

面向“十三五”高等教育规划教材

# 燃烧学

Combustion

汪健生 李君 刘雪玲 编

 北京理工大学出版社  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

面向“十三五”高等教育规划教材

# 燃 烧 学

汪健生 李 君 刘雪玲 编

 **北京理工大学出版社**  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

---

图书在版编目 (CIP) 数据

燃烧学 / 汪健生, 李君, 刘雪玲编. —北京: 北京理工大学出版社, 2017.6  
ISBN 978-7-5682-4285-1

I. ①燃… II. ①汪… ②李… ③刘… III. ①燃烧学 IV. ①O643.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 161079 号

---

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 /

开 本 / 787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张 / 13

字 数 / 307 千字

版 次 / 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

定 价 / 48.00 元

责任编辑 / 封 雪

文案编辑 / 封 雪

责任校对 / 孟祥敬

责任印制 / 王美丽

---

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

# 前言

燃烧学是工程热物理及其相关学科的一门重要专业基础课程,其相关理论也被广泛应用于航空航天、动力工程、机械工程、化学工程等众多工程领域中。本书较为全面系统地介绍了燃烧现象所涉及的基本概念、基本理论以及最新的研究进展。内容选取上,参考了国内外优秀教材的精华,同时适当增加了燃烧学的新近研究与应用成果。由于燃烧学涉及热力学、传热学、流体力学、化学动力学等理论基础,数学处理相对复杂,为使读者能比较深入理解燃烧学的基本理论,掌握其基本处理方法,本书在内容叙述中,力求避免过多讨论相对烦琐的数学推导及演绎,而将重点集中于燃烧过程的物理机理的讲述与讨论。本书力求简明扼要,目的是为不同专业方向的读者提供燃烧学的基本知识,使其能正确运用于理论研究和工程实际。此外,本书还介绍了燃烧学的最新研究动态,以便读者能了解燃烧学的相关研究进展。为加深对本书内容的理解与掌握,每章均备有少量习题。

全书共分9章,分别介绍了燃烧热力学、化学反应动力学、预混气体着火理论、预混燃烧、扩散燃烧、固体燃料的燃烧、液体燃料的燃烧、燃烧污染物的生成和控制、燃烧学研究前沿简介。其中第2、4、5章由汪健生负责编写,第7、8、9章由李君负责编写,第1、3、6章由刘雪玲负责编写。本书在编写过程中,得到了中低温热能高效利用教育部重点实验室(天津大学)的大力支持,也得到了北京理工大学出版社的鼎力相助,对此编者表示诚挚的感谢。

本书可作为工程热物理及其相关专业的本科生或研究生教材,也可供从事燃烧研究与应用的工程技术人员参考。

由于编者水平有限,书中可能存在不足之处,恳请读者予以指正。

编者  
2016年9月

# 目 录

## CONTENTS

第 1 章 燃烧热力学	001
1.1 热力学基本概念	001
1.1.1 强度量和广延量	001
1.1.2 理想气体状态方程	001
1.1.3 状态的热方程——内能和焓	001
1.1.4 理想气体混合物	002
1.1.5 化学当量比	003
1.1.6 绝对焓和生成焓	004
1.2 热力学第一定律及其在燃烧系统中的应用	005
1.2.1 燃烧焓和热值	005
1.2.2 绝热燃烧温度	007
1.3 热力学第二定律及其在燃烧系统中的应用	010
1.3.1 热力学第二定律及平衡条件	010
1.3.2 化学平衡	011
习题	013
参考文献	013
第 2 章 化学反应动力学	015
2.1 总反应与基元反应	015
2.2 质量作用定律、反应级数和反应分子数	016
2.3 基元反应速率	017
2.3.1 分子反应与碰撞理论	017
2.3.2 基元反应类型	021
2.4 多步反应机理的反应速率	022
2.5 净生成率	023
2.6 反应速率常数与平衡常数	024
2.7 动力学近似	025
2.7.1 准稳态近似	025
2.7.2 单分子反应机理	029

2.7.3 链式反应和链式分支反应 .....	030
2.7.4 化学特征时间尺度 .....	031
2.7.5 局部平衡近似 .....	033
习题 .....	034
参考文献 .....	035
<b>第 3 章 预混气体着火理论 .....</b>	<b>036</b>
3.1 热着火机理 .....	036
3.1.1 闭口系统着火机理 .....	036
3.1.2 开口系统着火机理 .....	038
3.1.3 着火界限 .....	042
3.2 链式反应着火机理 .....	043
3.2.1 链式反应着火临界条件 .....	043
3.2.2 链式反应着火界限 .....	044
3.3 热力点火模型 .....	045
3.3.1 局部热力点火 .....	045
3.3.2 热射流(火焰)点火 .....	047
习题 .....	048
参考文献 .....	048
<b>第 4 章 预混燃烧 .....</b>	<b>049</b>
4.1 层流预混燃烧 .....	049
4.2 层流火焰模型 .....	051
4.2.1 基本假设 .....	051
4.2.2 控制方程 .....	051
4.2.3 求解过程 .....	053
4.3 层流火焰特性及其影响因素 .....	056
4.3.1 火焰速度 .....	056
4.3.2 火焰层厚度 .....	057
4.3.3 压力对火焰传播速度的影响 .....	058
4.3.4 化学当量比对火焰传播速度的影响 .....	059
4.3.5 燃料类型对火焰传播速度的影响 .....	059
4.4 湍流预混燃烧 .....	059
4.5 湍流火焰速度 .....	060
4.6 湍流预混火焰结构特征 .....	060
4.7 湍流火焰模式 .....	060
4.7.1 湍流预混火焰模式判据 .....	060
4.7.2 丹姆克尔数 .....	061
4.7.3 皱褶层流火焰模式 .....	062

4.7.4 分布反应模式	063
4.7.5 旋涡小火焰模式	064
4.8 湍流预混火焰的稳定性	065
习题	066
参考文献	066
<b>第5章 扩散燃烧</b>	<b>068</b>
5.1 层流扩散	068
5.1.1 层流扩散火焰结构	068
5.1.2 控制方程及求解	070
5.1.3 射流火焰特性	073
5.2 几种常用火焰燃烧器火焰特性	075
5.3 碳烟特性	078
5.4 湍流扩散火焰	078
5.4.1 控制方程	079
5.4.2 湍流扩散火焰长度	080
5.4.3 火焰的抬升与吹熄	082
习题	083
参考文献	084
<b>第6章 固体燃料的燃烧</b>	<b>085</b>
6.1 非均相反应	085
6.2 碳的燃烧	086
6.2.1 碳的燃烧反应过程	086
6.2.2 单膜模型	087
6.2.3 双膜模型	093
6.2.4 碳粒燃烧时间	098
6.3 煤的燃烧	099
6.3.1 煤燃烧的特点	099
6.3.2 煤燃烧的方式	100
习题	101
参考文献	102
<b>第7章 液体燃料的燃烧</b>	<b>103</b>
7.1 概述	103
7.2 单个液滴的蒸发	103
7.2.1 基本假设	104
7.2.2 气相部分	104
7.2.3 液滴寿命	106

7.3 单个液滴的燃烧	107
7.3.1 假设	108
7.3.2 问题的表述	109
7.3.3 质量守恒	109
7.3.4 组分守恒	109
7.3.5 能量守恒	111
7.3.6 总结和求解	114
7.3.7 燃烧速率常数和液滴寿命	115
7.3.8 扩展到对流条件	116
习题	117
参考文献	117
<b>第 8 章 燃烧污染物的生成和控制</b>	<b>119</b>
8.1 概述	119
8.2 排放的量化描述	121
8.2.1 排放因子	121
8.2.2 折算浓度	121
8.3 氮氧化物的生成机理及控制措施	123
8.3.1 氮氧化物的生成机理	125
8.3.2 影响煤粉炉内氮氧化物生成的因素	128
8.3.3 氮氧化物的生成控制措施	130
8.4 CO <sub>2</sub> 的捕集、封存和利用简介	132
8.4.1 CO <sub>2</sub> 的捕集和封存	133
8.4.2 CO <sub>2</sub> 的利用	135
习题	138
参考文献	138
<b>第 9 章 燃烧学研究前沿简介</b>	<b>140</b>
9.1 富氧燃烧	140
9.1.1 富氧燃烧技术的理论基础	140
9.1.2 中国富氧燃烧技术发展历程	142
9.2 化学链燃烧	144
9.2.1 化学链燃烧的技术原理	144
9.2.2 化学链燃烧技术的研究现状	145
9.2.3 化学链燃烧技术的进一步应用	149
9.3 微小尺度燃烧	150
9.3.1 微小尺度燃烧的应用	151
9.3.2 微小尺度燃烧面临的挑战	153
9.3.3 微小尺度燃烧的稳燃方法	154



参考文献	157
附录	159
表 A.1 一氧化碳 (CO), $M_r = 28.010 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= -110 541 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	159
表 A.2 二氧化碳 (CO <sub>2</sub> ), $M_r = 44.011 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= -393 546 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	160
表 A.3 氢 (H <sub>2</sub> ), $M_r = 2.016 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓=0	162
表 A.4 氢原子 (H), $M_r = 1.008 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 217 977 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	164
表 A.5 氢氧基 (OH), $M_r = 17.00 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 38 985 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	166
表 A.6 水 (H <sub>2</sub> O), $M_r = 18.016 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= -241 845 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$ , 蒸发焓=44 010 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	167
表 A.7 氮 (N <sub>2</sub> ), $M_r = 28.013 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓=0	169
表 A.8 氮原子 (N), $M_r = 14.007 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 472 629 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	171
表 A.9 一氧化氮 (NO), $M_r = 30.006 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 90 297 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	172
表 A.10 二氧化氮 (NO <sub>2</sub> ), $M_r = 46.006 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 33 098 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	174
表 A.11 氧气 (O <sub>2</sub> ), $M_r = 31.999 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓=0	176
表 A.12 氧原子 (O), $M_r = 16.000 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ , 298 K 时的生成焓= 249 197 kJ $\cdot$ kmol $^{-1}$	177
表 A.13 C-H-O-N 系统的热力学性质拟合曲线系数	179
表 B.1 碳氢燃料某些性质: (298.15 K 和 1 atm)	180
表 B.2 燃料在 298.15 K, 1 atm, 元素的焓为零参考状态下比定压热容和 焓的曲线拟合系数	182
表 B.3 燃料蒸气的导热系数、黏性系数及比定压热容的曲线拟合系数	183
表 C.1 1 atm 下空气的常用性质	185
表 C.2 1 atm 下氮气和氧气的常用性质	186
表 E.1 各物质的生成焓 $h_f^\ominus$ , 101.3 kPa, 298.15 K	187
表 E.2 空气中某些可燃物的最低着火温度值	189
表 E.3 1 atm, 室温, 可燃性气体与空气混合气的着火界限值	189
表 E.4 可燃性气体与空气混合的层流火焰传播速度最大值及相应的 浓度值 (1 atm, 室温)	190
表 E.5 初温 25 °C, 初压 1 atm 下 C-J 爆震特征值	191
表 E.6 某些可燃性气体的爆炸界限 (与空气混合)	191
表 E.7 若干燃料在空气中的物理和燃烧性质	192

# 第 1 章

## 燃烧热力学

### 1.1 热力学基本概念

#### 1.1.1 强度量和广延量

根据参数的数值是否与物质的数量有关，参数可分为强度量和广延量。参数数值与物质的数量无关的量称为强度量，如温度、压力、密度等。强度量有两类：第一类强度量明显地不依赖物质的量，其大小可以表示整个体积的状态，如温度  $T$  和压力  $p$ ；第二类是比广延量，以单位质量（或者物质的量）的值来表示，一般用小写的符号表示，例如比体积  $v$  ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )、比内能  $u$  ( $\text{J}/\text{kg}$ )、比焓  $h$  ( $\text{J}/\text{kg}$ ) 等。强度量不具有加和性，与强度相对应的是广延量。广延量的数值与物质的数量（质量或物质的量）有关，例如物质的体积、内能、焓等。广延量常用大写字母表示，例如体积  $V$  ( $\text{m}^3$ )、内能  $U$  ( $\text{J}$ )、焓  $H$  ( $\text{J}$ ) 等。

#### 1.1.2 理想气体状态方程

状态方程给出了物质的压力、温度和体积之间的关系。理想气体即忽略了分子间的作用力和分子体积的气体。理想气体状态方程可写成如下形式：

$$pV = nR_u T \quad (1.1)$$

$$pV = mRT \quad (1.2)$$

$$pv = RT \quad (1.3)$$

或

$$p = \rho RT \quad (1.4)$$

式中： $R_u$  为通用气体常数，其值为  $8\,314.3 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ； $R$  为气体常数，与气体的种类有关，其值可由通用气体常数和气体的摩尔质量  $M$  得到，即

$$R = R_u / M \quad (1.5)$$

#### 1.1.3 状态的热方程——内能和焓

物质的内能（或焓）与压力和温度的关系称为状态的热方程，即

$$u = u(T, v) \quad (1.6)$$

$$h = h(T, p) \quad (1.7)$$

对式 (1.6) 和式 (1.7) 全微分, 可得到

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT - \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (1.8)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT - \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.9)$$

已知式 (1.8) 和式 (1.9) 中

$$c_v \equiv \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.10)$$

$$c_p \equiv \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.11)$$

理想气体的定容过程  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$ , 理想气体的定压过程  $\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = 0$ 。因此, 对式 (1.8) 和式 (1.9) 积分可得到理想气体状态的热方程

$$u(T) - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_v dT \quad (1.12)$$

$$h(T) - h_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT \quad (1.13)$$

### 1.1.4 理想气体混合物

混合物常常有多种组分组成, 通常用组分的摩尔分数和组分的质量分数表示。其组分的摩尔分数和质量分数分别表示为

$$\chi_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots} = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (1.14)$$

$$Y_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_i + \cdots} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (1.15)$$

所有组分的摩尔 (质量) 分数的总和是 1, 即

$$\sum \chi_i = 1 \quad (1.16a)$$

$$\sum Y_i = 1 \quad (1.16b)$$

摩尔分数和质量分数之间的换算关系为

$$(1.17a)$$

$$\chi_i = \frac{Y_i M_{\text{mix}}}{M_i} \quad (1.17b)$$

式中:  $M_{\text{mix}}$ ,  $M_i$  分别为混合物和组分  $i$  的摩尔质量。

分压力  $p_i$  指组分  $i$  和混合物具有相同的温度时, 当组分  $i$  单独占有混合物体积时的压力。对于理想气体, 混合物的压力等于混合物中所有组分的分压之和, 即

$$p = \sum p_i \quad (1.18)$$

组分  $i$  的分压可由组分的摩尔分数和混合物的压力表示:

$$p_i = \chi_i p \quad (1.19)$$

对于理想气体混合物, 以单位质量 (或物质的量) 为基准的混合物的强度参数可以由各物质的强度参数的质量分数 (或摩尔分数) 加权计算得到。例如混合物比焓可以表示为

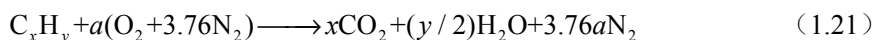
$$h_{\text{mix}} = \sum Y_i h_i \quad (1.20a)$$

$$\bar{h}_{\text{mix}} = \sum \chi_i \bar{h}_i \quad (1.20b)$$

同样可以得到混合物的比内能。

### 1.1.5 化学当量比

在燃烧计算中, 通常认为空气只由氧气 ( $\text{O}_2$ ) 和氮气 ( $\text{N}_2$ ) 组成, 其中  $\text{O}_2$  的体积分数为 21%,  $\text{N}_2$  的体积分数为 79%。燃烧过程中每消耗 1 mol  $\text{O}_2$  就带入 3.76 mol  $\text{N}_2$ , 但  $\text{N}_2$  在燃烧过程中不参加反应。以碳氢燃料  $\text{C}_x\text{H}_y$  在空气中燃烧为例, 假设燃料完全燃烧, 化学反应式可写成



当燃料与空气按化学反应方程式中的比例进行完全燃烧时, 该反应称为化学当量反应。在化学当量反应中, 空气与燃料的质量比称为化学当量的空气燃料比 (也称为化学当量的空燃比), 其数值等于 1 kg 燃料完全燃烧时所需要的空气质量, 即

$$(A/F)_{\text{st}} = \left( \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}} \right)_{\text{st}} = \frac{4.76a M_{r,a}}{1 M_{r,f}} \quad (1.22)$$

式中:  $M_{r,a}$ ,  $M_{r,f}$  分别为空气和燃料的摩尔质量。

当量比  $\Phi$  为化学当量的空燃比与实际燃烧反应的空燃比的比值, 其计算式为

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{st}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{st}}} \quad (1.23)$$

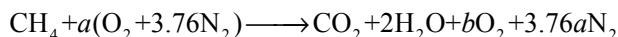
当量比  $\Phi$  是决定燃料系统性能最重要的参数之一。对于富燃料混合物,  $\Phi > 1$ ; 对于贫燃料混合物,  $\Phi < 1$ ; 对于化学当量下的混合物,  $\Phi = 1$ 。

当量比与过量空气系数  $\alpha$  互为倒数, 即

$$\alpha = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air,st}}} = \frac{(A/F)_{\text{st}}}{(A/F)} = \frac{1}{\Phi} \quad (1.24)$$

**例 1.1** 已知某工业锅炉的燃料为天然气 (成分为  $\text{CH}_4$ ), 烟气成分分析结果显示其湿烟气中  $\text{O}_2$  的摩尔分数为 5%, 试确定该锅炉工作时的空燃比 ( $A/F$ )、当量比  $\Phi$  和过量空气系数  $\alpha$ 。

**解:** 假设天然气在锅炉中完全燃烧, 且反应产物没有发生离解反应, 其化学反应式为



由氧原子守恒得

$$2a = 2 + 2 + 2b$$

$$b = a - 2$$

根据  $O_2$  的摩尔分数

$$\chi_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N_{\text{mix}}} = \frac{b}{1 + 2 + b + 3.76a} = \frac{a - 2}{1 + 4.76a} = 0.05$$

得

$$a = 2.69$$

燃料的空燃比为

$$(A/F) = \frac{N_a M_{r,a}}{N_f M_{r,f}}$$

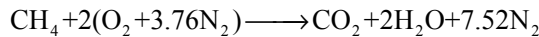
由

$$\frac{N_a}{N_f} = \frac{4.76a}{1}$$

得

$$(A/F) = \frac{N_a M_{r,a}}{N_f M_{r,f}} = \frac{4.76a M_{r,a}}{1 M_{r,f}} = 4.76 \times 2.69 \times \frac{28.85}{16.04} = 23.03$$

化学当量下  $CH_4$  的反应式



化学当量的空燃比为

$$(A/F)_{\text{st}} = \frac{4.76 \times 2 \times 28.85}{16.04} = 17.1$$

由  $\Phi$  的定义可得

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{st}}}{(A/F)} = \frac{17.1}{23.03} = 0.74$$

过量空气系数  $\alpha$  为

$$\alpha = \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{0.74} = 1.35$$

在该题的计算中，烟气中考虑了水蒸气，在实际分析烟气成分时，为了避免水蒸气在分析仪中发生凝结现象，通常将水蒸气去除，称为干烟气成分分析。

### 1.1.6 绝对焓和生成焓

绝对焓为生成焓与显焓之和。所谓生成焓，是指与化学键（或无化学键）相关的能量；显焓与物质的温度有关。因此，物质  $i$  的摩尔焓为

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{\text{ref}}) + \Delta \bar{h}_{s,i}^0(T_{\text{ref}}) \quad (1.25)$$

式中： $\bar{h}_i(T)$  为温度  $T$  下的绝对焓； $\bar{h}_{f,i}^0(T_{\text{ref}})$  为参考温度  $T_{\text{ref}}$  下的生成焓； $\Delta \bar{h}_{s,i}^0(T_{\text{ref}})$  为从参考温度  $T_{\text{ref}}$  到温度  $T$  的显焓变化；式中上标符号“-”表示摩尔比焓。

参考状态指温度为  $T_{\text{ref}} = 298.15 \text{ K}$ ，压力为  $p_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$  (101 325 Pa)。在参考状态下，自然界单质的生成焓为零。化合物的生成焓等于由单质化合生成该化合物时的热效应的负数。各种物质的标准生成焓可以从化学热力学或物理化学手册中查到。

**例 1.2** 已知某燃气由  $CO$ 、 $CO_2$  和  $N_2$  组成，其中  $CO$  的摩尔分数为 10%， $CO_2$  的摩尔分数为 20%，若混合气体的温度为 1 200 K，压力为 1 atm。试确定：（1）混合物质量比焓和摩

尔比焓；(2) 三种组分各自的质量分数。

解：(1) 由  $\sum \chi_i = 1$  得

$$\chi_{N_2} = 1 - \chi_{CO_2} - \chi_{CO} = 1 - 0.10 - 0.20 = 0.70$$

混合物焓为

$$\begin{aligned} \bar{h}_{\text{mix}} = \sum \chi_i \bar{h}_i = & \chi_{CO} \left\{ \bar{h}_{f,CO}^0 + [\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^0]_{CO} \right\} + \\ & \chi_{CO_2} \left\{ \bar{h}_{f,CO_2}^0 + [\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^0]_{CO_2} \right\} + \chi_{N_2} \left\{ \bar{h}_{f,N_2}^0 + [\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^0]_{N_2} \right\} \end{aligned}$$

通过查附录 C-H-O-N 气体的热力学性质表并代入，得到

$$\begin{aligned} \bar{h}_{\text{mix}} = & 0.10 \times (-110\,541 + 28\,440) + 0.20 \times (-393\,546 + 44\,488) + \\ & 0.70 \times (0 + 28\,118) \\ = & -58\,339.1 \text{ (kJ/kmol)} \end{aligned}$$

混合物的相对分子质量为

$$\begin{aligned} M_{r,\text{mix}} = & \sum \chi_i M_{r,i} \\ = & 0.10 \times 28.01 + 0.20 \times 44.01 + 0.70 \times 28.013 = 31.212 \text{ (kJ/kmol)} \end{aligned}$$

混合物质量比焓为

$$h_{\text{mix}} = \frac{\bar{h}_{\text{mix}}}{M_{r,\text{mix}}} = \frac{-58\,339.1}{31.212} = 1\,869.12 \text{ (kJ/kg)}$$

(2) 各组分的质量分数分别为

$$\omega_{CO} = 0.10 \times \frac{28.01}{31.212} = 0.0897$$

$$\omega_{CO_2} = 0.20 \times \frac{44.01}{31.212} = 0.2820$$

$$\omega_{N_2} = 0.70 \times \frac{28.013}{31.212} = 0.6282$$

## 1.2 热力学第一定律及其在燃烧系统中的应用

### 1.2.1 燃烧焓和热值

如果参与燃烧的反应物和燃烧产物已知，燃烧过程所释放（或吸收）的热量可根据热力学第一定律计算得到。例如，在参考状态（298.15 K，1 atm）下，满足化学当量比的燃料和空气的混合物进入反应器，假设燃料在反应器内完全燃烧。为了保证燃烧产物与反应物的温度相等，在反应器外侧采用冷却措施，对反应器进行冷却，刚好将反应产生的热量全部带走。根据热力学第一定律，从反应器带走的热量为燃烧反应前后燃烧产物和反应物的焓差，即

$$Q_{\text{cv}} = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}} \quad (1.26)$$

这部分热量定义为反应物的总反应焓，表示为

$$\Delta H_R \equiv H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}} \quad (1.27)$$

单位质量的燃料与化学当量比下空气的混合物的燃烧焓（或反应焓）定义为

$$\Delta h_R \equiv q_{\text{cv}} = h_{\text{prod}} - h_{\text{reac}} \quad (1.28)$$

假定 1 mol 的 CH<sub>4</sub> 与化学当量的空气混合物在标准参考状态（比如 1 atm，25 °C）进入稳定流动的反应器，且完全燃烧，生成物（CO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O，N<sub>2</sub>）以标准参考状态离开该反应器。其反应方程式为



当反应为等压过程时，其反应焓为

$$\Delta H_{R,298\text{K}} = \bar{h}_{f,\text{CO}_2}^0 + \bar{h}_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - \bar{h}_{f,\text{CH}_4}^0$$

N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 没有贡献。从附录 C-H-O-N 气体的热力学性质表可查得 CO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 的标准生成焓值，代入上式，可得

$$\begin{aligned} \Delta h_{R,298\text{K}} &= (-393\,546) + 2 \times (-241\,845) - (-74\,831) \\ &= -802\,405 \text{ (kJ/mol)}_{(\text{CH}_4)} \end{aligned}$$

以每千克燃料为基础的反应焓为

$$\Delta h_{R,\text{fuel}} = \frac{\Delta h_R}{M_{r,f}} = \frac{-802\,405}{16.043} = -50\,016 \text{ (kJ/kg)}_{(\text{CH}_4)}$$

以每千克反应燃料和空气的混合物为基础时，其反应焓为

$$\Delta h_{R,\text{mix}} = \Delta h_{R,\text{fuel}} \frac{m_f}{m_{\text{mix}}}$$

式中：

$$\frac{m_f}{m_{\text{mix}}} = \frac{m_f}{m_a + m_f} = \frac{1}{(A/F) + 1}$$

已知甲烷的空燃比为 17.11，于是有

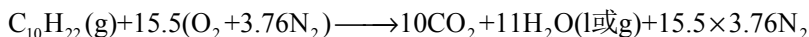
$$\Delta h_{R,\text{mix}} = \frac{-50\,016}{17.11 + 1} = -2\,761.8 \text{ (kJ/kg)}$$

对于放热反应，反应热是负值，吸热反应的反应热为正值。反应热与燃烧产物的相态有关，例如，气态水的生成热为 -241.56 kJ/mol，而液态水的生成热为 -285.54 kJ/mol，两者差值为参考温度下水的汽化热。

燃料热值（ $\Delta h_c$ ）的定义为：1 kg 燃料在标准状态下与化学当量的空气完全燃烧所放出的热量，在数值上与反应焓相等，但符号相反。对于有可凝结产物的燃料有两种热值：产物为凝聚相时为高热值（HHV），产物为气态时为低热值（LHV）。

**例 1.3** 已知正癸烷（C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>）的相对分子质量为 142.284：（1）试确定每千克正癸烷和每摩尔正癸烷在 298 K 的高热值和低热值。（2）如果正癸烷在 298 K 的蒸发潜热为 359 kJ/kg，试确定液态正癸烷的高热值和低热值。

**解：**（1）正癸烷（C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>）的总反应方程式为



无论高热值还是低热值，都有

$$\Delta H_c = -\Delta H_R = H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}}$$

由于计算的参考温度为 298 K，所有组分的显焓都为零，并且 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 在 298 K 时的生成焓也为零。

$$\text{由} \quad H_{\text{reac}} = \sum_{\text{reac}} N_i \bar{h}_i \quad H_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod}} N_i \bar{h}_i$$

$$\text{得} \quad \Delta H_{c, \text{H}_2\text{O}(l)} (\text{HHV}) = 1 \times \bar{h}_{f, \text{C}_{10}\text{H}_{22}}^0 - (10 \bar{h}_{f, \text{CO}_2}^0 + 11 \bar{h}_{f, \text{H}_2\text{O}}^0)$$

从附录水蒸气的热力学性质表可查得气态水的生成焓和蒸发潜热，可得液态水的生成焓为

$$\bar{h}_{f, \text{H}_2\text{O}(l)}^0 = \bar{h}_{f, \text{H}_2\text{O}(g)}^0 - h_{f, g} = -241\,847 - 44\,010 = -285\,857 \text{ (kJ/mol)}$$

利用此值以及附录热力学性质表和燃料特性给出的生成焓，可得

$$\begin{aligned} \Delta H_{c, \text{H}_2\text{O}(l)} &= 1 \times (-249\,659) - [10 \times (-393\,546) + 11 \times (-285\,857)] \\ &= 6\,830\,096 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

$$\text{及} \quad \Delta \bar{h}_c = \frac{\Delta H_{c, \text{H}_2\text{O}(l)}}{N_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}}} = 6\,830\,096 \text{ kJ/kmol} = 6\,830\,096 \text{ kJ/kmol}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

$$\Delta h_c = \frac{\Delta \bar{h}_c}{M_{w\text{C}_{10}\text{H}_{22}}} = \frac{6\,830\,096}{142.284} = 48\,003 \text{ (kJ/kg)}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

对于低热值，将  $\bar{h}_{f, \text{H}_2\text{O}(g)}^0$  代替  $\bar{h}_{f, \text{H}_2\text{O}(l)}^0$  即可，因此有

$$\Delta \bar{h}_c = 6\,345\,986 \text{ (kJ/kmol)}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

$$\Delta h_c = 44\,601 \text{ (kJ/kg)}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

(2) 对于液态的正癸烷 (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) 有

$$H_{\text{reac}} = 1 \times (\bar{h}_{f, \text{C}_{10}\text{H}_{22}(g)}^0 - \bar{h}_{f, g})$$

即

$$\Delta h_c (\text{液态燃料}) = \Delta h_c (\text{气态燃料}) - \bar{h}_{f, g} (\text{蒸发潜热})$$

所以

$$\Delta h_c (\text{HHV}) = 48\,003 - 359 = 47\,644 \text{ (kJ/kg)}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

$$\Delta h_c (\text{LHV}) = 44\,601 - 359 = 44\,242 \text{ (kJ/kg)}_{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})}$$

## 1.2.2 绝热燃烧温度

燃烧火焰温度是燃烧过程的一个重要参数。例如在锅炉热计算中，需要利用炉膛内火焰温度计算各受热面的吸热量。对给定反应混合物及初始温度，若知道燃烧产物的组分，产物的温度可根据热力学第一定律计算得出。当空燃比和燃料温度一定时，绝热过程燃烧所能达到的温度称为绝热燃烧（火焰）温度 ( $T_{\text{ad}}$ )。对定容燃烧和定压燃烧两种情况，其绝热燃烧温度分别称为定压绝热燃烧温度和定容绝热燃烧温度。

对于定压燃烧过程，第一定律可表示为



燃烧产物的绝对焓=反应物在初态时的绝对焓

$$\text{即} \quad H_{\text{prod}}(T_2) = H_{\text{reac}}(T_1) \quad (1.29)$$

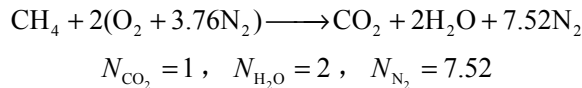
式中:  $T_1, T_2$  分别为反应物和生成物的温度, 其中

$$H_{\text{reac}} = \sum_{\text{reac}} N_i \bar{h}_i \quad H_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod}} N_i \bar{h}_i$$

$h_i(T)$  为显焓和化学焓之和。当反应物的组分及温度一定时, 可计算出  $H_{\text{reac}}$  及  $H_{\text{prod}}$ , 然后根据燃烧产物的组分, 则可求出燃烧产物的温度  $T_2$ 。一般产物的组分指的是化学平衡时的组分, 它与产物温度有关。所以求解能量方程是一个反复迭代的过程。

**例 1.4** 在参考状态下的甲烷和空气以化学计量比混合, 然后进行绝热等压燃烧, 假设完全燃烧, 即燃烧产物中只有  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ 。计算产物焓时, 比定压热容取为常数。请确定甲烷的绝热燃烧温度。

**解:** 甲烷的反应方程式为



假设  $T_{\text{ad}}$  为 2 100 K, 产物的焓可用 1 200 K ( $\approx 0.5(T_f + T_{\text{ad}})$ ) 来估算, 各组分的物性参数如表 1.1 所示。

表 1.1 物性参数

组分	标准生成焓 (298 K) $\bar{h}_{f,s}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1})$	比热容 (1 200 K) $c_{p,i} / [\text{kJ} \cdot (\text{kmol} \cdot \text{K})^{-1}]$
CH <sub>4</sub>	-74 831	
CO <sub>2</sub>	-393 546	56.21
H <sub>2</sub> O	-241 845	43.87
N <sub>2</sub>	0	33.71
O <sub>2</sub>	0	

根据热力学第一定律有

$$H_{\text{reac}} = \sum_{\text{reac}} N_i \bar{h}_i = H_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod}} N_i \bar{h}_i$$

$$H_{\text{reac}} = 1 \times (-74 831) + 2 \times 0 + 7.52 \times 0 = -74 831 \text{ (kJ)}$$

$$H_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod}} N_i [\bar{h}_{f,i}^\ominus + \bar{c}_{p,i} (T_{\text{ad}} - 298)]$$

$$= 1 \times [-393 546 + 56.21(T_{\text{ad}} - 298)] +$$

$$2 \times [-241 845 + 43.87(T_{\text{ad}} - 298)] +$$

$$7.52 \times [0 + 33.71 \times (T_{\text{ad}} - 298)]$$

由  $H_{\text{reac}} = H_{\text{prod}}$ , 可得  $T_{\text{ad}} = 2 318 \text{ (K)}$ 。

以上结果与用组分平衡计算得到的值 ( $T_{\text{ad}} = 2 226 \text{ K}$ ) 相比较发现: 上述简化的方法使计