

燃烧理论和 化学流体力学

周力行 著

科学出版社

燃烧理论和化学流体力学

周力行 著

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书以连续介质力学的观点,阐述了燃烧理论和有化学反应的流体力学。全书共九章,内容包括多组分有反应流体基本方程,着火和灭火理论,一维层流燃烧,液滴和煤粒燃烧,边界层和射流中燃烧,湍流气相燃烧,液雾和煤粉两相流燃烧。书中不仅给出经典理论概念和近代数学模型、基本公式推导及其数学处理方法,还描述了最重要的实验现象,给出了实验数据,指出了应用背景。

本书可供工程热物理、热能、航空、宇航、冶金、化工、石油等领域从事燃烧技术和燃烧科学工作的科研、技术人员参考,也可作为高等院校有关专业研究生教科书或教师教学参考书。

燃烧理论和化学流体力学

周力行 著

责任编辑 陈文芳 唐友群

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

*

1986年2月第一版 开本:787×1092 1/16
1986年2月第一次印刷 印张:32 1/4
印数:精1—1,700 插页:精2
平1—1,800 字数:753,000

统一书号:15031·686

本社书号:4477·15—10

定价:布面精装 9.00 元
平 装 7.50 元

科技新书目: 109-精 23 平 24

序

二十多年来,作者在从事燃烧理论及化学流体力学的教学和科研工作中,包括两相流燃烧的研究在内,深感有撰写一本这方面的专著的必要. 作为一本专著,作者希望本书能使读者对燃烧理论及化学流体力学的各个方面有较广泛的和必要深度的理解. 书中在反映作者自己的研究体系和学术观点的同时,也注意了广泛吸收近三十年来世界各国学者有关的见解及研究成果.

本书试图把经典燃烧理论(如着火、灭火及层流火焰传播理论)和连续介质力学的观点及分析方法(如有反应流体的基本方程、边界层、射流等)结合起来,试图把基本燃烧现象的研究(如液滴及煤粒燃烧等)和实际燃烧过程(如气体湍流燃烧,液雾和煤粉燃烧等)的数学模型及数值计算结合起来,在侧重于阐述理论分析方法的同时,还对基本燃烧现象理论分析的结论给出了其应用背景,并援引必要的实验结果来评价理论的适用程度,对数学模型及数值计算则给出典型的工程计算例子和有关实测结果作为对照. 因此,本书既可作为工程热物理、热能、宇航、航空、冶金、化工等领域中从事燃烧学及燃烧技术工作的研究人员、教师、研究生的参考用书,也可供这些领域中燃烧装置的工程设计及运行技术人员参考.

为使本书系统完整、重点明确,书中没有罗列与主题无关的手册性的实验现象、实验数据及经验公式,也不包括纯属燃烧技术的问题,如燃料、结构设计经验性知识等,对数值计算的求解方法和程序以及燃烧测量方面的问题也未涉及. 了解上述有关问题可参考国内外出版的其他书籍. 总之,本书重点是建立理论分析的体系和方法.

早在1964年作者曾完成一本题为“液-气两相流动系统燃烧的基本问题”的书稿,该书稿当时曾得到宁晃、林鸿荪、吴承康教授、张斌全、范作民副教授的审阅,并提出了宝贵意见,曾由科学出版社预定1965—1966年间出版,后因故未出. 近几年在同行专家们鼓励下,在出版社大力支持下,重新撰写了本书,其中吸取了过去书稿的一部分内容,但从总体上看,全书却着重反映了近二十年来这方面的新发展. 本书成稿前又承宁晃、卞荫贵、吴承康、庄逢辰教授,金如山副教授审阅,并提出了宝贵意见,作者对他们表示衷心的感谢,作者还对清华大学热物理教研组傅维标、卫景彬同志和几次讨论班中广大的燃烧界同行们所给予的鼓励、支持及提出的宝贵建议和意见表示感谢.

由于燃烧理论和化学流体力学是一门还处在发展中的不成熟学科,加之作者水平所限,本书不可避免地存在不少缺点,欢迎读者批评指正.

作 者

一九八三年六月于北京

目 录

序.....	v
引论.....	1
§ 1 燃烧的应用和发展	1
§ 2 燃烧理论的发展	2
参考文献	3
第一章 多组分反应流体的基本定律及基本方程	4
§ 1.1 多组分气体的基本关系式	4
§ 1.2 化学反应动力学的基本关系式	8
§ 1.3 基本守恒方程	9
§ 1.4 守恒方程的分子动力论含义	20
§ 1.5 多组分有反应流动中相似准则	26
§ 1.6 分界面上边界条件和 Stefan 流	29
参考文献	35
第二章 有放热反应流动系统中的临界现象——着火与灭火分析	37
§ 2.1 无量纲化的一般分析	37
§ 2.2 非定常处理法与拉格朗日坐标系处理法	39
§ 2.3 定常处理法与欧拉坐标系处理法	56
§ 2.4 零值梯度分析法——炽热表面点燃的 Зельдович-Хитрин-Гольденберг 模型	64
参考文献	71
第三章 有化学反应的一维流动——一维层流预混燃烧	73
§ 3.1 一维定常无粘性有反应的流动	73
§ 3.2 有间断面的一维有反应流动——燃烧波	74
§ 3.3 缓燃波(理想火焰波)	79
§ 3.4 理想火焰波的 Ландау 不稳定性	82
§ 3.5 真实火焰波——层流预混火焰	83
§ 3.6 有化学反应的一维层流流动——层流火焰传播方程及其性质	86
§ 3.7 Франк-Каменецкий 分区近似解及其修正	92
§ 3.8 Von Karman 积分近似解	97
§ 3.9 Прудников 积分近似解及其修正	101
§ 3.10 精确解——董道义-Klein 迭代法	105
§ 3.11 精确解——Spalding 差分数值解法	110
§ 3.12 传播速度的上限和下限	113
§ 3.13 传播速度的实验研究结果	114
参考文献	118
第四章 有化学反应的球对称流动——液滴蒸发和燃烧	120
§ 4.1 液滴在常温条件下的蒸发	121
§ 4.2 相对静止高温环境中液滴蒸发和燃烧	124

§ 4.3	强迫气流中液滴蒸发和燃烧——球对称“折算薄膜”的近似	136
§ 4.4	烃类燃料滴在气态氧化剂环境中蒸发和燃烧实验研究的主要结果	139
§ 4.5	强迫气流中液滴的高温蒸发——边界层理论	144
§ 4.6	强迫气流中液滴的高温蒸发和燃烧——厚交换层理论	148
§ 4.7	化学动力因素的作用。液滴着火和灭火	156
§ 4.8	液滴燃烧不完全度和液滴的着火及灭火的实验结果	164
	参考文献	166
第五章	有化学反应的球对称流动——固体燃料颗粒燃烧	169
§ 5.1	固体燃料燃烧的特点	169
§ 5.2	煤的热解挥发	170
§ 5.3	固态炭多相反应	175
§ 5.4	炭粒燃烧的基本方程	178
§ 5.5	只有一种表面氧化反应的炭粒燃烧	179
§ 5.6	炭球及炭粒燃烧的某些实验结果	184
§ 5.7	同时有多种表面反应的炭粒燃烧	188
§ 5.8	只有表面还原反应和 CO 容积反应的炭粒燃烧	190
§ 5.9	有多种表面反应和 CO 容积反应的炭粒燃烧	193
§ 5.10	容积燃烧动力学因素的影响	206
§ 5.11	炭粒的元素扩散燃烧概念	208
§ 5.12	强迫气流中炭粒的燃烧	209
§ 5.13	内孔效应	212
§ 5.14	覆盖层或灰层影响	216
§ 5.15	同时有挥发和焦炭多相反应的煤粒燃烧	216
§ 5.16	煤粒燃烧的某些实验结果	223
§ 5.17	煤粒和炭粒的着火及灭火	225
§ 5.18	金属粒及金属和液体混合物液滴燃烧的某些特点	230
	参考文献	231
第六章	有化学反应的层流边界层流动	233
§ 6.1	有燃烧的层流边界层的基本方程	233
§ 6.2	有表面反应的层流边界层——扩散控制工况	235
§ 6.3	有表面反应的层流边界层——扩散-动力工况	240
§ 6.4	有蒸发(升华)和气相反应的边界层的广义 Reynolds 比拟	246
§ 6.5	液体燃料平板边界层(扩散燃烧)——Emmons 问题	249
§ 6.6	有气相反应的对称旋转体前驻点边界层	251
§ 6.7	双气相反应面的边界层	258
§ 6.8	有气相反应的炽热惰性平板边界层	263
§ 6.9	多组分有反应气体层流边界层中着火	267
	参考文献	274
第七章	有化学反应的湍流射流	276
§ 7.1	有反应的湍流射流的基本描述	276
§ 7.2	有扩散燃烧的射流	279
§ 7.3	有预混气反应的射流	290

§ 7.4	射流混合区中预混气着火	300
§ 7.5	钝体后方的火焰稳定	304
§ 7.6	钝体后方闭式湍流火焰扩展	319
§ 7.7	旋流湍流射流预混火焰的近似分析	336
	参考文献	340
第八章	湍流流动及其中的化学反应——气体的湍流燃烧	342
§ 8.1	湍流场及均匀湍流的混合	342
§ 8.2	均匀湍流场中湍流预混气燃烧的简化分析	351
§ 8.3	湍流流动的数学模型	363
§ 8.4	湍流特性的概率密度分布函数 (pdf)	371
§ 8.5	Favre 平均法	375
§ 8.6	湍流预混火焰的旋涡分裂模型 (EBU 模型——Eddy Break-up Model)	377
§ 8.7	湍流扩散火焰的简化 pdf 模型	379
§ 8.8	湍流预混火焰的简化 pdf 模型	384
	参考文献	391
第九章	有化学反应的多相流动——液雾和煤粉燃烧	394
§ 9.1	颗粒群-气体两相流或多相流	394
§ 9.2	液雾火焰基本现象	394
§ 9.3	煤粉火焰基本现象	401
§ 9.4	两相流的颗粒动力学	406
§ 9.5	有蒸发的两相流中颗粒轨道以及液相气相浓度场的简化分析	411
§ 9.6	液雾两相火焰的简化分析	420
§ 9.7	液雾着火	444
§ 9.8	有蒸发、挥发或燃烧的颗粒群两相流基本方程	463
§ 9.9	液雾及煤粉燃烧的无滑移模型的数值研究	480
§ 9.10	液雾蒸发和燃烧及煤粉燃烧的轨道模型的数值研究	485
	参考文献	503

引 论

§ 1 燃烧的应用和发展

各种强烈放热反应或类氧化反应(氮化,氟化,氯化等),强烈放热分解反应(如联氨分解)或者其他强烈放热反应,其中有基态和激发态的自由基、原子、电子及离子出现,并伴有光辐射现象者,称为“燃烧”。燃烧可以产生火焰。无论气体、液体还是固体燃料燃烧,都是流动、传热、传质和化学反应同时发生而又相互作用的综合现象。

燃烧的应用及其发展有悠久的历史。我国上古关于燧人氏钻木取火的传说,欧洲古代关于普罗米修斯取火给人间的神话,以及各种考古发掘,都间接或直接地表明,人类祖先远在无文字可考的旧石器时代就已学会了用火,火是人类最早征服的自然力之一。我国古书“庄子”中有“木与木相摩则然(燃)”的说法^[4]。恩格斯说过:“只是人类学会了摩擦取火之后,人才第一次使某种无生命的自然力为自己服务”^[1]。火的使用使人类脱离了茹毛饮血的野蛮状态而进入文明时代。但是,只有当火的使用由生活的领域进入到生产领域之后,燃烧才形成一门独立的科学和技术,并有了迅速的发展。近几十年来,燃烧被广泛地用于能源、航空、宇航、冶金、化工、机械等工业中,用来发电,产生动力,冶炼,制备化工产品,机械加工,制备煤气,钻探及破碎岩石,喷撒农药,以及用于军事武器中等。燃烧技术的不断革新,大大推动了燃烧科学的发展,特别是热能工程、喷气技术及火箭技术的发展对燃烧的应用提出越来越高的要求,例如要求燃烧不断强化和趋于高能量水平,就必须探讨高温、高压、高速(超音速)、高旋流度、强湍流条件下的燃烧。又如能源问题的出现则要求解决高效率、节省燃料的燃烧过程,就要求使用所谓“替换燃料”,例如烧轻油的喷气发动机改成烧重质液体燃料,烧油的锅炉或工业炉改成烧煤或烧煤浆(水-煤浆,油-煤浆,水-油-煤浆等),要求研制烧劣质煤的常压及加压的煤的流化床燃烧(沸腾床燃烧)等等。

另一方面,燃烧形成了对地球大气层的CO₂污染及热污染,燃烧过程放出的CO,NO_x,硫化物,残余烃类,烟粒子等有害物质及燃烧噪音严重影响着人类的健康。如何控制燃烧过程使之减少这些排放物,例如用分级燃烧或者催化燃烧等办法降低污染,已成为近年来燃烧研究的一个重要方面。此外,森林火灾,城市建筑火灾,仓库火灾及其他各种工业火灾的起因和防治,地下火烧油层采油技术的应用等方面也对燃烧的研究提出了不少问题,例如研究火焰沿各种材料表面的传播,火龙的生成,闷烧,多孔介质中的燃烧(渗流燃烧)等等。

大家都承认,燃烧的应用在古代的中国遥遥领先于欧洲^[2,3,4]。早在新石器时代的仰韶文化期,中国已用窑炉燃烧制陶器。至少从晋代开始,四川居民已经用烧天然气的办法煮盐(晋,张华《博物志》)。火箭技术是中国最早发明和使用的,宋代已出现了喷气发动机的雏型——用燃烧气体作为动力的走马灯,这都是世界公认的。目前我国在燃烧科学和技术的各个方面已广泛开展了应用研究和基础研究。随着社会主义四个现代化事业的进

展,我国人民必将在燃烧科学及技术的领域对人类做出更大的贡献。

§ 2 燃烧理论的发展

虽然人类用火已有几十万年的历史,而用电则只不过才三百多年的历史,但是人类发现和应用电磁现象之后不久就掌握了它的规律和本质,到十九世纪已建立了电磁场的基本理论。然而对燃烧的认识则要困难得多,这是由于燃烧是一个受多种物理和化学因素控制的复杂过程。可以毫不夸张地说,直到十八世纪中叶以前,人们对燃烧现象的本质几乎仍然一无所知,把物质能否燃烧归结为是否含有一种特殊的“燃素”,这是当时机械唯物论的反映。后来 Ломоносов 及 Lavoisier 分别于 1756 年到 1777 年间通过他们各自的实验观测,提出燃烧是物质的氧化这一概念,可以看成是创建燃烧理论的萌芽。到了十九世纪 Hess, Kirchoff 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考察其初态、终态间关系,阐明了燃烧热、产物平衡组分及绝热燃烧温度的规律性。这对了解燃烧系统的静特性是必要的、有用的。不过当时曾把热力学的特点看成是燃烧的唯一特点。某些特性,如着火温度,被看成是燃料的固定不变的属性。从本世纪初到三十年代,开始建立了研究燃烧动态过程的理论, B. Lewis, Von Elbe, Н. Н. Семёнов 等人阐明了燃烧反应动力学的链式反应机理, Lewis 和 Elbe 发展了十九世纪 Mallard, Lechtelier 提出的火焰传播概念,并提出了最小点火能量等基本概念,奠定了描述火焰的物理基础。本世纪三十年代到四十年代间, Семёнов, Зельдович, Франк-Каменецкий 等人由反应动力学和传热传质相互作用的观点,首次从定量关系上建立了着火及火焰传播的经典燃烧理论, Damköhler, Karlovitz, Щелкин, Щетинков, Summerfield 等人则发展了经典的湍流燃烧理论。这时已逐渐认识到,限制燃烧过程的往往不是反应动力学而是传热传质。从四十年代到五十年代, Варшавский, Godsave, Penner, Палеев, Spalding, Предводителев, Хитрин, Hottel, Померанцев 等人基于扩散燃烧或扩散-动力燃烧的观点研究了液滴和炭粒燃烧。从五十年代末到六十年代, Von Karman 首先提出用连续介质力学来研究燃烧,称之为 Aerothermochemistry, 后来又被称为 Reacting Fluid Dynamics, 国内称之为“化学流体力学”或者“反应流体力学”。沿这一方向,钱学森, Penner, F. A. Williams, F. E. Marble, 董道义, 程心一等人进行了一系列的研究,把经典流体力学方法,诸如边界层及射流理论,摄动法等用于研究燃烧,此后在飞行器头部烧蚀问题中广泛开展了这类研究。与此同时也研究了物理因素对燃烧的作用,如超音速燃烧,声场及电磁场作用下的燃烧,振荡燃烧,放电和燃烧的相互作用等。随着大型电子计算机的出现,从七十年代初开始, D. B. Spalding, S. V. Patankar, 程心一, C. T. Crowe, D. T. Pratt, J. Swithenbank, L. D. Smoot 等人比较系统地把计算流体力学方法用于研究层流及湍流气体燃烧,液雾及煤粉燃烧,包括有回流及旋流的燃烧,建立了燃烧的数学模拟方法及数值计算方法,发展了一系列计算抛物型问题及椭圆型问题的二维及三维的通用程序。与此同时,激光诊断技术的发展使人们有可能用非接触法直接量测有燃烧条件下的气体速度、温度、组分浓度、颗粒速度、浓度及尺寸分布等,从而使得对燃烧机理的了解不断深入。可以看到,运用基本理论,数学模型,激光诊断这三样武器,人们必将对燃烧这个人类在前五十年尚未了解清楚的现象会有更完整和更深入的认识,从而使燃烧理论由描述性的、半经验性的科学走

向严密科学,更有效地为工程设计、产品研制及使用服务。

参 考 文 献

- [1] 恩格斯,自然辩证法,人民出版社,1955.
- [2] 刘仙洲,中国在原动力方面的发明,机械工程学报,第一卷,第一期,1953.
- [3] 刘仙洲,中国机械工程发明史,第一编,科学出版社,1962.
- [4] 张子高,中国化学史稿,古代之部,科学出版社,1964.
- [5] 周力行,燃烧物理学(清华大学热物理专业讲义),1964;1966.
- [6] 周力行,在“坂田昌一基本粒子模型”座谈会上发言,自然辩证法研究通讯,第四期,1965.
- [7] A. M. Kanury, Introduction to Combustion Phenomena, Gordon and Beach, 1977.
- [8] A. Stambuleanu, Flame Combustion Processes in Industry, Abacus Press, 1976.
- [9] Л. Н. Хатрин, Физика Горния и Взрыва, Изд. МГУ, 1957.
- [10] Г. Ф. Кнорре, Топочные Процессы, Госэнергоиздат, 1959.
- [11] Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и Теплопередача в Химической Кинетике, Изд АН СССР, 1947.
- [12] В. В. Померанцев, Основы Практической Теории Горения, Энергия 1973.
- [13] B. Lewis, Von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, 1961.

第一章 多组分反应流体的基本定律及基本方程

化学流体力学 (Aerothermochemistry) 或称为反应流体力学 (Dynamics of Reacting Fluids) 指的是由连续介质力学的观点来研究各种有化学反应的流动过程 (例如燃烧, 爆震, 各种化工装置中的流动, 化学激光, 有化学反应的等离子体等等), 这些过程都是有化学反应和有传热传质的多组分气体流动, 或简称为多组分反应流体的流动。所谓多组分, 例如对燃烧而言, 至少包括一种以上的燃料气、一种以上的氧化剂、燃烧产物及惰性气的中性分子以及各种原子、自由基、离子、电子等等。有时在流动中还有电磁现象 (例如流动处于电磁场中) 或者多相效应 (例如流动中有颗粒群) 发生。化学流体力学的主要任务是研究反应动力学因素和流体力学因素或物理因素, 如时平均流动、湍流脉动、导热、扩散、导电等等的相互作用问题。

多组分反应流体中, 气体的热力学性质和输运性质, 如 $\rho, c_p, \mu, D, \lambda, \sigma$ 等等不仅是压力和温度的函数, 也是组分的函数, 有时还是温度的强烈非线性函数 (高温情况下)。描述这一类流动的基本方程中必然有扩散方程出现, 而且在扩散方程和能量方程中出现了化学反应所造成的物质源, 物质汇, 热源, 热汇。因此, 即使在无电磁效应和无多相效应的层流情况下, 化学流体力学所面临的问题在物理上也远比常规流体力学复杂。如果再加上湍流和多相效应, 那就更要复杂得多。从数学上看, 在这里遇到的往往是强烈非线性的联立偏微分方程组求解问题, 经典的解析方法很难发挥作用, 因而数值分析方法在这一领域中的重要性就更加显得突出了。

§ 1.1 多组分气体的基本关系式

考察一个多组分气体的微元, 其中总质量密度应当是各组分质量浓度之和, 即

$$\rho = \sum_i \rho_i \quad (1.1)$$

气体的总压应当是各组分的分压之和, 即

$$p = \sum_i p_i \quad (1.2)$$

i 组分的质量相对浓度和克分子相对浓度为

$$Y_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad X_i = \frac{p_i}{p} \quad (1.3)$$

气体总质量密度和克分子密度或克分子浓度之间的关系是

$$\rho = nM \quad (1.4)$$

i 组分质量浓度和克分子浓度之间的关系为

$$\rho_i = n_i M_i \quad (1.5)$$

除少数很高的温度或很高的压力情况之外, 大多数燃烧及其他反应过程中可以认为多组

分气体混合物及其各组分都服从理想气体的状态关系,因之可以写出:

$$\begin{cases} p_s = \rho_s \frac{R}{M_s} T = n_s RT \\ p = \rho \frac{R}{M} T = nRT \end{cases} \quad (1.6)$$

故得

$$X_s = \frac{p_s}{p} = \frac{n_s}{n}$$

由于

$$n = \sum n_s$$

和

$$\rho = \sum \rho_s = \sum n_s M_s = nM$$

从而得到平均分子量与各组分分子量、质量相对浓度与克分子相对浓度之间的如下关系:

$$M = \sum X_s M_s \quad (1.7)$$

$$X_s = Y_s \frac{M}{M_s} \quad (1.8)$$

$$\sum \left(Y_s \frac{M}{M_s} \right) = 1 \quad (1.9)$$

$$M = (\sum Y_s / M_s)^{-1} \quad (1.10)$$

$$\frac{M}{M_s} = (M_s \sum Y_s / M_s)^{-1} \quad (1.11)$$

如果多组分混合气中各组分分子量差不多(即 $M_1 \approx M_2 \approx \dots \approx M_s \approx \dots$) 或其中某一组分质量浓度大大超过其他组分 ($Y_s \gg Y_1, Y_s \gg Y_2, \dots$), 则将有

$$M \approx M_s$$

或者

$$X_s \approx Y_s$$

现在来考察多组分有反应气体中的运动和扩散。一般地说,多组分气体中有三类宏观运动速度:

\mathbf{v} ——混合气相对于实验室坐标系的速度;

\mathbf{v}_s —— s 组分相对于实验室坐标系的速度;

\mathbf{V}_s —— s 组分相对于混合气的运动速度,即扩散速度。

\mathbf{V}_s 也称漂移速度,是分子乱运动的统计平均效果。处于平衡态的 Maxwell 气体,其漂移速度为零。按上述定义¹⁾,显然应当有

$$\mathbf{V}_s = \mathbf{v}_s - \mathbf{v} \quad (1.12)$$

与上述几种线速度相对应的有

$$\text{混合气总物质流 } \rho \mathbf{v} = \mathbf{g}$$

$$\text{组分物质流 } \rho_s \mathbf{v}_s = \mathbf{g}_s$$

1) 各组分扩散的平均线速度可以有不同的定义。这里规定为 s 组分相对于实验室坐标系的统计平均速度与混合气质量平均速度之差,但也可规定为前者与混合气的克分子平均速度之差。

组分扩散流 $\rho_s \mathbf{V}_s = \mathbf{J}_s$

显然, s 组分相对于实验室坐标系运动的物质流,应当等于混合气所携带的该组分物质流加上该组分相对于混合气的扩散物质流,即

$$\mathbf{g}_s = \rho_s \mathbf{v}_s = \mathbf{J}_s + Y_s \rho \mathbf{v} = \rho_s \mathbf{V}_s + \rho_s \mathbf{v} \quad (1.13)$$

混合气物质流应当是各组分物质流之和,即

$$\mathbf{g} = \rho \mathbf{v} = \Sigma \mathbf{g}_s = \Sigma \rho_s \mathbf{v}_s = \Sigma \rho_s \mathbf{V}_s + \mathbf{v} \Sigma \rho_s = \Sigma \rho_s \mathbf{V}_s + \rho \mathbf{v}$$

因而得到

$$\Sigma \rho_s \mathbf{V}_s = \Sigma \mathbf{J}_s = 0 \quad (1.14)$$

式(1.13)和(1.14)指出,混合气中组分的扩散流不等于组分的物质流,并且通过混合气微元体表面各组分扩散流的总和是零。这意味着扩散流的总和对混合气整体运动没有影响。还必须注意,各组分扩散线速度的总和不为零,即

$$\Sigma \mathbf{V}_s \neq 0$$

下面讨论一下输运定律的基本关系。实验表明,除了通常存在的温差导热、浓差扩散、电位差导电等物理现象之外,有时还出现“交叉输运”现象^[23],如温差导电(Peltier效应),温差扩散(Soret效应),浓差导热(Dufour效应)等等。广义输运定律可表达为各种通量(flux) J_i 和各种广义“力” X_k 间的如下线性关系:

$$J_i = \Sigma L_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.15)$$

其含义是,各种“力”都对某一通量有贡献。 L_{ik} 是广义输运系数,其中 L_{ii} 为主导输运系数,如通常的导热系数、扩散系数、导电系数、粘性系数等, $L_{ik}(i \neq k)$ 则为交叉输运系数,如热扩散系数、浓差导热系数、温差导电系数等。在各向同性情况下, L_{ii} 、 L_{ik} 为标量,而在各向异性情况下(如磁场中导电), L_{ii} 、 L_{ik} 往往是张量。根据统计力学的涨落理论,Onzager 提出一个“互易关系”^[23],认为交叉输运是对称的,即

$$L_{ik} = L_{ki}$$

在通常的有反应的气体系统中,大多数情况下,交叉输运现象可以不予考虑。

由浓度梯度引起的组分扩散,在双组分的情况下,唯象的扩散定律可表达为

$$J_{1j} = \rho_1 V_{1j} = -\rho \frac{M_1 M_2}{M^2} D_{12} \frac{\partial X_1}{\partial x_j} \quad (1.16)$$

其中 D_{12} 为组分 1 与 2 间的双元分子扩散系数。考虑到

$$Y_1 = X_1 \frac{M_1}{M} = \frac{X_1 M_1}{X_1 M_1 + (1 - X_1) M_2}$$

可有

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_j} = \frac{M_1 M_2}{M^2} \frac{\partial X_1}{\partial x_j}$$

从而得到常见的 Fick 定律形式

$$J_{1j} = -\rho D_{12} \frac{\partial Y_1}{\partial x_j} \quad (1.17)$$

上式也可改写成 Maxwell-Stefan 形式:

$$V_{1j} = -D_{12} \frac{\partial \ln Y_1}{\partial x_j} \quad (1.18)$$

对两种组分以上的多组分气体,采用一种近似处理,即考察某一组分扩散时,把其余所有组分看成是类似二元扩散中的另一组分,扩散定律在形式上仍然保持 Fick 定律的样子,即

$$J_{ij} = -\rho D_s \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \quad (1.19)$$

只不过其中的扩散系数 D_s 不只和各组分分子碰撞截面有关,还和各组分浓度有关,因此在实际计算中往往还不得不采用进一步的简化假定,例如设 $D_1 = D_2 = \dots = D_s = D$ 等等。

多组分气体中导热的热流和单组分气体不同的是,还要考虑通过以质量平均速度而运动的混合气体微元表面各组分扩散流所带入的和带出的焓(包括化学焓)的净差所造成的能流。因此多组分气体中的导热热流可表示为修正的 Fourier 定律形式:

$$q_j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + \sum \rho_s V_{sj} h_s \quad (1.20)$$

其中 h_s 为 s 组分的焓,包括化学焓在内,即

$$h_s = h_{0s} + \int_0^T c_{ps} dT \quad (1.21)$$

h_{0s} 为 s 组分的生成焓, c_{ps} 为 s 组分的比热,一般也是 p, T 的函数。

多组分气体中的应力张量,在宏观上与单组分气体相同,即服从牛顿流体的广义牛顿粘性定律^{[13],[15]}:

$$p_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - p \delta_{ij} - \left[\frac{2}{3} (\mu - \mu') \frac{\partial v_j}{\partial x_j} \right] \delta_{ij} \quad (1.22)$$

其中 p_{ij} 为应力能量, $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)$ 为变形率张量, δ_{ij} 为单位张量 ($i = j$ 时, $\delta_{ij} = 1$; $i \neq j$ 时, $\delta_{ij} = 0$), μ 为粘性系数, μ' 为膨胀粘性系数或第二粘性系数¹⁾,按 Stokes 所作假设, $\mu' = 0$, 这适用于一般情况(但对爆炸一类体积变化较大的过程,有可能必须考虑 μ')。对于多组分气体,出现在变形率张量中的 v_j, v_i 代表混合气的质量平均速度,而粘性系数 μ 和 μ' 则不仅是温度、压力的函数,还是组分的函数。

以上的 Fick 定律、Fourier 定律和广义牛顿定律中所包含的扩散系数、粘性系数及导热系数,按分子动力论的一阶近似理论^[7,8],由下列式子给出

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2} \left[\frac{kT(M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$[\mu]_1 = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{kMT}}{\pi^{1/2} \sigma^2}$$

$$[\lambda]_1 = \frac{5}{2} [\mu]_1 c_v = \frac{75}{64\sigma^2} \left(\frac{k^3 T}{\pi M} \right)^{1/2}$$

1) 式 (1.22) 也有时写成为

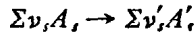
$$p_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - p \delta_{ij} + \mu'' (\nabla \cdot \mathbf{v}) \delta_{ij}$$

并称 μ'' 为第二粘性系数^[13]。

其中 σ, σ_{12} 表示分子碰撞截面, k 为 Boltzmann 常数, M_1, M_2, M 为组分 1、组分 2 或一种气体的分子量。

§ 1.2 化学反应动力学的基本关系式

若化学反应的当量关系式为



其中 A_s, A'_s 表示原有组分和生成组分的化学符号, ν_s, ν'_s 为相应的化学当量比系数, 而 s 组分反应率 w_s 的定义为单位时间单位体积内该组分由于反应所消耗或生成的质量, 即

$$w_s = - \left(\frac{dC_s}{dt} \right)_{\text{chem}}$$

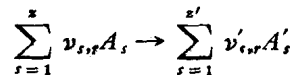
则经典质量作用定律为

$$w_s = k_s \prod_{s=1}^z C_s^{\nu_s} \quad (1.23)$$

其中 C_s 可以是质量绝对浓度 ρ_s , 也可以是克分子(摩尔)绝对浓度 $X_s M_s$, z 为原有物组分总数, ν_s 为反应的分子数, 就等于化学当量比系数, k_s 为反应率系数。多数情况下反应的真实级数与分子数不一致, 反应率表达式为

$$w_s = k_s \prod_{s=1}^z C_s^{m_s} \quad (1.24)$$

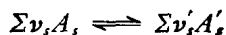
其中 $m_s \neq \nu_s$, $\Sigma m_s \neq \Sigma \nu_s$, 而且往往是 $\Sigma m_s < \Sigma \nu_s$, Σm_s 为反应的真实级数。如果同时有若干个基元反应, 其中第 r 个基元反应为



则 s 组分总反应率为

$$w_s = \sum_r w_{s,r} = \sum_r k_{s,r} \prod_s C_s^{m_{s,r}} \quad (1.25)$$

对可逆反应



可有正反应率:

$$w_{s+} = k_s \prod_s C_s^{m_s}$$

逆反应率:

$$w_{s-} = k'_s \prod_s C_s^{m'_s}$$

及净反应率:

$$w_s = w_{s+} - w_{s-} = k_s \prod_s C_s^{m_s} - k'_s \prod_s C_s^{m'_s} \quad (1.26)$$

如果同时有若干种可逆的基元反应, 则 s 组分的反应率乃是

$$w_s = \sum_r w_{s,r} = \sum_r \left(k_{s,r} \prod_s C_s^{m_{s,r}} - k'_{s,r} \prod_s C_s^{m'_{s,r}} \right) \quad (1.27)$$

反应率系数 k_s 是温度的强烈非线性函数, 通常表达为 Arrhenius 定律形式

$$k_s = k_{s,0} \exp(-E/RT) \quad (1.28)$$

其中 E 为活化能, R 为通用气体常数. $k_{s,0} = B_s T^\alpha$ 为指数前因子, $0 < \alpha < 1$, $\alpha \approx 0.5$. 在分析化学流体力学问题时, 往往把反应看成为一个等价的一步反应, 其统观的反应率表达式为

$$w_s = k_{s,0} \rho^{\sum m_s} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_s Y_s^{m_s} \quad (1.29)$$

当然这里的 $k_{s,0}$ 、 E 、 m_s 、 $\sum m_s$ 只能具有纯经验的意义了.

§ 1.3 基本守恒方程

1.3.1 Reynolds 输运定理

设想在多组分气体中取一控制体积 V , 控制体积的包围面积为 S , 其中的各组分均占据同一体积 V , 追踪此控制体积随运动的变化, 及因此而产生的其中各种量随时间的变化. 若控制体积中某一特征量为 φ , 控制体积中该特征量总和为 Φ (φ 可以是某组分的性质, 也可以是混合气的某种性质), 则有

$$\Phi(t) = \int_V \varphi(x_i, t) \delta V$$

该量因运动而发生的对时间变化率, 即“真导数”乃是

$$\begin{aligned} \frac{D\Phi(t)}{Dt} &= \int_V \frac{D}{Dt} (\varphi \delta V) = \int_V \frac{D\varphi}{Dt} \delta V \\ &+ \int_V \varphi \frac{D\delta V}{\delta V \cdot Dt} \delta V = \int_V \left(\frac{D\varphi}{Dt} + \varphi \frac{\partial v_j}{\partial x_j} \right) \delta V \end{aligned}$$

或者

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \int_V \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial(\varphi v_j)}{\partial x_j} \right] \delta V \quad (1.30)$$

其意义是, 拉格朗日坐标中体积 V 内某种性质 φ 在流动中随时间的变化率等于欧拉坐标体积 V 内该量 φ 静止的时间变化率加上对流运动造成的 φ 的变化率. 上式即 Reynolds 输运定理. 按散度定理, 应当有

$$\int_S \varphi v_n dS = \int_V \frac{\partial(\varphi v_j)}{\partial x_j} \delta V$$

故有

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \int_S \varphi v_n dS \quad (1.31)$$

1.3.2 连续方程(混合气质量守恒)

如果由式 (1.30) 出发, 取 $\varphi = \rho$, 则由于混合气质量守恒关系:

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{D}{Dt} \int_V \rho \delta V = 0$$

代入式(1.30), 得到

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} \right] \delta V = 0$$

由于体积 V 是任意选的, 从而得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (1.32)$$

考虑到 $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ 也可以将上式写为

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.33)$$

由此可见多组分气体连续方程在形式上和单组分气体相同。

1.3.3 各组分质量守恒方程(扩散方程)

如果考察组分 s 的守恒, 可以取 $\varphi = \rho_s = Y_s \rho$, 则有

$$\frac{D\varphi}{Dt} = \frac{D}{Dt} \int_V \rho Y_s \delta V$$

控制体积 V 中 s 组分质量 (该质量占据的体积是 V) 随整个混合气质量平均流动的变化应当由两部分组成, 一个是体积 V 中由于化学反应引起 s 组分的净生成率或净消耗率, 再一个是通过包围表面 S 该组分扩散流的总和, 因此可以写出

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho Y_s \delta V + \int_S \rho_s V_{,in} dS + \int_V w_s \delta V = 0$$

由扩散的 Fick 定律可知

$$J_{,i} = \rho_s V_{,i} = -\rho D_s \frac{\partial Y_s}{\partial x_i}$$

由 Gauss 定理可得

$$\int_S \rho_s V_{,in} dS = \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_s V_{,i}) \delta V = - \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_s \frac{\partial Y_s}{\partial x_i} \right) \delta V$$

按(1.30)式可得

$$\frac{D}{Dt} \int_V \rho Y_s \delta V = \int_V \left[\frac{\partial(\rho Y_s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s v_i) \right] \delta V$$

由于体积 V 是任意选取的, 因此得到

$$\frac{\partial(\rho Y_s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s v_i) = - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s V_{,i}) - w_s$$

或者

$$\frac{\partial(\rho Y_s)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho Y_s v_i) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_s \frac{\partial Y_s}{\partial x_i} \right) - w_s \quad (1.34)$$

这就是 s 组分的质量守恒方程。如果把混合气所有组分的质量守恒方程加在一起, 考虑到化学反应的总效果既不产生物质, 也不消灭物质, 即

$$\sum_i w_i = 0$$