 (2005).
- Lee K. C.: JAPCA 38, 1542 (1988).
- Howard J. B., Williams G. C., Fine D. H. ve sborníku: *Fourteenth Symposium (International) on Combustion*, str. 975, The Combustion Institute, Pittsburgh 1973.
- Westbrook C. K., Dryer F. L.: Combust. Sci. Technol. 27, 31 (1981).
- Westbrook C. K., Dryer F. L. ve sborníku: *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, str. 749, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981.
- Dennis J. S., Hayhurst A. N., Mackley I. G. ve sborníku: *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, str. 1205, The Combustion Institute, Pittsburgh 1982.
- Aggarwal S. K.: Combust. Flame 69, 291 (1987).
- Hayhurst A. N., Tucker R. F.: Combust. Flame 79, 175 (1990).
- Hayhurst A. N.: Combust. Flame 85, 155 (1991).
- Ribeiro L., Pinho C.: Trans. Inst. Chem. Eng., Sekce A 82 (A 12), 1597 (2004).
- Veselý V., Hartman M., Trnka O., Fetsch D.: Fuel 75, 12artman M., Trnka O., Fetsch 71 (1996).
- Hartman M., Trnka O., Pohořelý M.: Chem. Listy 101, 310 (2007).
- Hartman M., Trnka O., Pohořelý M., Svoboda K.: Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2672 (2010).
- Speight J. G.: *Lange's Handbook of Chemistry*, 16. vyd. McGraw-Hill, New York 2005.
- Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. vyd. Verlag Chemie, Weinheim 1995.

M. Hartman, O. Trnka, and V. Veselý (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Thermal Oxidation of Carbon Monoxide in Flue Gas**

An ideal mixed-flow model was developed for the high-temperature oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide in an afterburner chamber. The extent of the oxidation with flue gas containing oxygen and water vapor was investigated as a function of the relative throughput, gas density, and total reaction rate. Steady-state measurements of CO, O₂, CO₂, and water concentrations were conducted in a pilot-plant refractory afterburner fitted with a natural gas burner. The total burnout reaction is assumed to be first-order in carbon monoxide and of the orders 0.5 for oxygen and water vapor. The numerical solutions of the model equations outline the potentials and limitations of the performance of a well-mixed afterburner chamber (reactor) under realistic operating conditions.