

TQ534

2

煤粉燃烧

物理化学基础

孙学信 陈建原

华中理工大学出版社



C586100

内 容 提 要

本书以煤粉为对象，从物理过程和化学过程两方面，阐述了燃烧的基本理论。全书共分五章：化学平衡及化学动力学；煤粉燃烧的 物 理 因 素；着火；碳粒燃烧；煤粉燃烧等。本书不过分强调燃烧理论的系统性，而着重于研究方法和研究结论的介绍。

本书可作为从事燃烧理论和技术研究的人员、教师和研究生的参考书，也可供燃烧设备的设计和运行调试技术人员学习。

11387/1

前 言

燃烧丛书是由华中理工大学燃烧研究室汇编而成的，书中综合汇集了最新文献、资料，并编入了作者们的科研成果。燃烧丛书由马毓义教授主编，内容包括：

煤粉燃烧物理化学基础

燃烧测量技术

燃烧空气动力学

燃烧与污染

燃烧的稳定与强化

燃烧过程的模化

燃烧的优化

丛书内容新颖，实用性强。可作为热能、冶金、化工、航空、船舶和环保等专业研究燃烧技术的博士、硕士研究生，大学高年级学生的教材，也可供有关学科的教师、研究人员及工程技术人员参考。

编者

1990年元月

本书使用的主要符号

- A** 最大功, 指前因子
a 物质浓度, 导温系数、热扩散系数
c 浓度
 c_p 定压比热
 c_v 定容比热
D 扩散系数、挥发分释放特性指数
d 直径
 D_{is} Damkohler数
E 活化能
F 黑度
f 气体浓度, 链分枝反应速度常数
G 燃烧速度
g 质量流, 损失速率, 吸附量
H 自由能
h Planck常数、释热量
I 光强度、热流量
J 分子扩散流
K 平衡常数, 吸附系数
k 反应速率常数, Boltzman常数, 辐射吸收系数
l 长度
Le Lewis数
M 分子量、物质的量
m 质量, 物质的量
 $\dot{m}$ 质量流, 燃烧速度
N 颗粒数
n 分子数目, 反应级数, 总表面积
 N_0 Avogadro数
Nu Nusselt数
O 孔隙率

p 压力, 分压
 Pr Prandtl数
 Q 热量, 反应热
 q 热量, 热效应
 R 通用气体常数
 Re Reynolds数
 r 半径, 距离
 S 表面积, 旋流数, 熵, 火焰传播速度, 燃烧特性指数
 Sc Schmidt数
 T 温度, 半衰期
 t 时间
 u 速度, 位能
 V 体积
 v 速度
 W 重量, 无因次反应速度, 反应速率
 X 物质的量相对浓度
 x 距离
 Z 碰撞频率
 α 过剩空气系数, 热分解份额, 散热系数, 对流传热系数
 β 热解度, 化学当量比
 γ 克分子分数
 δ 厚度
 μ 动力粘性系数, 折合质量, 物质的量
 ν 振动频率, 化学计量系数, 运动粘性系数, 比例系数
 θ 面积比
 λ 导热系数, 反应程度, 波长
 ϵ 孔隙度
 ρ 密度
 σ 面积, 比表面积, Boltzman常数
 ψ 流函数
 τ 感应时期

上下角标:

- a** 灰的
- b** 燃尽的
- c** 碳的, 体积克分子浓度的
- d** 扩散的
- f** 最终的
- F** 火焰的
- g** 气体的
- i** 着火点的, 某组分的
- iner** 惰性的
- 0** 表面的, 初始的, 总计的
- p** 产物的, 颗粒的, 定压的
- s** 表面的, 动力学的
- v** 定容的
- W** 壁面的
- Z** 混合气体总压力的
- ∞ 平衡状态的, 环境空间的, 最大的, 初始的
- *** 交界点的, 表面的, 没有反应的
- ×** 过渡状态的

引 言

§0.1 燃烧的概念

通常把具有强烈放热效应、有基态和电子激发态的自由基出现并伴有光辐射的化学反应现象,称为燃烧。燃烧可以产生火焰,而火焰又能在适合的可燃介质中自行传播。火焰能自行传播的特点,就把燃烧与其他化学反应区别开来。其他任何化学反应都只限制在反应开始的那个局部地方进行,而燃烧反应的火焰一旦出现,就会不断向四周传播,直到能够反应的整个系统完全反应完毕为止。燃烧过程,伴随着化学反应、流动、传热和传质等化学过程及物理过程,这些过程是相互影响,相互制约的。因此,燃烧过程是一个极为复杂的综合过程。

燃烧的应用已有十分悠久的历史。关于古代人发现火的传说,民间流传着许许多多的神话故事。我国关于燧人氏钻木取火,是祖先最早用火来为自己服务的传说,火是被人类最早利用的自然力之一。火的应用才使人类脱离了茹毛饮血的生活而进入文明时代。因此可以认为,人类文明是在为得到有用的热量而燃烧燃料的历史中孕育成长的。虽然火的应用已有很长的历史,但是只有当火在工业生产领域得到应用之后,燃烧才成为一门独立的学科。

自从燃烧成为独立的学科以来,其发展是十分迅速的。特别是近几十年来,燃烧被广泛地应用于各个领域,诸如能源、冶金、化工、机械、航空、宇航等行业。可以说现在已经到了没有燃烧,生产就会停滞的局面。尤其是,制约社会发展的能源问题,其与燃烧有着十分密切的关系。燃烧过去是、现在是、将来仍然是提供能源的主要途径之一。发电厂的动力,冶金厂的高温冶炼,机

械厂和化工厂的燃烧设备，交通运输的内燃机，现代航空的喷气发动机，在星际间航行的火箭，以及家用炉灶等等，都和燃烧联系在一起，燃烧的应用成了文明社会的重要支柱之一。燃烧技术的广泛应用和不断革新，大大推动了燃烧学科的发展。其他科学技术的发展对燃烧的应用也提出了越来越高的要求。例如现在必须探讨高速、高湍流下的燃烧，以解决喷气技术和火箭技术发展的问題；必须探讨高效率、高强度燃烧技术，以解决热能工程中燃烧设备的经济运行问題；必须探讨劣质煤的合理燃烧方式，以解决自然资源的充分和合理利用问題；还必须探讨代用燃料的应用可能和发展前景，以解决人类未来对能源的需求问題，等等。

然而，燃烧还有有害的一面，例如火灾，会造成人的生命和财产的巨大损失。一些森林一旦毁于火灾就会造成水土流失、气候异常、生态平衡破坏，若干年后绿洲会成为沙漠。更重要和更直接的威胁，是燃烧所造成的空气污染。根据统计，在排至大气的污染物总量中，燃烧所产生的污染物占绝大部分。在燃烧过程中放出的 CO 、 SO_x 、 NO_x 、 HC 、灰尘等有害物质以及燃烧噪音严重影响着人类的健康。因此，如何控制燃烧过程，既提高燃烧效率，又减少污染物的生成；探求各种火灾的成因，找到防治措施，等等，都是近代燃烧研究中所要解决的重要问題。

§0.2 燃烧理论的形成及发展

燃烧是受多种物理和化学因素控制的复杂过程，真正认识燃烧的内在规律，比起认识其他自然现象要困难得多。虽然人类用火已有很长的历史，但是直到18世纪中期，人们对燃烧现象的本质几乎还是一无所知，而且往往把火蒙上一层神秘的色彩。最早给燃烧下定义的是 Ломоносов 和 Lavoisier。他们分别在1756年和1777年通过实验观测，提出燃烧是燃烧物质被氧化这一概念，这个概念是建立燃烧理论的基础。到了19世纪 Hess, Kirchhoff 等人发展了热化学和化学热力学，这时把燃烧装置作为热

力学体系来研究,阐明了燃烧热、产物平衡组分和绝热燃烧温度之间关系的规律性。这对了解燃烧系统的静态特性是必要的、有用的。但是当时把热力学的特点看成是燃烧的唯一特点,没有考虑到其动态特性,因而对燃烧的认识是片面的、肤浅的。本世纪初,才建立起研究燃烧动态特性的理论, **B. Lewis, Н. Н. Семенов** 等人阐明了燃烧反应动力学的链式反应理论; **Lewis** 和 **Elbe** 发展了在19世纪 **Mallard** 和 **Lechatelier** 提出的火焰传播概念,并提出了最小点火能量等基本概念,这就为描述火焰奠定了物理基础。本世纪30年代到40年代, **Семенов, Зельдович, Франк-Каменецкий** 等人应用反应动力学和传热传质相互作用的观点,首次建立了着火及火焰传播的经典燃烧理论, **Damkohler, Щелкин, Karlovitz, Щетинков, Summerfield** 等人则发展了经典的湍流燃烧理论。这时已认识到,限制燃烧过程的往往不是反应动力学过程,而是传热传质过程。从40年代到50年代, **Варшавский, Палеев, Spalding, Хитрин, Hottel, Памеранцев** 等人基于扩散-动力燃烧的观点,研究了液滴和炭粒燃烧。从50年代到60年代, **Von Karman** 提出用连续介质力学来研究燃烧,并建立了反应流体力学。之后, **F. A. Williams**, 董道义, 程心一等人,把边界层理论及射流理论等经典流体力学方法用于燃烧的研究,同时还研究了物理因素对燃烧的作用。从70年代初开始,随着大型电子计算机的出现, **D. B. Spalding, S. V. Patankar, L. D. Smoot**, 程心一等人,比较系统地把计算流体力学方法用于层流及湍流燃烧的研究,建立了燃烧的数学模拟方法及数值计算方法,发展了一系列计算二维及三维问题的通用程序。与此同时,随着激光技术的发展,人们有可能用非接触法直接测量燃烧条件下的速度、温度、组分浓度、颗粒分布等,因而,对燃烧机理的了解不断深入。可以预计,随着研究的深入进行,人们对燃烧现象的认识必将由描述性的、半经验性的,走向更完整的更严谨的认识。燃烧理论将更有效地为工程设计、产品

的研制和使用服务。

§0.3 煤燃烧在世界能源中的地位

能源是社会发展的物质基础。人类从原始的穴居生活，发展到现代的物质文明，能源的利用起到了非常重要的作用。

在历史上，人类社会已经经历了三个“能源时期”：柴草时期、煤炭时期、石油时期。1973年发生能源危机之后，国外对能源的使用开始变化。这时期的主要特点是，从主要使用石油和天然气，逐步转向使用煤炭、核能，以及太阳能等，这将有利于更好地满足人类下一世纪的能源需要。这种转变和过渡，不管要经历怎样艰难的历程，付出多大的代价，都是必须进行的。这是由地球上矿物燃料的储量比例所决定的。据统计分析，以热值计算，地球上天然气、石油和煤的比例为5:6:19。特别是我国，在矿物燃料资源中，煤炭储量占绝对优势。因此，我国对矿物燃料资源开发利用坚持了以煤炭为主的政策。这样，在我国历年来一次能源消费总量的构成中，煤炭的比重在70%以上，这是我国能源消费不同于世界主要工业国家的特点之一。

煤炭作为一次能源，其利用的最主要的形式是燃烧。煤炭燃烧释放出热能，为生产和生活提供能源。通过燃烧获得的二次能源占能源总消耗量的比例，对于不同国家的不同时期，一般都在80%到90%之间，有的甚至更高。然而，煤的燃烧是极为复杂的过程，它受到众多因素的影响，致使其利用率达不到人们所期望的水平。不管是我国还是工业发达国家，都存在着进一步提高煤的燃烧效率和解决煤燃烧产生污染的问题。这就是当前所面临的艰巨任务。

目 录

引 言

§0.1 燃烧的概念.....	(I)
§0.2 燃烧理论的形成及发展.....	(II)
§0.3 煤燃烧在世界能源中的地位.....	(IV)

第一章

化学平衡及化学动力学

§1.1 质量作用定律及平衡常数.....	(1)
§1.2 温度对化学平衡状态的影响.....	(4)
§1.3 压力对化学平衡状态的影响.....	(6)
§1.4 燃烧反应的化学平衡	(7)
§1.5 化学反应速度.....	(11)
§1.5.1 单分子反应(1级反应)	(13)
§1.5.2 双分子反应(2级反应)	(14)
§1.5.3 三分子反应(3级反应)	(16)
§1.6 化学动力学基本定律在复杂反应中的应用	(17)
§1.6.1 可逆反应	(18)
§1.6.2 平行反应	(20)
§1.6.3 连串反应	(21)
§1.7 温度对化学反应速度的影响.....	(23)
§1.8 压力对化学反应速度的影响.....	(26)
§1.9 反应物性质对化学反应速度的影响	(27)
§1.10 链锁反应	(29)
§1.10.1 单链链锁反应	(29)
§1.10.2 支链链锁反应	(31)
§1.11 反应速度的碰撞理论	(34)
§1.12 过渡状态理论	(37)

第二章

煤粉燃烧的物理因素

§2.1 煤粉燃烧的特点	(41)
§2.2 分子输运基本定律	(42)
§2.2.1 Newton 粘性定律	(42)
§2.2.2 Fourier 导热定律	(43)
§2.2.3 Fick 扩散定律	(43)
§2.2.4 输运系数之间的关系	(44)
§2.3 吸附对多相燃烧的影响	(44)
§2.3.1 物理吸附	(45)
§2.3.2 化学吸附	(45)
§2.3.3 Langmuir 吸附方程	(46)
§2.4 扩散对多相燃烧的影响	(49)

第三章

着火

§3.1 Семенов 的热自燃理论	(52)
§3.2 强迫点燃	(59)
§3.3 着火的链锁反应理论	(64)

第四章

碳粒燃烧

§4.1 碳的形态及结构	(69)
§4.2 碳燃烧的化学反应	(71)
§4.2.1 碳与氧的反应	(71)
§4.2.2 碳与二氧化碳的反应	(74)
§4.2.3 碳与水蒸气的反应	(78)
§4.2.4 碳与氢气的反应	(79)
§4.3 碳燃烧机理的研究	(80)
§4.3.1 碳燃烧的扩散理论	(80)
§4.3.2 具有 CO 容积反应的碳燃烧	(87)

§4.3.3 强迫流动中碳粒的燃烧	(90)
§4.3.4 碳粒的内部燃烧	(95)
§4.3.5 灰壳对碳粒燃烧的影响	(97)

第五章

煤粉燃烧

§5.1 煤的组成及结构	(101)
§5.2 煤粉着火前的加热	(105)
§5.2.1 煤粉的对流加热	(106)
§5.2.2 煤粉的辐射加热	(107)
§5.3 煤粉的热分解及挥发析出	(109)
§5.3.1 热分解的概念	(109)
§5.3.2 热分解的实验方法	(111)
§5.3.3 挥发分的析出过程	(118)
§5.3.4 挥发分释放特性指数	(123)
§5.3.5 热分解过程中煤的比表面和孔径的变化	(128)
§5.3.6 煤的热分解反应动力学	(136)
§5.4 煤粉的着火	(148)
§5.4.1 煤的着火机理	(148)
§5.4.2 单颗煤粒的着火模型	(152)
§5.4.3 煤粉雾的着火模型	(155)
§5.5 煤在实际燃烧过程中的燃烧	(159)
§5.5.1 实际火焰的分类和描述	(159)
§5.5.2 实际火焰的特性	(165)
§5.5.3 实际火焰的物理化学过程	(168)
§5.6 煤种及其微观组成对煤粉燃烧的影响	(178)
§5.7 灰分对煤粉燃烧的影响	(181)
§5.8 煤粉燃烧反应机理的分析	(185)
参考文献	(197)

第一章 化学平衡及化学动力学

对于物质的变化，无论是化学变化还是相变化，都需要从两个基本方面来研究，即既要研究其变化的可能性，也要研究其变化的速度。变化的方向、限度或平衡问题，是变化的可能性问题，这是化学热力学的研究范围。变化的历程和快慢的问题，是属于速度方面的问题，这是化学动力学的研究范围。

化学热力学的主要内容是，利用热力学第一定律来计算化学变化中的热效应；利用热力学第二定律来解决化学变化的方向和限度问题或化学平衡问题。化学热力学对解决实际问题起着重要的作用。

化学动力学是一门研究化学反应速度和反应机理的学科。它研究各种因素(如浓度、压力、温度和催化剂等)对化学反应的历程和反应速度的影响。这在燃烧理论和实践中都有着重要意义。

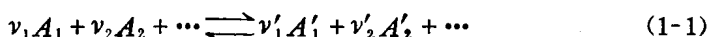
在对化学反应的研究中，化学热力学和化学动力学是相辅相成的。由于化学动力学的问题比化学热力学的问题要复杂得多，故前者在许多方面还有待于进一步研究。当前，这是一个十分活跃的研究领域。

燃烧是一种剧烈的化学反应，所以，化学热力学和化学动力学在燃烧理论中占有重要的地位，故本章将简要阐述它们的一些最基本的原理，以便对燃烧过程进行深入的分析。

§1.1 质量作用定律及平衡常数

有许多化学反应不能进行到底，即初始反应物质在化学反应中不能完全消失。这是因为在正反应的同时，反应的最终产物也可以相互作用进行逆反应。

可以正逆两个方向进行的反应称为可逆反应。我们来研究如下的可逆反应：



式中， ν_i 为化学计量系数； A_i 为反应物， $i = 1, 2, \cdots$ ，该反应的反应速率是与反应物质的浓度有关的。它们的关系可用 **Guldberg** 和 **Wage** 给出的质量作用定律（即化学反应速率与反应物质的浓度成正比）来描述。对于正反应，其反应速率

$$W_1 = k_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \cdots = k_1 \prod_i c_i^{\nu_i}$$

式中， k_1 为反应速率常数； c_i 为反应物质浓度， $i = 1, 2, \cdots$ 。

同理，逆反应速率

$$W_2 = k_2 c'_1{}^{\nu'_1} c'_2{}^{\nu'_2} \cdots = k_2 \prod_i c'_i{}^{\nu'_i}$$

可逆反应过程的总反应速率

$$W = W_1 - W_2$$

当反应系统达到动态平衡时，从外表看来，反应是停止了，但实际上反应仍在进行，只是 $W_1 = W_2$ 而已。也就是说，这时有

$$k_1 \prod_i c_i^{\nu_i} = k_2 \prod_i c'_i{}^{\nu'_i}$$

即

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\prod_i c'_i{}^{\nu'_i}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} \quad (1-2)$$

式中， K_c 为以体积克分子浓度表示的平衡常数。

在可逆反应中，不管反应物浓度增加多少，反应物和反应产物的浓度之间总存在着一定的关系。对于处于平衡状态的系统，当外界条件改变时，系统将发生变化，其变化方向由 **Le Châtelier** 原理确定，即当处于平衡状态的系统发生变化时，其变化方向是使系统离开平衡的作用减弱。例如，如果系统在进行正反应时是放热的话，那么，这时对其加热，平衡将移向吸热的逆反应

方面；如果在进行正反应时系统的体积是增加的话，那么，此时对其增加压力，平衡将移向体积减小的逆反应方面。

平衡常数也可以用物质的分压来表示。根据气体状态方程

$$pV = nRT$$

或

$$p = \frac{n}{V}RT$$

式中， n 为分子数； p 为压力； V 为体积； T 为温度； R 为常数。因体积克分子浓度 $c = n/V$ ，

故

$$c = \frac{p}{RT}$$

对于反应物和生成物，上式可分别写为：

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \prod_i p_i^{\nu_i} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\nu_i}$$

$$\prod_i c_i'^{\nu_i'} = \prod_i p_i'^{\nu_i'} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\nu_i'}$$

故

$$K_c = \frac{\prod_i p_i'^{\nu_i'}}{\prod_i p_i^{\nu_i}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)}$$

$$= K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)} \quad (1-3)$$

式中， K_p 为用分压表示的平衡常数。

同样，平衡常数还可以用克分子分数表示。克分子分数

$$\gamma_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

它和体积克分子浓度的关系为：

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot \frac{\sum_i n_i}{V} = \gamma_i \cdot \frac{\sum_i n_i}{V} = \gamma_i \cdot \frac{p}{RT}$$

对于反应物和生成物，上式可以分别写为：

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{RT} \right)^{\nu_i}$$

$$\prod_i c_i'^{\nu_i'} = \prod_i \gamma_i'^{\nu_i'} \left(\frac{p}{RT} \right)^{\nu_i'}$$

故

$$K_c = \frac{\prod_i \gamma_i'^{\nu_i'}}{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}} \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)}$$

$$= K_\gamma \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)}$$

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)} \quad (1-4)$$

式中， K_p 为用克分子分数表示的平衡常数。

比较式(1-3)和(1-4)，可得

$$K_\gamma = K_p \left(\frac{1}{p} \right)^{\sum_i (\nu_i' - \nu_i)} \quad (1-5)$$

测定出平衡系统中各物质的浓度和压力，就可以计算平衡常数。根据平衡常数我们可以知道在该条件下反应产物的最大产率。我们不能超越平衡常数所许可的限度企图获得更多产量，然而可以而且应该在自然规律所许可的限度内改变条件争取最大的产率。

§1.2 温度对化学平衡状态的影响

Van't Hoff曾推导出等温化学反应过程所做的最大功

$$A = RT \ln K - RT \sum (\nu_i \ln c_i) \quad (1-6)$$

该式表示在一定的反应物初始浓度下，等温可逆化学反应可能给出的最大功。这个方程式称为化学反应的等温方程。