

燃烧导论

〔美〕A. M. Kanury 著

庄逢辰 等译

陈启智 校

书
的一些
一些则

型的燃
用与科

的予备知
平衡。由于
它也不会影

该课程讲授时间
合气体的热力学，
液体和 气体射流
的一些题目。

中国人民解放军国防科学技术大学
大的是为了使燃烧的范围
更广泛些。我期望这

A. M. Kanury

Introduction to Combustion Phenomena
(for Fire, Incineration, Pollution, and Energy Applications)

Combustion Science and Technology Book Series-Vol. 2

燃 烧 导 论

(用于防火, 焚烧, 污染和能量应用)

《燃烧科学与技术丛书》第二卷

[美] A. M. Kanury 著

庄逢辰 张松寿 周继珠

钟良生 杨本濂 王祥海

陈启智

译

校



燃
烧
与
科
学

知
道
于
全
影

中国人民解放军国防科学技术大

泛些。我期望这

内 容 简 介

本书为美国 Princeton 大学 Irvin Glassman 教授主编的《燃烧科学与技术》丛书第二卷。作者 A.M. Kanury 曾长期在美国 Minnesota 大学和 Notre Dame 大学的空间和机械工程系从事燃烧课程的讲授工作，本书即为作者根据多年的讲稿补充修订成的。书中比较系统和详细地介绍了各种燃烧过程的基本物理和化学过程，着重阐述了火焰中的物理和化学本质以及它们之间的相互作用。全书共分八章。第一章为绪论，第二章和第三章分别讨论燃烧化学和燃烧物理学。第四章讨论化学过程起控制作用的燃烧现象。第五～七章讨论流动和混合等物理过程起控制作用的燃烧现象。第八章讨论预混火焰。书末的附录有对理解燃烧理论所必须掌握的有关热力学知识以及用到的输运性质表，还有给学生做的习题。本书对燃烧的理论与实践，化学与物理，工程应用与科学研究都给予了相应的重视，是当前国外有关燃烧学课程的一本好教材，可以作为国内工程热物理，各类发动机，工业炉等专业的燃烧学教科书，亦可供从事燃烧理论，防火，焚烧，燃烧污染和燃料能量应用研究方面工作的工程技术人员参考。

参加本书翻译工作的同志有：序言、第一章、第八章——张松寿，第二章、第三章——周继珠，第四章、第五章——庄逢辰，第六章，附录 E——钟良生，第七章——杨本濂，附录 A、B、C、D——王祥海。全部译文由庄逢辰同志进行初校，并经陈启智同志最后仔细地全面校阅。对已发现的原文中失误之处，也均在译校中予以了改正。

序 言

编写本书是考虑到，目前在大学里需要这样一本书作为教科书，以便向学习自然科学的学生们介绍燃烧的知识，同时在科研单位也需要这样一本书作为参考书，以便向那些研究破坏性火灾、焚烧以及从常规燃料中有效而又无害地获取能量的科学家们提供一个有关燃烧的宽广而系统的基础。

作为一本教科书，本书起源于六十年代后期当我在 Minnesota 大学讲授高年级大学生的燃烧课程的时候。针对来自机械工程、航空工程和化学工程不同系科的学生，燃烧课程的一个任务就是向学生介绍燃烧科学是怎样由一些相互之间有复杂影响的学科所组成的，这些学科是热力学、化学动力学、化学过程原理、流体力学、传热和传质以及在某种程度上还有数学。尽管在这些组成的纯学科方面和燃烧方面都有许多典型的论文可供利用，但我曾发现要指定某一本书作为我的课程的教科书却是相当困难的。我不愿意从某一本书中摘取一章而从另一本书中又摘取另一章，怕的是在文风、重要内容、概念、符号和处理问题的水平方面弄得支离破碎。

另外，为挑选一本现成的讲燃烧的书，我曾考虑过一些多少有关而又不同的问题。如果你去查找一下，你就立刻会发现，大多数论述燃烧的书籍是为一个专家作为参考书来编写的，而不是为学生用而写的教科书。此外，在这些书中，有些只专门讨论燃烧的实验问题，而另一些则专门论述燃烧的理论问题；有些强调燃烧的化学方面，而另一些则着重燃烧的物理特点；有些描述了燃烧设备的机械“螺栓、螺帽”方面，而另一些则介绍了燃烧的科学研究。

这手稿的第一次版本就是从这些思想演变来的。它的明确目标是阐明不同类型的燃烧现象的工作过程，而在阐述过程中又要使理论与实验、化学与物理以及工程应用与科学研究得到平衡。

为了不转移对本书主题的注意力，但又要在本书前后一致的结构中使必要的预备知识可供利用，在本书前三个附录中提供了热力学、热化学与反应混合气体的平衡。由于我确信爆轰（爆震）燃烧是燃烧的一个高度专门化方面的问题，而且不论述它也不会影响本书的完整性，所以在本书中对爆轰燃烧的讨论范围有意识地加以限制。

在 Minnesota 大学讲授的燃烧课程包括了本书中所提的许多内容。该课程讲授时间为 30 小时，共有十个专题，每一专题大约三小时。这十个专题为：混合气体的热力学，热化学和燃烧体系的平衡，燃烧的化学和物理学，着火/熄火，固体、液体和气体射流的燃烧以及预混火焰。请注意在附录 E 中还提供了在教学中所需用的一些题目。

我修改了讲义笔记并最后定稿成目前这一形式的修订本，其目的是为了使燃烧的范围比仅只多半是动力和推进装置的科研与研制方面专家所关心的更要广泛些。我期望这

些打算确实可使本书能成为在各个与燃烧有关的研究方面工作的科学家和工程师的一本有价值的参考书。让我对这一期望作些详细的说明。

虽然燃烧是最古老的科学学科之一，但它的最大进展却仅发生在最近的廿年内，这主要是由于航空和航天推进所促使的结果。人们用燃烧征服了空间之后，近来他们又已把科学兴趣转向到这样一些地球上的问题上来了。比如 (a) 预防和减少危害性的火灾，这仅在美国每年就要毁灭掉 12000 人以上的生命并使成千上万的人留下了终身的肉体和精神创伤；(b) 减少有害的污染物，这些污染物虽然是缓慢地但确实在毁灭着那个依赖燃烧而成长起来的文明；(c) 设计出有效和安全的焚烧炉去处理废物；(d) 提高我们正在衰减着的化学能源的燃烧效率；和 (e) 改革在此之前被认为是不经济的从能源获取能量的方法。常常是这些问题解决了一个就可能提供解决另一问题的方法。

正是在最近的岁月里，特别在能量和火灾问题的领域内，对这些问题的兴趣、关注和活动几乎增长了若干个数量级。科学家们从不同的，有时是很遥远的有关领域汇聚到这两个领域中来是太注重现象了，以致技术的进展曲折而缓慢。显然这是由于缺乏对各种燃烧过程的基本物理和化学本质方面的详尽的和系统的基础知识。即使一个科学家对其专业的贡献在能力上特别优异，然而对燃烧显著地缺乏全面的观点会阻碍他的视线。因此，关于燃烧现象的易懂而系统的介绍就显然是需要的了。

对于正在展翅高飞的学生和正在开阔眼界的研究者来说，我希望本书这样的论题安排是合理的和能使人感到兴趣的。各种燃烧现象可以区分成三种不同的但概念上有关的类型——一类是其中混合和流动的物理过程起着支配作用；一类是其中化学动力学和机理起着支配作用，而另一类则是其中物理和化学过程都起着或多或少同样重要的作用。当熟悉附录前三部分中的热力学概念后，读者就可以钻研本书的正文了。第二章和第三章分别讨论燃烧化学和燃烧物理学。第四章讨论化学过程起主要作用的燃烧现象，而第五~七章则讨论流动和混合等物理过程起主要作用的那些燃烧现象。最后，第八章讨论予混火焰，在这种火焰中化学和物理过程都需要仔细的考虑。

Palo Alto

Anjaneya Murty Kanury

目 录

序 言

第一章 绪论

- 1.1 本书的范围 (1)
- 1.2 本章的范围 (1)
- 1.3 燃烧设备 (2)
- 1.4 若干有危害的火灾问题 (2)
- 1.5 燃烧引起的污染问题 (3)

第二章 燃烧化学

- 2.1 影响反应速率的因素 (7)
- 2.2 反应的分子型和级数 (7)
- 2.3 简单等温反应的速率方程的积分 (9)
- 2.4 可逆反应 (11)
- 2.5 链锁反应 (12)
- 2.6 爆炸——分支链锁反应 (15)
- 2.7 压力对反应速率的影响 (17)
- 2.8 温度对简单反应速率的影响 (18)
- 2.9 反应速率的碰撞理论 (21)
- 2.10 结束语 (29)

第三章 燃烧物理

- 3.1 分子迁移的基本定律 (31)
- 3.2 稀释气体的运动理论 (34)
- 3.3 边界层的概念 (39)
- 3.4 通过边界层的传热 (41)
- 3.5 自由对流中的传热 (43)
- 3.6 关于传质问题的说明 (48)
- 3.7 湍 流 (48)
- 3.8 具有不可忽略界面速度的传热与传质 (50)
- 3.9 守恒方程 (51)
- 3.10 结 论 (56)

第四章 动力学控制的燃烧现象

- 4.1 燃烧现象的分类 (58)

4.2 燃烧反应的进程	(61)
4.3 着火	(64)
4.4 自燃延滞期	(65)
4.5 Semenov 自燃理论	(67)
4.6 应用 Semenov 理论预测着火范围	(70)
4.7 自燃: Frank—Kamenetski 稳态分析	(74)
4.8 有关自燃的四点说明	(79)
4.9 强迫着火	(80)
4.10 着火范围: (或可燃极限)	(90)
4.11 自动催化着火	(96)
4.12 化学链锁着火和爆炸	(97)
4.13 Longwell 的充分搅拌的反应器 (空间加热速率)	(98)
4.14 结 论	(100)

第五章 液体燃料燃烧中的扩散火焰

5.1 有关固体和液体燃料的初步注解	(105)
5.2 闪点和燃 (或着火) 点温度	(106)
5.3 本章概要	(107)
5.4 液体的雾化	(108)
5.5 有燃烧或无燃烧时蒸发的表面状况	(110)
5.6 无燃烧时液滴的简单稳态蒸发	(112)
5.7 液滴蒸发时间	(121)
5.8 有燃烧的蒸发	(123)
5.9 液滴燃烧时间	(131)
5.10 喷雾燃烧	(132)
5.11 例 题	(134)
5.12 结束语	(141)

第六章 固体的燃烧

6.1 热分解的固体	(145)
6.2 碳球燃烧的描述	(147)
6.3 碳燃烧的扩散理论	(150)
6.4 CO 在气相中燃烧时碳的燃烧	(156)
6.5 粉煤的燃烧	(157)
6.6 结束语	(158)

第七章 气体燃料射流的燃烧

7.1 平面的、自由的、无燃烧的射流	(160)
7.2 射流动量、焓和组分含量的不变性: 方程的偏积分	(163)
7.3 层流平面自由惰性射流的解	(165)
7.4 湍流平面自由惰性射流	(169)

7.5	圆柱形自由惰性射流	(170)
7.6	流入静止空气中的燃料自由射流的燃烧	(175)
7.7	实验的火焰高度的讨论	(182)
7.8	一些综述	(184)
7.9	受限制的火焰	(188)
7.10	纵向受限制射流火焰	(189)
7.11	燃烧室中液滴蒸发和射流混合的相对重要性	(195)
7.12	结束语	(196)
第八章 预混气体火焰		
8.1	本章内容	(200)
8.2	爆轰与爆燃	(201)
8.3	爆燃的一些基本特性	(204)
8.4	有关实验的一些说明	(209)
8.5	实验结果	(211)
8.6	火焰传播理论	(220)
8.7	湍流预混火焰的传播	(223)
8.8	火焰的稳定	(226)
8.9	声学不稳定性	(232)
8.10	结束语	(232)
附 言		(236)
附录 A 气体的热力学综述		(241)
A.1	状态方程 (气体定律)	(242)
A.2	热力学第一定律	(243)
A.3	热力学第二定律	(245)
A.4	无反应的气体混合物的热力学	(250)
A.5	结束语	(254)
附录 B 热化学 (用于化学反应系统的热力学第一定律)		(256)
B.1	化合物的生成焓	(256)
B.2	反应焓	(258)
B.3	燃烧焓	(260)
B.4	根据键能计算反应焓	(261)
B.5	热化学定律	(263)
B.6	物理状态对反应焓的影响	(265)
B.7	反应热随温度的变化关系	(265)
B.8	结束语	(268)
附录 C 平衡 (热力学第二定律应用于化学反应系统)		(270)
C.1	最小平衡能概念	(270)
C.2	自由能	(271)

C.3	化学平衡	(272)
C.4	质量作用定律	(273)
C.5	自由能和化学平衡	(273)
C.6	平衡常数和标准反应自由能	(274)
C.7	根据浓度和分压确定的平衡常数之间的关系	(279)
C.8	温度和压力对平衡常数的影响	(281)
C.9	绝热火焰温度	(282)
C.10	气体的离解	(286)
C.11	结束语	(287)
附录 D	输运性质表	(289)
附录 E	习 题	(296)

第一章 绪 论

1.1 本书的范围

从那不知年代的时期起,火焰和燃烧就在人们的生活中起了非常密切的作用。现在围绕着人或类人动物当时发现火的情景可以创作出不少的故事来。照射在大地上的温暖而明亮的阳光、岩浆的兇猛流动、恐怖的森林火灾,或者、同样地,“萤火虫”的发光,可能正是这些诱发了人们关于火这个问题的最初的思想。

人类的文明是在为得到有用的热量而燃烧燃料中孕育成长的。烧煤和燃油的发电厂所产生的动力仍然在我们的社会中起着主要的作用,看来我们还应该学习有效地产生这些动力的方法。燃气和燃油设备将继续在很多家庭中用作取暖和烹调。高温冶金是我们工业发展的骨干。内燃机是组成我们经济的主要部分。现代的喷气发动机使我们这个世界相距遥远的地方变得更近了。最后,星际航行用的火箭也研制出来了。

然而,燃烧还有许多有害的影响。就连那个由燃烧孕育成长起来的文明亦受到它的威胁。每年我们的森林中发生的火灾要毁灭掉数以千计的生命和损失掉价值好几百万美元的资产。建筑材料和设计方法的新的改进常会增大我们工业区和居民区的火灾危险性。在我们稠密的工业化的大城市中,若发生了大规模的无法控制的火灾,是很可怕的。更重要和更直接的是空气污染的威胁,它迅速地使这个地球退化到使人们不能生活的地步。另外引起困难的问题是如何安全和有效地处理由于焚烧而产生的废物。要注意到,在这个高度技术化的时代中,燃烧的这些有害的影响,多数与我们的生活水平有强烈的但却不明显的关系。倘若今天的工程师具有历史学家那样足够的知识去追溯火的演变历史;具有科学家那样足够的知识去确定它今后的进程;具有自然资源保护论者那样足够的知识去关心和设计出更有效而无害的燃烧专门技术,那末这些以及其他因技术而产生的问题是一定能够由技术本身来解决的。工程师有着职业的和社会的责任去处理由燃烧所引起的这些问题。

本书是想为这样的工程师提供各种燃烧现象的基础知识。这种知识的应用范围在一定条件下仅仅受到工程师的创造力的限制。燃烧这一领域需要有各种科学学科的专门知识。一个有代表性的问题就需要充分地掌握热力学、流体力学、传热和传质、化学动力学以及在一定程度上还有数学等的基本原理。本书着重讨论火焰中的物理和化学过程以及它们之间的相互影响,而对于高等数学的运用则保持在最低限度。

1.2 本章的范围

在本章中,我们简要地列举出各种动力机械和推进机械。在结束本章之前,我们还要介绍某些有危害的典型火灾问题,并简要地讨论燃烧对空气污染的主要影响。

1.3 燃烧设备

这些设备可以适当地分为固定式设备，地面移动设备和推进设备。

在热电厂中可以烧煤、烧油或烧气体。在早期使用中，煤是被砸碎后输送到炉排上进行燃烧。燃烧细小的煤粉气流可以使效率大大提高，这就有些类似于气态燃料或液体燃料喷雾的燃烧了。单块煤砖燃烧、煤在多孔炉排上的燃烧、细小煤粉气流的燃烧以及液体喷雾燃料和气态燃料的燃烧都是与这些设备有关的几个典型燃烧问题。固定式柴油机通常用于小型的和应急用的发电厂中。

汽车、拖拉机、公共汽车、铁路机车以及船用推进发动机都是属于地面移动设备。一般说来，这些设备的发动机都是往复式内燃机。它们或者按等容加热原理或者按等压加热原理来进行工作的。等容加热 (OTTO) 循环需要在被绝热压缩的燃料蒸汽——空气混合气中使用电火花点火。在点火之后，火焰就会立即在等容下在可燃混气中传播。混合气本身是在汽化器中形成的，汽化器具有蒸发液体燃料和使其蒸汽与空气混合的双重作用。汽油机就是 OTTO 循环的一个例子。相反，等压加热 (diesel) 循环则是通过“雾化”喷嘴把液体燃料喷射到炽热的压缩空气中。液体喷雾中的液滴群在炽热的空气中蒸发，自发地着火并在等压下燃烧。

在早期飞机动力装置的发展中曾使用过径向往复式的内燃机。现代的推进装置是由管式发机构成的。冲压喷气发动机、脉冲喷气发动机、涡轮喷气发动机和火箭发动机都是这一类发动机中的一些主要发动机。在这些发动机中，气体、液体和粉状固体燃料都有可能被使用。

对于所有这些不同型式的燃烧机械，要提出这样的问题：我们怎样才能最好地使这些发动机以最高的效率运转而空气的污染又最小？

1.4 若干有危害的火灾问题

(a) 粉尘爆炸

在金属、塑料、化学、农业、食品和采矿等工业的很多实际场合中都有细小的散开的粉尘。这些细小粉尘是：农药、化学剂品、药粉、染料、淀粉、金属和塑料粉末、碳、石墨、煤和焦碳等粉末。众所周知，这些粉尘的散播是具有爆炸性的。这种爆炸猛烈地受到氧和粉尘浓度、惰性物含量、挥发物含量、水分含量、粉尘质点的平均尺寸和形状以及最后还有一定范围内的温度、压力和传热条件的影响。

(b) 油溢散火灾

高挥发性的喷气发动机燃料和各种等级的石油制品的溢散和集中贮存都会造成严重的火灾危险。在发展预防和（或）控制这种火灾的技术中，这些燃料表面的蒸发燃烧是一个重要的课题。近来，从驳船和海底油井来的油膜污染了沿海海域，这已成为了公害。控制燃烧，如能实现的话，就可能提供一种可能的方法，以控制或清除这些威胁性的油膜。由于最近“能源不足”的影响，而要求远距离地运输液化丙烷和天然气，这样就增大了发生一些损失巨大的火灾的可能性。

(c) 森林火灾

人类最大的自然资源之一就是他们的森林地带。破坏性的森林大火每年都造成了并继续造成巨大的损失。如果掌握了燃料分布,风和大气、地理条件和飞扬的余火等因素对森林大火蔓延速度的影响,那就有可能设计出有效的防火线和提出其它控制及制止的方法来。

(d) 建筑火灾

每年在美国和世界各地居民和工业建筑物的火灾毁损了大量的财产和生命。把引起这种火灾产生、存在和发展的条件弄清楚了,就会大大有助于火灾的防护,并完全可能预防。唯有彻底地理解了燃烧/燃料/环境之间的相互影响,才有可靠的根据去确定各种建筑材料在某一定的火灾中所起的作用。

1.5 燃烧引起的污染问题

正如 Lewis 在他的“燃烧研究展望”一书中所说的,“在有着强烈的社会责任的污染领域内完全地燃烧物质是没有什么特别好处的。成功与否常是资金和工程设计的问题”。任何气体、液体或固体燃料的燃烧,实际上总同时散发出烟尘、灰份、臭味、有害和无害的气体。大量的燃料未经燃烧就在燃烧室的排气中被排放出去。表 1.1 给出了在美国的五种燃烧来源中放出的五种类型的排出物。对我们所有的人来说,减少(或消除)这些发散物是一项重大的任务。

按全国范围估计的排出物 1968*

表 1.1

燃 烧 来 源	年排出的百万吨数				
	微 粒	一氧化碳	氧化硫	烃	氧化氮
运 输 装 置	1.2	63.8	0.8	16.6	8.1
固 定 装 置	8.9	1.9	24.4	0.7	10.0
工 业 流 程	7.5	9.7	7.3	4.6	0.2
固体废物处理	1.1	7.8	0.1	1.6	0.6
其 它**	9.6	16.9	0.6	8.5	1.7

* 引自 National Air Pollution Control Agency, Inventory of Air Pollutant Emission, 1970
(载于 First Annual Report of the Council on Environmental Quality 1970)

** 主要指森林火灾、农业中的燃烧和煤废料(Coal Waste)。

(a) 微粒污染物

飞灰是一种常见的固体微粒污染物质,它来自燃料中不可燃的固体成分(通常是无机物质)。未经燃烧的含碳的固体和液体微粒以及灰粒由于体积太小,以致不能在燃烧室中停留而被排出气流带出到大气中去。

通常所谓的烟尘是一种由小于微米尺寸的固体和液体质点所形成的聚集体,它们是在燃烧室中由于燃料和空气混合不良和由于碳粒的析出延迟所造成的。当供应的空气量有限或不足时,燃料中没有完全燃烧的微粒被排放到排气中去。主要由烃组成的这样一些排出物称为“冷烟”。假使在燃烧室中某一局部区域的氧气完全被耗尽,就可能形

成冷烟。由于烟尘的散播和吸收,使得光线变得昏暗。当微粒尺寸很大时,烟尘散播程度大大减弱,以致使烟尘从肉眼看来好象“干净”了。虽然如此,但它还是不受欢迎。

气体清洗、过滤、离心分离和静电沉降都是目前用来捕获微粒排出物的一些方法。在一大型的混合良好的燃烧室中,故意地在空气供应不足情况下进行燃烧,这样可以减少烟尘的形成,但是增加了冷烟和一氧化碳的排出物。在这种空气不足条件下所发生的主要化学反应之一,认为可能是碳粒子被二氧化碳氧化而形成一氧化碳。于是“补燃室”体系就可以用来处理这种冷烟和 CO 排出物。

假使有足够的时间来燃烧固体和液体微粒,则烟尘就可以完全被消除。在柴油机、燃气轮机、焚烧炉和火灾中,可用来燃烧的时间分别为 0.001, 0.01, 0.1 和 1 秒。装置了旋转喷注系统可以大大地增加这一停留时间。

(b) 气体和蒸汽污染物

由表 1.1 可见,在燃烧过程中除了产生通常所予期的 CO_2 和 H_2O 外,还产生了大量的二氧化硫,三氧化硫,一氧化碳,氧化氮,二氧化氮,乙醛和其它的烃残渣。这些产物的大多数都是有毒的和有害的。为使这些排出物减少到最低程度,必需考虑热力的和化学的平衡,因此就往往需要作复杂的综合考虑。

硫的氧化物如同 CO 一样是有毒的。燃烧含有硫的燃料时会产生这些硫的氧化物。烧煤或燃油的发电厂是产生 SO_2 的主要来源。处理硫的化合物的那些工业也会产生大量的 SO_2 污染物。

当由于混合不良或供应空气不足而燃烧不完全时,除了有各种不同数量的未经燃烧的燃料外(即冷烟),还产生一种致命的化合物 CO。在所有 CO 排出物中的三分之二左右是来自运输设备——主要来自汽油动力内燃机。汽车发动机亦可认为是烃排出物的提供者。这些排出物一般来说既没有毒性亦不腐蚀。但这些排出物不仅意味着珍贵燃料的一种浪费,而且还在导致形成“烟雾”的光化学反应中与氧化硫和氧化氮一起起着一种非常重要的作用。

当通常的空气被加热到大约 1500° 到 2000°C 时, N_2 和 O_2 分解成原子,而这些原子又部分地化合成氧化氮。假使这些氧化物缓慢地冷却下来,它们又可“再分解”成原子,于是这些原子又复合成初始的 N_2 和 O_2 。可是,在发动机的运行中,需要极其快速地将热量转变成功,因此只允许有极短的时间使氧化氮重新形成 N_2 和 O_2 。其结果是,这些氧化物在排气中以“冻结”的状态被排出,浓度可达到 1000ppm,成为产生具有威胁性的烟雾问题的原因之一。

如果能够实现烃类燃料在空气中的完全燃烧,则最终的燃烧产物为 CO_2 、 H_2O 和 N_2 。利用完全燃烧的方法可使有毒的,有害的和有腐蚀性的燃烧产物的形成减到最少或消除。然而,只要人们还是依靠燃烧以便从燃料来获取能量的话,那么 CO_2 的产生是不可避免的。现在,在地球的大气层中含有大约 300 ppm 的二氧化碳。每年从燃烧设备中产生的 CO_2 几乎有 100 亿吨,使大气层中 CO_2 的含量以每年 1 ppm 的速率增长。大家知道,植物的光合作用每年能吸收掉大约 100 亿吨的 CO_2 。但是,这些大量的 CO_2 是由人类与动物的呼吸和植物的腐烂所产生的。因此,就产生了这样一个问题:我们每年如何去处置这 10^{10} 吨的 CO_2 ,而又不致于打乱地球大气层中长期的生态平衡?

一般来说,为了减少有毒的污染物就需要对燃烧室进行精心的设计和调整。通常减少某一些排出物产生的条件会促进另一些排出物的生成。自然,一种全面综合性考虑的设计就成为必需的了。例如,我们来研究一下燃料——空气比所起的作用。为了减少CO,微粒和烃排出物的产生,希望供应过量的空气。而另一方面,过量空气又会促进氧化氮和氧化硫的生成。在固定设备中,可利用精心调整燃烧室和排气温度来减少氧化氮。在汽车发动机的排出物中,要控制这些氧化物就更加困难了,因为减少这类排出物所需要的条件与减少其它一些污染物所需要的条件相矛盾。

因此,概括说来,为了获得最满意的燃烧,应当有一种具有有效的燃料系统,其燃料——空气比为最佳的混合良好的燃烧室。

燃烧在现代文明中所起的作用,在此可简略地归结如下:我们发现,现在比以往任何时候都更重要的是设计出一些设备和技术,以便在产生最少有毒物质的情况下有效地燃烧燃料和废物,并防止毁灭性的火灾。

参 考 资 料

- [1] Environmental Quality, The First Annual Report of the U.S. Council on Environmental Quality. Transmitted to the United States Congress (Aug, 1970).
- [2] Kanury, A. M., "The Science and Engineering of Hostile Fires," Fire Research Abstracts and Reviews, 15, p. 188 (1974).
- [3] Lewis, B., "Outlook in Combustion Research", Combustion and Flame, 14, p. 1 (1970).
- [4] Stern, A. C., (ed), Air Pollution, Vols. I, II, and III. Academic (1968).
- [5] Zukrow, M. J., Principles of Jet Propulsion and Gas Turbines. Chapman and Hall (1951).

第二章 燃 烧 化 学

对化学反应的完整的研究需回答以下三个重要问题：(a) 若已知初始状态（反应混合物的成分，温度和压力），则最终的平衡状态是什么？各种热力学性质的变化如何？

(b) 接近最终平衡状态的反应有多快？(c) 分子按照什么样的机理相互作用以使反应进行下去？

本书附录 A—C 回答第一个问题。关于第二个问题“反应进行有多快？”由一个令人满意的速率方程来回答，根据已知的浓度、温度和压力条件该方程可予计反应速率。第三个问题涉及到对反应过程中每一步的实际和确切的顺序进行比较详细的研究，因而需要知道可能存在于反应物和最终产物之间的所有中间物质。

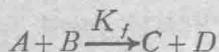
本章想要回答第二个问题（即求得一个总包反应的简单速率方程）。我们也将介绍有关链锁反应和反应机理的概念，但并不详细研究其复杂性，目的是想弄清楚第三个问题。

随着许多实验参数，诸如成分、压力和温度的不同，所有的化学反应都是在一定的速率（快的或慢的）下进行的。某些反应如氧化反应和燃烧反应很快，好像瞬时发生的一样。

反应速率是单位时间，单位容积内所产生的产物（或者所消耗的反应物）摩尔数的定量的度量。*

$$\text{速率} = \frac{\text{组分摩尔数的变化}}{\text{时间增量} \times \text{容积}}$$

因为单位容积中存在的摩尔数就是浓度，所以反应速率就是浓度随时间变化的速率。按照质量作用定律，由于反应物 A 和 B 的浓度逐渐降低，反应速率也就逐渐减小。对于一个简单反应：



速率由下式给定：

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = k_f C_A C_B$$

又因为 $C_j = n_j/V$ ， n_j 是存在于容积 V 中的第 j 种组分摩尔数，所以

$$r = -\frac{dn_A/V}{dt} = -\frac{dn_B/V}{dt} = \frac{dn_C/V}{dt} = \frac{dn_D/V}{dt} \quad (2.1)$$

* 在反应 $(aA + bB \rightarrow mM + nN + \dots)$ 中，反应物消失和产物出现的速率用下列式子相互联系起来：

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dC_M}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dC_N}{dt}$$

如果反应发生在定容条件下（在定容弹中），方程 2.1 中的容积可以拿到导数符号外边来。这个结果就提示了一种在已知容积的定容弹中测定反应各阶段出现的摩尔数来确定反应速率的方法。如果反应发生在定温条件下（即等温），那么测定摩尔数随时间的变化就进一步简化为测定总压随时间的变化，因为在这种情况下由理想气体定律， $n = P \cdot (V/RT)$ 。

按照热力学与热化学的原理，我们知道如何来计算反应能够进行到的最大程度。在此最大程度时，反应达到平衡并且没有更进一步的变化（物理的以及化学的）发生，因此，净反应速率为零。由附录 C 我们知道如何来确定平衡成分和绝热火焰温度。而且，如果把热量供应给一个反应系统或从该反应系统中取走以使系统能维持在一给定的定常温度，就可确定反应的程度。系统达到化学平衡时的速度由反应速率来确定。

2.1 影响反应速率的因素

所有的物质都是一个或多个原子有规则的结合实体。正如附录 B 中所述，化学反应只不过是各种原子调换它们配对的过程。这样一种交换可以使能贮存在化学键中的能量减少，于是多余的能量就在反应进行期间被释放出来。原子交换的速率应该 (a) 和给定空间中反应物物质的多少（即浓度）有关；(b) 和分子以适当的方位相互机遇的频率有关 [这是由总粒子数（即压力）来确定的]；及 (c) 和碰撞激烈程度如何有关 [这是由它们的温度（用算术平均速度表示）来确定的]。换句话说，化学反应速率取决于系统的分压、总压和温度这一些变量。本章就专门讨论这些关系。

2.2 反应的分子型和级数

反应的分子型被定义为参与到引起化学反应的每个行为中的原子数或分子数。在五氧化二氮分解的反应中， $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ ，发生反应时只需要一个分子。因此这个反应是单分子反应。另一方面，大家熟悉的碘化氢分解成氢和碘的反应， $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ ，是双分子反应。两个碘化氢分子相互作用分离成一个氢分子和一个碘分子。把这个反应写成 $HI \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$ 这样一种写法虽给出反应物和产物质量的定量比例，但并没有给出任何关于反应究竟是如何进行的信息。人们熟知的水煤气反应， $CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$ 是另一个双分子反应的例子。依此类推，如果在每个化学反应中包含三个分子，这种过程就称为三分子反应。这一类反应的例子有： $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 和 $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$ 。在许多情况下更高分子型的反应也可迅速地辨认出来。

从定量的观点上，把反应按它们的级数而不是按分子型来进行分类往往更方便些。反应级数是其浓度确定着反应速率的那些原子或分子的数目。反应的分子型，虽然没有给出关于反应速率定量的信息，但对过程的定性机理都给予一个较好的了解。与此相反，反应级数，虽然不能说明反应中所含各步的机理，但却能够计算定量的净反应速率。

当人们在五氧化二氮分解时测定它的压力（或浓度）随时间的变化关系并将测量结

果进行微分以得到反应速率时，发现反应速率正比于瞬时浓度。

$$-\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = k_1 C_{N_2O_5}$$

这种性质表示反应具有一级反应特征。通过同样的实验，发现碘化氢的分解速度和HI分子浓度的平方成正比；因此它是二级反应。实验发现二氧化氮的分解（代表着火焰中的反应） $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ 遵循下列关系：

$$-\frac{dC_{NO_2}}{dt} = k_2 C_{NO_2}^2$$

实验还发现苯溶液中甲胺和溴乙烷之间的反应：



遵循下列速率定律：

$$-\frac{dC_{C_2H_5Br}}{dt} = k_2 C_{C_2H_5Br} C_{(C_2H_5)_3N}$$

这样一个反应也称为二级反应。不过，对 $(C_2H_5)_3N$ 或者 C_2H_5Br 而言反应可以说是一级反应，但总包反应是二级反应。

一氧化氮和氧之间的反应是二级反应。在高温的等离子体中，有第三物体M存在时氧原子的复合是非常突出的。（第三物体是指系统中的任何其它颗粒像“O”原子， O_2 分子，惰性气体分子或者与两个氧原子能够相遇的容器壁。）



它的速率由下式给定：

$$-\frac{dC_O}{dt} = k_3 C_O^2 C_M$$

（化学计算方程中M上的*号是指M在反应中被激发。）对于其它的反应，较高的反应级数和有时甚至是分数级数也是可能的。例如，乙醛分解成 CH_4 和CO是3/2级。

$$-\frac{dC_{CH_3CHO}}{dt} = k_{\frac{3}{2}} C_{CH_3CHO}^{\frac{3}{2}}$$

有些反应是零级的，这意味着这些反应的速率和未消耗的反应物的量无关。在这里注意到这样一点是有意义的，就是我们知道烃在氧中燃烧时，总包反应级数是在1.7和2.2之间；而对于氧来说反应级数却接近于一。我们还进一步注意到，在整个化学领域中已知有五个均相反应属于较高的反应级数。这些反应就是一氧化氮和氢、氟、氧、氯、溴的反应。一般地说，三级或更高级的反应是很少有的。这个原因就是三个相当的分子同时在合适的方位上以足够的能量碰撞的概率是很小的。

在上面的讨论中，我们看到反应的级数多半在数值上与分子型相同。所有的分子型为n的反应同时也是n级反应，所有n级反应并不一定都是n分子反应。那就是说，如果知道一个反应中所含各步的正确顺序，人们就能够推出总包反应的级数。但是，在知道总包反应级数的情况下不一定能够推断出反应所遵循的精确机理。

这时要注意：对于不同的反应级数，速率常数k的单位是不同的，对于一级、二级和n级反应，k的单位分别是1/秒，厘米³/摩尔/秒和（摩尔/厘米³）¹⁻ⁿ/秒。