

高等燃烧学

李法社 王 华 主编



科学出版社

高等燃烧学

主 编 李法社 王 华

副主编 张小辉 胡建杭 黄晓艳

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要讲述燃烧学基础理论和燃烧技术,重点介绍生物柴油与二甲醚的燃烧,生物质固型燃料基本特性、预处理、燃烧过程及与煤混合燃烧的特性,生活垃圾及医疗废弃物的焚烧理论及技术,熔融盐循环热载体无烟燃烧理论与技术,燃烧污染物的生成机理与控制技术和二氧化碳减排技术等内容,具有较强的知识性、系统性和技术性。结合每一章所介绍内容,在章节末尾都设计了思考题,有助于加强读者对概念的理解。

本书可作为高等院校工程热物理、热能工程、动力机械及工程和动力工程等专业研究生的基本教材,也可作为其他相关专业的燃烧学与环境污染控制方面的研究生专业教材,同时也适合从事能源动力等相关领域工作的技术人员和科研人员学习与参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等燃烧学/李法社,王华主编.—北京:科学出版社,2016.11

ISBN 978-7-03-050553-8

I. ①高… II. ①李… ②王… III. ①燃烧学-高等学校-教材
IV. ①O643.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第268022号

责任编辑:邓 静 张丽花 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京科印技术咨询服务公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年11月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年1月第二次印刷 印张:26 1/4

字数:670 000

定价:158.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315

前 言

火是人类最早发现和应用的自然现象之一，燃烧是一门十分古老的技术和科学。燃烧是物质剧烈氧化而发热发光的现象，涉及化学、热力学、传热传质学和流体力学等问题的复杂过程，是能源利用的一种主要形式。动力、冶金、建材、化工、交通等行业及人类日常生活均离不开能源，而能源供应的 80%是由燃烧产生的。因此，燃烧的作用非常重要。燃烧学是研究燃烧现象、实践和理论的科学，是研究着火、熄火、燃烧机理及生成排放机理的学科，也是一门正在迅速发展的一门学科。

随着能源需求不断增加，环境污染日益严重，开展燃料清洁燃烧高效利用技术、燃烧污染物形成机理的研究，探索通过改变燃烧工艺、精心控制燃烧过程是减少污染物排放的有效方法。这些需求极大地推动了燃烧科学的发展，促使了燃烧领域的新成果、新技术的出现。昆明理工大学在生活垃圾及医疗废弃物焚烧理论及技术、熔融盐循环热载体无烟燃烧理论及技术、生物柴油的燃烧、二甲醚的燃烧、二氧化碳减排技术等方面进行了大量的深入研究，取得了多项国内甚至国际上先进水平的研究成果。本书很多材料来源于国内外的科研成果与论文，是作者多年来在燃烧领域研究成果和日常教学心得的总结。通过对燃烧学基础知识和固体、气体、液体燃料的燃烧及新型燃料的燃烧的介绍，阐述燃烧污染物的生成及控制机理、新的燃烧技术、二氧化碳减排技术和燃烧领域的未来发展方向，为研究生和科研工作者了解和应用燃烧新理论和燃烧新技术提供必需的基本知识。

本书共 12 章，第 1 章主要介绍燃烧学基础知识，化学反应动力学与热力学基础知识。第 2、3、4 章分别介绍燃料的着火理论、火焰的传播与稳定、湍流燃烧理论及模型。第 5、6 章介绍液体燃料和气体燃料的燃烧，除了介绍经典燃烧理论外，引进了生物柴油与二甲醚燃烧的研究成果。第 7 章主要介绍煤的着火与燃烧理论及煤粉燃烧的原理与数学模型。第 8 章主要介绍生物质固型燃料基本性质、预处理、燃烧过程及与煤混合燃烧的特性。第 9 章介绍生活垃圾及医疗废弃物的焚烧理论及技术。第 10 章介绍熔融盐循环热载体无烟燃烧理论与技术。第 11 章介绍燃烧污染物的生成机理与控制技术。第 12 章介绍二氧化碳减排技术。

本书由王华统稿，李法社主编，张小辉、胡建杭、黄晓艳等共同编写。第 1 至 3 章、5 至 8 章及第 11 章由李法社编写，第 4、12 章由张小辉编写，第 9 章由胡建杭编写，第 10 章由黄晓艳编写。在编写过程中引用了昆明理工大学研究生的大量研究资料，参考了国内外同行发表的相关教材及论著，在此，向他们表示衷心的感谢。同时，特别感谢昆明理工大学施哲教授、郭森魁教授、申立忠教授、毕玉华教授、马文会教授、徐瑞东教授、沈颖刚教授等在百忙中审阅了本书，并提出了许多宝贵的修改意见。

本书在写作过程中参考了国内外有关教材和文献，限于作者水平和时间，本书尚有不足和疏漏之处，衷心希望读者给予批评指正。

编 者

2016 年 10 月

目 录

第 1 章 燃烧学基础	1
1.1 燃烧技术和燃烧科学的发展	1
1.1.1 燃烧技术的概述	1
1.1.2 燃烧科学的发展历程	1
1.1.3 燃烧技术的应用及研究方法	2
1.2 化学动力学基础	3
1.2.1 化学反应速率	3
1.2.2 化学反应的分类	3
1.2.3 浓度对化学反应速率的影响	4
1.2.4 温度对化学反应速率的影响	9
1.2.5 压力对化学反应速率的影响	12
1.2.6 链锁反应	14
1.3 化学热力学基础	19
1.3.1 反应热效应与燃烧热	19
1.3.2 化学恰当混合物与化学恰当比	21
1.3.3 自由能	21
1.3.4 热化学定律与绝热理论燃烧温度	23
思考题与习题	23
参考文献	24
第 2 章 燃料的着火理论	25
2.1 燃烧过程的热力爆燃理论	25
2.1.1 热力爆燃理论概述	26
2.1.2 爆燃感应期(着火延迟区)	32
2.1.3 弗朗克-卡门涅茨基失稳分析法	33
2.2 链锁爆燃理论	35
2.2.1 链锁爆燃条件	36
2.2.2 不同温度时分支链锁反应速度随时间的变化	38
2.2.3 链锁反应自燃感应期的确定	39
2.2.4 着火半岛现象	40
2.3 热力着火的自燃范围和感应周期	41
2.3.1 热力着火的自燃范围	41
2.3.2 各种参数对着火温度的影响	44
2.4 强迫着火理论	45
2.4.1 可燃混合气的强迫着火	45
2.4.2 实现强迫着火的条件	45

2.4.3	强迫着火的热理论	47
2.4.4	常用的强迫着火(点燃)方法	49
	思考题与习题	50
	参考文献	51
第3章	火焰的传播与稳定	52
3.1	火焰传播的基本方式	52
3.2	火焰正常传播理论	55
3.2.1	可燃气体的火焰正常传播	55
3.2.2	几种火焰传播的理论	58
3.3	火焰正常传播速度	66
3.3.1	影响火焰正常传播速度的主要因素	66
3.3.2	火焰传播界限	71
3.3.3	火焰正常传播速度的测量	72
3.4	火焰稳定的基本原理	76
3.4.1	火焰稳定的条件	76
3.4.2	火焰稳定的特征	79
3.4.3	火焰稳定的原理	80
3.5	火焰稳定的基本方法	83
3.5.1	小型点火火焰稳定火焰	83
3.5.2	利用反喷射流稳定火焰	83
3.5.3	采用旋转射流稳定火焰	84
3.5.4	利用燃烧室器壁凹槽稳定火焰	85
3.5.5	利用带孔圆筒稳定火焰	86
3.5.6	利用流线型物体稳定火焰	86
	思考题与习题	87
	参考文献	88
第4章	湍流燃烧理论及模型	89
4.1	湍流燃烧及其特点	89
4.2	湍流气流中火焰传播的表面燃烧模型	90
4.3	湍流气流中火焰传播的容积燃烧模型	93
4.3.1	湍流扩散	93
4.3.2	湍流容积燃烧模型计算	95
4.3.3	决定湍流燃烧火焰传播速度的实验结果	97
4.3.4	火焰自湍化理论	98
4.4	湍流燃烧的时均反应速率和混合分数	99
4.4.1	时均反应速率	99
4.4.2	简单化学反应系统	102
4.4.3	守恒量和混合分数	102
4.4.4	守恒量之间的线性关系	104
4.5	湍流扩散火焰的 $k-\varepsilon$ 模型	105

4.6	湍流预混火焰模型	110
4.6.1	旋涡破碎模型	111
4.6.2	拉-切-滑模型	114
4.7	概率密度函数的输运方程模型	117
4.8	斯波尔丁的 ESCIMO 湍流燃烧理论	118
4.8.1	概述	118
4.8.2	“经历”理论	120
4.8.3	“统计”理论	121
4.8.4	分析湍流射流扩散火焰的 ESCIMO 理论	122
	思考题与习题	128
	参考文献	128
第 5 章	液体燃料的燃烧	131
5.1	液体燃料的特性	131
5.1.1	石油的化学组成	132
5.1.2	石油的加工及其主要产品	134
5.1.3	燃料油的物理和化学性能	139
5.2	液体燃料的燃烧过程概述	141
5.2.1	液体燃料的燃烧方式	141
5.2.2	常见的喷雾燃烧系统	143
5.3	液体燃料的雾化	145
5.3.1	雾化的过程及机理	145
5.3.2	雾化方式和喷嘴	146
5.3.3	液体燃料雾化的性能	150
5.4	燃料液滴的蒸发	152
5.4.1	液滴蒸发时的斯蒂芬流	152
5.4.2	相对静止环境中液滴的蒸发	153
5.4.3	强迫气流中液滴蒸发的折算膜理论	156
5.4.4	液滴群的蒸发	158
5.4.5	液滴非稳态蒸发的数值计算	159
5.5	燃料液滴的扩散燃烧	159
5.5.1	相对静止环境中液滴的扩散燃烧	160
5.5.2	强迫对流环境中液滴的扩散燃烧	161
5.5.3	液滴扩散燃烧的实验与理论研究	163
5.5.4	液滴群的燃烧	165
5.6	喷雾燃烧的理论模型	166
5.6.1	雾滴燃烧模型	166
5.6.2	局部均相流模型	168
5.6.3	分离两相流模型	169
5.7	工业喷雾燃烧的技术基础	173
5.7.1	液体燃料喷雾燃烧的组织	174

5.7.2	喷雾燃烧的合理配风	174
5.7.3	重质油的燃烧技术	176
5.7.4	乳化燃料的燃烧技术	177
5.8	生物柴油的燃烧	178
5.8.1	生物柴油的性质	178
5.8.2	生物柴油的热解特性分析	180
5.8.3	生物柴油燃烧动力学分析	181
5.8.4	生物柴油的工业应用	184
5.8.5	生物柴油用作发动机燃料	185
5.8.6	生物柴油的其他用途	185
	思考题与习题	187
	参考文献	187
第6章	气体燃料的燃烧	189
6.1	气体燃料的基本性质	189
6.1.1	单一可燃气体的性质	189
6.1.2	混合气体燃料的种类和性质	190
6.2	预混气体的着火和灭火	192
6.2.1	基本概念和量纲分析	192
6.2.2	预混气体的着火	195
6.2.3	预混气体的灭火	196
6.3	层燃气体燃烧	198
6.3.1	层流预混火焰	198
6.3.2	层流火焰的传播基本方程及其近似解	198
6.3.3	一维层流火焰结构	199
6.3.4	一维层流预混火焰传播模型	201
6.3.5	层流扩散火焰	206
6.4	二甲醚的燃烧	206
6.4.1	二甲醚简介	206
6.4.2	二甲醚的生产工艺	207
6.4.3	二甲醚燃烧化学反应机理	208
6.4.4	二甲醚燃烧效率分析	209
6.4.5	二甲醚高效燃烧技术	212
6.4.6	二甲醚的主要燃料用途	213
	思考题与习题	214
	参考文献	215
第7章	煤的燃烧	217
7.1	煤的基本性质	217
7.1.1	煤的种类	217
7.1.2	煤的分析方法	218
7.1.3	煤的特性	223

7.2 煤的着火	226
7.2.1 煤的着火机制	226
7.2.2 单颗粒煤的着火	226
7.2.3 煤粉颗粒群的着火	231
7.2.4 煤粉气流的着火	233
7.3 煤的热解及挥发分的燃烧	234
7.3.1 煤的热解反应过程	234
7.3.2 热解产物组成	237
7.3.3 热解模型	241
7.3.4 挥发分的燃烧	244
7.4 煤燃烧的物理化学过程	246
7.4.1 煤焦反应的控制区及煤燃烧的速率	246
7.4.2 碳的形态与结构	248
7.4.3 焦炭燃烧过程中的吸附	249
7.4.4 焦炭燃烧过程中的扩散	253
7.4.5 先生成一氧化碳还是直接生成二氧化碳	254
7.5 煤焦的燃烧	256
7.5.1 表面反应机理	256
7.5.2 煤焦燃烧过程中外部传质的作用	258
7.5.3 煤焦燃烧的影响因素	261
7.6 煤粉燃烧原理与模型	263
7.6.1 燃烧过程模化研究概述	263
7.6.2 单颗煤粒燃烧模型	266
7.6.3 煤燃烧过程中流动、气相反应过程及其模型	268
7.7 煤粉燃烧数学模型的数值求解方法	272
7.7.1 离散化方法	273
7.7.2 差分方程的建立方法	277
7.7.3 交错网格系统	279
7.7.4 煤粉火焰求解流程	281
思考题与习题	282
参考文献	283
第8章 生物质固型燃料的燃烧	284
8.1 生物质固型燃料的基本性质	284
8.1.1 概述	284
8.1.2 生物质燃料基本特性	285
8.1.3 生物质固型燃料特有的性质	288
8.2 生物质固型燃料的预处理	290
8.2.1 生物质固型燃料加工原理	290
8.2.2 生物质固型燃料加工工艺	291

8.3	生物质固型燃料燃烧过程	292
8.3.1	原生物质燃烧特性	292
8.3.2	生物质固型燃料燃烧特性	293
8.3.3	生物质固型燃料燃烧机理	293
8.3.4	生物质固型燃料燃烧速度的表征	295
8.3.5	生物质固型燃料燃烧模拟	295
8.4	煤与生物质的混合燃烧	296
8.4.1	生物质与煤混合燃烧的分类	296
8.4.2	生物质与煤混合热重特性分析	297
8.4.3	生物质与煤混合燃烧燃尽特性	299
8.5	生物质燃烧灰分的形成及利用	300
8.5.1	灰分的形成	300
8.5.2	灰分的利用	301
8.6	生物质燃烧对环境的影响	303
8.6.1	生物质燃烧产生的污染物种类及其影响因素	304
8.6.2	生物质与煤的混燃排放特性	306
8.6.3	实现清洁燃烧的措施	307
	思考题与习题	308
	参考文献	308
第9章	生活垃圾及医疗废弃物的焚烧	310
9.1	生活垃圾与医疗废弃物的组成	310
9.1.1	生活垃圾的组成	310
9.1.2	医疗废弃物的组成	311
9.2	生活垃圾/医疗废弃物的热转化过程基本原理	312
9.2.1	干燥过程	312
9.2.2	热分解过程	313
9.2.3	燃烧过程	314
9.3	生活垃圾直接气化熔融焚烧的基本原理	314
9.3.1	熔融焚烧技术	314
9.3.2	生活垃圾直接气化熔融焚烧过程	318
9.3.3	生活垃圾直接气化熔融焚烧过程的影响因素	320
9.3.4	灰渣熔融过程的影响因素	322
9.3.5	生活垃圾直接气化熔融焚烧过程的物质平衡	323
9.3.6	生活垃圾直接气化熔融焚烧过程的能量平衡	324
9.3.7	绝热火焰温度和临界热值	325
9.3.8	几种典型直接气化熔融焚烧工艺	326
9.4	医疗废物的无害化焚烧原理	333
	思考题与习题	337
	参考文献	337

第 10 章 熔融盐循环热载体无烟燃烧	338
10.1 循环氧载体无烟燃烧的热力学分析及燃烧体系选择	338
10.1.1 氧载体的选择	338
10.1.2 热力学分析	338
10.1.3 熔融盐体系的选择	348
10.1.4 燃料的选择	349
10.2 循环热载体的制备方法与性能分析	349
10.2.1 氧载体的组成	349
10.2.2 氧载体的制备方法	350
10.2.3 氧载体性能表征	350
10.3 熔融盐中的无烟燃烧	358
10.3.1 概述	358
10.3.2 熔融盐中的无烟燃烧反应过程影响因素	359
10.4 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程应用设想及能量分析	364
10.4.1 熔融盐循环热载体无烟燃烧技术的工程化应用设想	365
10.4.2 熔融盐循环热载体无烟燃烧系统的能平衡分析	369
思考题与习题	371
参考文献	371
第 11 章 燃烧污染物的生成及控制	372
11.1 燃烧污染物的种类及危害	372
11.2 燃烧生成的硫氧化物及控制	373
11.2.1 硫的存在形态	373
11.2.2 防治 SO ₂ 污染及烟气脱硫技术分类	374
11.3 燃烧生成的氮的氧化物及其控制	378
11.3.1 燃烧过程中氮氧化物的生成	378
11.3.2 低 NO _x 燃烧技术	378
11.3.3 烟气中氮氧化物的控制	379
11.4 燃烧生成的微粒及其控制	384
11.4.1 大气中微粒	384
11.4.2 燃烧颗粒物的控制	386
11.5 燃烧生成的多环芳烃与二噁英的控制	387
11.5.1 多环芳烃类物质及其危害	387
11.5.2 燃烧过程中多环芳烃类有机毒物的生成	388
11.5.3 多环芳烃类有机物的生成抑制及其控制	389
11.5.4 二噁英的生成及危害	390
思考题与习题	394
参考文献	394
第 12 章 二氧化碳减排技术	396
12.1 温室气体的基本性质	396
12.2 二氧化碳减排现状	397

12.3 二氧化碳减排措施与技术	398
12.3.1 基于源头控制的“无碳技术”	398
12.3.2 基于过程控制的“减碳技术”	398
12.3.3 基于末端控制的“去碳技术”	399
12.4 二氧化碳减排的评价	401
12.5 二氧化碳资源化利用技术	402
12.5.1 生物转化	402
12.5.2 电化学还原	402
12.5.3 光催化还原	403
12.5.4 催化氢化	403
12.6 低碳技术对二氧化碳减排的作用	404
思考题与习题	404
参考文献	405

第1章 燃烧学基础

1.1 燃烧技术和燃烧科学的发展

1.1.1 燃烧技术的概述

燃烧现象在我们的生活中无处不在，燃烧技术是现代化学发展的主线，随着现代工业的发展，人类越来越重视能源的利用，通过燃料的燃烧将化学能转换为热能，使得燃烧成为能源利用的主要方式，然而燃烧也是大气环境污染的主要来源之一，所以更好地了解燃烧技术是掌握各种研究的前提与基础。

燃烧是燃料和氧化剂两种组分在空间激烈地发生放热化学反应的过程，是一种强烈发光放热的化学过程。燃烧过程是一个复杂的物理、化学的综合过程，它包括燃料和氧化剂的流动、传质、传热等过程。燃烧学是研究燃料和燃烧过程中混合、扩散、预热、着火以及燃烧、燃尽等反应机理的学科。在燃烧理论的指导下合理地组织燃烧过程的技术称为燃烧技术。

1.1.2 燃烧科学的发展历程

考古学家发现，人类开始使用和利用火最早在140万~150万年以前，火的使用是人类出现的标志之一。在我国早有燧人氏钻木取火、庄子“木与木相摩则燃”、宋代发明的火药和火箭等，都表明了人类对火早已有研究和应用。而在欧洲产业革命中蒸汽机和内燃机的出现标志燃烧技术的一次重大发展。

19世纪中叶，工业革命的成功促使了化学工业的蓬勃发展。分子学说的建立，使得人们开始使用热化学及热力学的方法来研究燃烧现象，相继发现了燃烧热、绝热燃烧温度、燃烧产物平衡等燃烧特性。20世纪初期，苏联化学家谢苗诺夫和美国科学家刘易斯等发现燃烧具有分支链锁反应的特点。20世纪20年代，苏联科学家泽利多维奇，弗朗克-卡门涅茨基及美国的刘易斯等又进一步发现燃烧过程是化学动力学与传热、传质等物理因素的相互作用的过程，并建立了着火和火焰传播理论。20世纪中叶，在对预混火焰、扩散火焰、层流火焰及湍流火焰，还有液滴及碳颗粒的燃烧进行深入研究之后，科学家才发现主导燃烧过程的不仅有化学动力学，流体动力学也是重要的影响因素之一。至此，燃烧理论初步完成。

20世纪50~60年代，航天航空技术的发展使得燃烧学的研究扩展到喷气发动机、火箭等问题中，美国力学家冯卡门与中国的钱学森提出了使用连续介质力学方法来研究燃烧问题。另外，许多科学家运用黏性流体力学和边界层理论对层流燃烧、湍流燃烧、着火、灭火、火焰稳定和燃烧振荡等问题进行了定量分析，最终发展成为“反应流体力学”。

20世纪后期，英国科学家斯堡尔汀等用计算流体力学方法来研究燃烧问题，将燃烧学、反应流体力学、计算流体力学和燃烧室工程设计有效地结合起来，开辟了研究燃烧理论及其应用的新途径。之后，激光技术和气体分析技术开始应用于直接测量燃烧过程中气体和

颗粒的温度、速度、组分浓度等参数，而这些测量结果加深了人们对燃烧现象的认识。随后，燃烧学开始与湍流理论、多相流体力学、辐射传热学和复杂反应的化学动力学等学科交叉渗透，将燃烧理论发展到了更高的阶段。

燃烧学是一门内容丰富而实用性很强的学科。过去，生产水平低下，对燃烧设备的技术要求不高，发热强度比较低，故根据已经掌握的经验与规律也能设计制造出各种燃烧装置与设备。但现在，特别是喷气火箭技术高速发展的今天，要求制造发热强度高、运行范围广的燃烧装置，并趋向在高温、高压、高速下进行燃烧。因此，单靠过去的经验和有限的试验是无法达到这个目的的。这时发现对燃烧基本过程缺乏认识和理解，会阻碍新的设计与规划的进行。这就迫使对燃烧过程从根本上进行深入的研究，以求在设计与试验中有正确的理论指导。在对燃烧过程展开大量基本研究的同时，才逐渐形成了一门崭新的学科。

1.1.3 燃烧技术的应用及研究方法

燃烧技术现已广泛地应用于各个领域：能源动力、建材化工、环境工程、航天航空以及火灾防治等。目前，各种新型燃烧技术都有不同程度的进步，如高强度燃烧、低品位燃料燃烧、水煤浆燃烧、流化床燃烧、催化燃烧、脉动燃烧、渗流燃烧、纯氧燃烧等，而燃烧污染物控制、火灾成因与控制等技术也越来越受到人们的重视。

燃烧科学目前正在从一门传统的经验科学变成为一门系统的、具有综合理论体系的学科，包括：化学热力学、化学动力学、流体力学、传热传质学、物理学、数学等重要学科。从燃烧科学应用的领域看，其重点在于研究燃料和氧化剂进行激烈化学反应的发热、发光的物理化学过程及其机理。从燃烧理论方面研究燃烧主要研究燃烧反应的热力学或者动力学机理，燃料的着火、熄灭，火焰传播和稳定，预混(扩散)火焰的层流、湍流，催化燃烧，液滴燃烧，碳粒燃烧，煤的热解和燃烧，燃烧产物的形成机理等。从燃烧技术方面研究燃烧则主要是应用燃烧理论所研究的成果来解决实际工程中所遇到的问题，如燃烧方法的改进、新的燃烧方法的建立、燃烧过程的组织、提高燃料利用率、拓宽燃烧利用范围和改善燃烧产物的组成，实现对燃烧过程的控制以及控制燃烧过程中污染物的形成与排放等。

燃烧科学发展最重要的形式是理论的更替，而理论的更替正是科学实践的结果，也就是研究方法的更替。从燃烧学发展的简史可以看出，仅有实验的力量并不能决定理论的正确与否，例如，燃素说的基础也是实验，但得到的却是错误的理论，燃烧理论的建立需要实验研究和理论总结的结合。

由于燃烧过程的复杂性，到目前为止，燃烧科学的研究，仍然以实验研究为主，但理论和数学模型的方法正显得越来越重要。在流体力学、反应动力学和其他物理化学方程的基础上，提出化学流体力学的全套方程组。目前的数学尚无力论证这组方程的通解和解的存在性，这与通常人们在一般条件下通过把体现燃烧理论的那些基本方程的解与实验研究对比的方法来检验和发展理论的过程不相一致，致使燃烧学长期停留在实验、总结的阶段。

近年来由于计算机的迅猛发展，提供了一种在一般条件下用数值方法求解上述方程组的可能性，可以求出各种理论数学模型的解，通过把该解与相应的实验研究结果进行对比、检验，然后发展和优化理论模型，从而深入认识现有燃烧过程，预示新的燃烧现象，进一步揭示燃烧规律。燃烧理论与错综复杂的燃烧现象有机地联系起来，使燃烧学科上升到系统理论的高度。

1.2 化学动力学基础

燃烧过程是剧烈发热的化学反应过程，同时伴随着各种物理过程。因而，在燃烧过程中包括化学反应的放热过程、物质间相互运动及其引起的传热和传质过程、能量的相互转化等一系列物理化学过程。研究上述各个过程的物理化学本质，是学习燃烧理论的基本任务。

1.2.1 化学反应速率

研究化学反应对于日常生活、工业生产及科学研究等具有重要的意义。然而，不同的化学反应进行的快慢不一样，因此引入了化学反应速率的概念。化学反应速率是用来衡量化学反应进行快慢程度的，指在单位时间内反应物浓度或生成物浓度变化的量，单位常用 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 或 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$ 。值得注意的是，当外界条件不发生变化时，反应速率也会随时间变化而变化。

对于简单反应：



如图1.1所示，此化学反应中，反应过程向正方向进行，所以反应物的浓度随反应时间降低，生成物的浓度随反应时间增加。用微分形式来表示反应速率 v ：

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = +\frac{dC_H}{d\tau} = +\frac{dC_G}{d\tau} \quad (1-1)$$

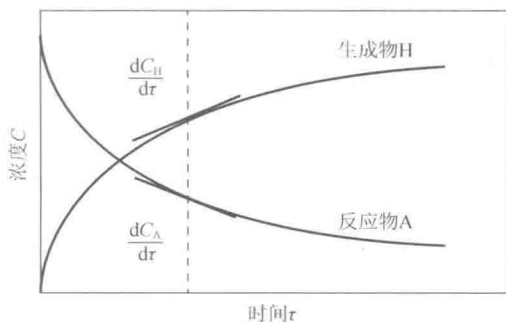


图 1.1 浓度随时间的变化

式中， C 为反应物或生成物的浓度， kmol/m^3 ；由于反应朝正方向进行，“-”表示反应物的浓度随时间下降，“+”则表示生成物的浓度随时间上升。

对于化学反应的一般形式：



式中， a 、 b 、 h 、 g 分别为反应物 A、B 和生成物 H、G 的计量系数。值得注意的是，反应速率 v 一般使用便于测量的物质浓度变化表示。

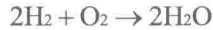
1.2.2 化学反应的分类

化学反应机理是指反应所历经的具体途径，是对一个反应过程的详细描述。反应机理涉及化学反应过程中原子的运动状态与路线、电子的移动方向及电子云密度、化学键的种

类与改变、空间结构的一些性质等，从根本上阐述各反应过程。按照化学反应机理的不同，可将化学反应分为简单反应和复杂反应。

1. 简单反应

简单反应又称为基元反应，即最简单的化学反应步骤，指反应物粒子(原子、离子、分子、自由基等)在碰撞中相互作用直接转变为新产物的反应，是一个或多个化学物种直接作用，一步(单一过渡态)转化为反应产物的过程。如：



微观上看所有化学反应过程都是经过一个或多个简单的反应步骤(即基元反应)才转化为产物分子的。基元反应为组成化学反应的基本单元。通常反应机理便是研究反应是由哪些基元反应组成的。

2. 复杂反应

实际的化学反应并不都是一步完成的基元反应，大多数的化学反应是经过若干步才完成的。复杂反应是由若干个基元反应组成的化学反应，反应历程较复杂、反应物分子需经几步反应才能转化为生成物。复杂反应常见的类型有可逆反应、平行反应、连续反应以及链锁反应。

1) 可逆反应

在同一条件下，既能向正反应方向进行，同时又能向逆反应方向进行的反应，叫作可逆反应。当正向反应(正反应，向右的反应)的速率与逆向反应(逆反应)的速率相等时，可逆反应达到化学平衡。

2) 平行反应

平行反应(又称竞争反应)指的是同一反应物可以同时进行几种不同的反应，生成不同的产物。主要是在有机化学反应中常见，如酶反应等。

3) 连续反应

连续反应又称串联反应，是指反应矿物和生成矿物的化学成分可发生连续变化的一种变质反应。最典型的连续反应就是放射性衰变。

4) 链锁反应

链锁反应是指反应的产物或副产物又可作为其他反应的原料，从而使反应反复发生。在化学中，链锁反应通常指光、热、辐射或引发剂作用下，反应中交替产生活性中间体(如自由原子或自由基)，从而使得反应一直进行下去。它是由基元反应组合成的更加复杂的复合反应。

1.2.3 浓度对化学反应速率的影响

不同的化学反应，其化学反应速率不同。这表明，化学反应过程中反应物质的性质是决定化学反应速率的重要因素。除了物质本身的性质是影响化学反应速率的内在因素外，改变外部条件也会对化学反应速率有一定的影响，其中浓度是常见的影响因素之一。

1. 质量作用定律

挪威化学家古德贝格(Guldberg)和瓦格(Waage)根据化学反应的速率与参加反应的活性质量(指分压强或浓度或摩尔分数)成正比的关系于1867年提出：化学反应速率与反应物的有效质量成正比，这就是初期的质量作用定律，其中有效质量是指浓度。通过实验确认，

在一定的温度和压力条件下，反应速率是反应物浓度的函数。对于简单反应或复杂反应中任意一基元步骤：



可表示为 $v = f(C)$ 的形式：

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (1-3)$$

式中， C_A 为反应物 A 的浓度， kmol/m^3 ； C_B 为反应物 B 的浓度， kmol/m^3 ； k 为反应速率常数，各反应物都为单位浓度时的反应速率。与系统的温度、反应物的物理化学性质有关，而与反应物的浓度无关。

式(1-3)称为反应速率方程，将其积分可得反应的动力学方程：

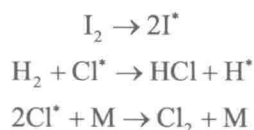
$$C = f(\tau) \quad (1-4)$$

式(1-4)表明了物质的浓度与反应时间的函数关系。

近代实验证明，质量作用定律只适用于基元反应，该定律严格地表述为：基元反应的反应速率与各反应物的浓度以其化学计量系数为指数幂的乘积成正比。

根据分子运动理论，化学反应过程中，反应物分子间的碰撞是反应发生的先决条件，基元反应的反应速率和单位时间、单位体积内反应物分子的碰撞次数成正比，而碰撞次数与单位体积内的反应物分子数目也就是反应物浓度有关，反应物浓度越高，反应物分子之间碰撞概率越大，反应速度也就越快。

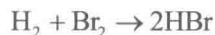
对于简单反应，例如：



速率方程为

$$\begin{aligned} v &= kC_{I_2} \\ v &= kC_{H_2} C_{Cl^*} \\ v &= kC_{Cl^*}^2 \end{aligned}$$

对复杂反应来说，由于反应历程比较复杂，所以动力学方程式也比较复杂。一般来说，对于给定的复杂反应，仅仅知道它的化学反应式并不能预言速度方程的表达式，必须通过实验来决定。因此质量作用定律不适用，如：



利用质量作用定律，其速率方程为

$$v = kC_{H_2} C_{Br_2}$$

通过实验验证结果应为

$$v = \frac{kC_{H_2} C_{Br_2}^{0.5}}{1 + k' \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$$

因此，质量作用定律仅适用于基元反应。如果一个化学反应在通常条件下所得到的反应速率方程与按质量作用定律写出的速率方程形式相同并不能说明该反应一定是简单反应，但反应速率方程与按质量作用定律写出的速率方程形式不同，则一般可以说该反应是