

高等学校教材

燃 烧 学

(修订本)

西安交通大学 许晋源 徐通模 合编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

<i>Fo</i>	傅立叶准则数	<i>Pe</i>	贝克利准则数
<i>Fr</i>	佛鲁德准则数	<i>Pr</i>	普朗特准则数
<i>Phy</i>	火炬充满准则数	<i>Re</i>	雷诺准则数
<i>Gr</i>	葛拉晓夫准则数	<i>Sc</i>	施密特准则数
<i>Le</i>	路易士准则数	<i>Stk</i>	斯托克斯准则数
<i>Lp</i>	拉普拉斯准则数	<i>We</i>	韦伯准则数
<i>Nu</i>	努谢尔特准则数		

前 言

本书于1980年初版后已使用多年。1987年全国高等工业学校热能工程（锅炉）专业教学指导委员会全体会议上决定修订。

《燃烧学》是热能工程（锅炉）专业必修课。本书针对单独设置燃烧学课程的需要，讲述本专业需要的燃烧学理论及有关专业知识，比较侧重煤粉燃烧。理论方面有化学动力学、燃烧空气动力学、着火和燃尽的规律、煤粉燃烧的各种分析、流化床燃烧、相似和模化等。有关专业知识有合成氨装置一段转化炉顶部燃烧器、大型天然气燃烧器、各种类型的煤粉炉以及正在开发的循环流化床炉。

修订本与初版相比，除保持原有特色以外，又作了下列改进：

（1）进一步简明完整地论述燃烧学基础理论。例如增写了旋转射流、缓燃与爆燃的对比，煤的燃烧特性、结渣等。

（2）扼要反映了我国燃烧技术的发展。例如增写了夹心风、钝体、各种预燃室等。对今后的发展进行了展望，例如，燃烧引起的污染、煤利用技术的发展前途（气化、液化、水煤浆）等。

（3）新编了计算和思考习题，附有答案提示。

（4）采用法定计量单位和国家最新标准。

本书除注意思想性、科学性、先进性外，更注意了启发性和教学上的可行性，因此便于自学，适宜作为工厂科技人员继续教育之用。

本书由西安交通大学许晋源和徐通模合编。徐通模编写第二章，其余由许晋源编写。本书由清华大学曾瑞良审阅。

初版曾得到许多同志的关心和指正，提出一些宝贵的意见，这对修订工作帮助很大。欢迎同志们对此修订版继续批评指正，并向审阅人和一切帮助我们进行修订的同志们致以诚挚的谢意。

编 者

1989年2月

符号说明

一、物理量

A	燃料中灰分质量分数、灰中酸性成分之和	q_V	体积流量
a	热扩散率	R	普适气体常数、煤粉细度(带有下标表示筛孔尺寸)、轴对称射流喷口半径、边界层厚度、结渣指数
B	燃料消耗量、灰中碱性成分之和、喷口宽度	r	半径
b	平面射流喷口半高度及边界层厚度	\bar{r}	表示燃烧强度的系数、风量份额或风率
C	浓度、热容、可燃性指数	S	壁表面积(外表面积)
c	比热容	SMD	索太尔平均直径
D	质量扩散系数	s	火焰锋面厚度、距射流出口的距离、射流断面到喷口的轴向距离、横向射流轴心线弧距、喷孔口的中心距
d	直径	\bar{s}	表示传热强弱的系数
E	活化能	T	热力学温度
e	每千克燃料及其相应空气所带入炉膛的动能	t	摄氏温度
F	质量力(包括惯性力和离心力)	u	相对速度、火焰传播速度
FC	燃料中的应用基固定碳	V	燃料中挥发分产率的质量分数、容积
F_R	阻力	V^0	理论空气量
F_f	浮力	v	油滴速度
f	横截面积、活化中心繁殖速度	W	燃料中水分质量分数
G	重力、喷油量	w	气流速度
g	重力加速度、活化中心销毁速度	w_m	燃烧及化学反应速度
H	汽化潜热、生成热、回流区宽度	w'	速度脉动
h	高度、射流钻入深度	x	气体中某一组分的质量分数
i	比焓	\bar{x}	射流无量纲初始段长度
K	化学反应平衡常数、化学反应物质消耗量	α	过量空气系数、质量交换系数、对流放热系数、相交射流交角
k	化学反应常数	β	化学反应计量比、体胀系数
L	定型尺寸、回流区长度	δ	颗粒直径
l	长度(包括湍流混合长度)、射入深度		厚度
M	动量流率	ϵ	空隙率、射流湍动度
m	伴随流与主射流速度比	ζ	阻力系数
N	CO_2 的离解率	η	散热系数、煤粉燃尽率
n	化学反应级数、阻力关系中的指数	θ	射流无量纲初始温度、扩口角
O	煤粉的外表面积	κ	绝热指数
P	压力(总压力)	λ	热导率
Q	热量(燃烧热及散热)	μ	动力粘度、煤粉空气混合比(煤粉浓度)、流量系数
q	热负荷、固体燃料表面吸附氧的份额		
q_m	质量流量(卷吸质量流量)、质量扩散流率、回流质量流率		

ν 运动粘度、物质的量(摩尔数)
 ρ 密度
 σ 湍流切应力、油的表面张力
 τ 时间
 φ 相交射流变形率
 Ω 旋流强度
 ω 旋转角速度
 ω' 角速度脉动
 $[]$ 某反应物的浓度

二、下角标

b 表面的
 C 用浓度表示的
 ce 层流的
 cr 测热计的
 cx 淬熄的
 DW 低位的
 f 截面上的
 fh 飞灰的
 fr 放热的
 fs 辐射的
 gd 过渡段的
 gr 煤的干燥质的
 h 灰的, 回流
 hy 火焰的
 i 某种成分的, 着火的
 j 假想的, 横向射流
 k 空气的
 l 炉膛的
 lt 流体的
 lj 临界的
 lr 理论的
 m 化学反应的
 mf 煤粉的
 n 内部的
 N 由粘度考虑的
 p 用压力表示的或等压力的
 ph 平衡的
 pj 平均的
 q 气体的
 Q 全部的
 qr 强迫点燃的
 r 燃料的和燃烧的、径向的

rk 热空气的
 ru 乳化相的
 s 传热的
 S 疏分的
 sh 实际的
 t 湍流的
 T 熔点的
 Vo 容积热负荷的
 v 等容的
 w 外部的
 wl 回流的
 x x 方向的
 y y 方向的、烟气的
 yu 孕育的
 yx 有效的
 z z 方向的
 zh 着火的
 zl 质量的
 zs 轴线方向上的
 0 初始的
 1 图中某一点的、进口的、开始变形温度
 $1k$ 一次风
 2 图中某一点的、出口的、软化温度或半球温度
 $2k$ 二次风
 3 图中某一点的、熔化温度或流动温度
 250 粘度为 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的
 1000 粘度为 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的
 ∞ 远处未受扰动的
 φ 切向的

三、上角标

f 燃料分析基的
 r 燃料可燃基的
 y 燃料应用基的
 C 用碳量表示的
 O_2 用氧量表示的
 CO_2 用二氧化碳量表示的

四、无量纲相似准则数

Ar 阿基米德准则数
 Arr 阿累尼乌斯准则数
 $D_I \sim D_{IV}$ 达姆克勒第一至第四准则数
 Eu 欧拉准则数

目 录

前言

符号说明

第一章 化学动力学和化学平衡 1

- 一、化学反应速度 1
- 二、氢燃烧化学反应及链式反应主要规律 4
- 三、一氧化碳燃烧化学反应 7
- 四、烃的燃烧化学反应 8
- 五、化学平衡 9
- 六、燃烧热 13
- 习题 16

第二章 混合与传质 18

- 一、湍流的物理模型 18
 - 1. 湍流的物理本质——脉动 18
 - 2. 湍流的数学描写——雷诺方程式 20
 - 3. 湍流附加应力的假定 22
- 二、传热、传质和动量转移的比拟 26
 - 1. 分子运动扩散及湍流运动扩散 26
 - 2. 热量交换和质量交换比拟 28
- 三、自由射流中的混合与传质 30
 - 1. 自由射流中的积分守恒条件及二元微分方程式 31
 - 2. 自由射流中的混合和传质 35
- 四、旋转射流中的混合与传质 45
 - 1. 旋转射流的特性 45
 - 2. 旋流强度及旋转射流的流动型式 46
 - 3. 各种旋流器旋流强度的计算 47
 - 4. 旋转射流的实验研究结果 49
- 五、钝体射流中的混合与传质 54
 - 1. 回流区流动的特征参数 54
 - 2. 钝体几何参数对平均流动特性的影响 55
- 六、平行与相交射流中的混合与传质 56
 - 1. 平行与相交射流中混合和传质的动力参数条件 56
 - 2. 平行射流 58
 - 3. 相交射流 76

4. 垂直横向射流 81

习题 85

第三章 着火和气体燃料的燃烧 86

- 一、热着火过程 86
- 二、强迫点燃(或称点燃、强燃) 93
- 三、火焰传播 96
 - 1. 层流时的火焰传播 97
 - 2. 湍流时的火焰传播 102
- 四、扩散火焰与预混火焰 104
 - 1. 本生灯的燃烧过程及火焰结构 104
 - 2. 脱火与回火 107
- 五、气体燃料燃烧时的火焰稳定 109
- 六、气体燃料燃烧时的火焰长度 112
 - 1. 湍流扩散火焰长度 112
 - 2. 层流扩散火焰长度 114
 - 3. 影响扩散火焰长度的因素 115
- 七、点火 117
- 习题 118

第四章 液体燃料的燃烧 120

- 一、雾化 120
 - 1. 机械雾化器 120
 - 2. 蒸气—机械雾化器 124
- 二、油滴的燃烧过程 130
- 三、油雾炬的燃烧过程 133
- 四、油与空气的分配和调风器 134
- 五、稳焰 135
- 习题 141

第五章 碳燃烧化学动力学 142

- 一、异相化学反应速度 142
- 二、碳的燃烧化学反应 146
- 三、碳球燃烧速度与燃尽时间 152
- 四、煤粒的燃烧过程 167
- 五、煤的燃烧特性 172
- 习题 175

第六章 煤粉的火炬燃烧 176

- 一、煤粉气流的流动与分配 176

VI

二、气流燃烧的热工况	184	第八章 燃烧过程的相似与模化	234
1. 零元系统的燃烧热工况	184	一、相似理论在燃烧过程中的应用	234
2. 一元系统的燃烧热工况	189	1. 积分类比法	234
三、煤粉气流的着火过程	193	2. 流动的相似	236
四、旋转射流的着火	198	3. 对流放热的相似	237
五、直流射流中煤粉的着火	201	4. 气-固双相流或载粉气流的相似	239
六、煤粉气流的燃尽过程	207	5. 燃烧过程的相似	241
七、燃烧中的污染物形成	219	二、燃烧空气动力过程的物理模化	244
八、结渣	221	1. 有关燃烧空气动力过程的物理模化	244
习题	222	2. 燃烧空气动力过程物理模化的实践	245
第七章 其他燃烧技术	224	三、燃烧空气动力过程的数学模化	252
一、煤利用技术的发展及其影响	224	1. 火焰传播的数字求解	252
二、沸腾炉的空气动力特性	225	2. 先锋火焰点火与电火花点火的 图解(参见图3-38)	255
1. 单颗粒物理模型	225	3. 稳焰器稳焰作用的图解	256
2. 密相物理模型	226	习题	258
三、沸腾炉燃烧过程与技术发展	229	参考文献	258
四、煤粉预燃室	232	习题答案或提示	258
习题	233		

第一章 化学动力学和化学平衡

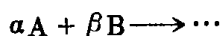
一、化学反应速度

我们在普通化学课程中已经了解了有关化学反应速度的一些知识。燃烧是一种化学反应，自然遵循着这些规律。现阐述于下：

(1) 反应速度一般用单位时间和单位体积内烧掉的燃料量或消耗掉的氧量来表示。

锅炉燃烧技术上常常用炉膛容积热负荷 q_v 来表征燃烧反应速度。炉膛容积热负荷是单位时间与单位体积内烧掉那些燃料所释放出来的热量，因此炉膛容积热负荷也就表征了燃烧反应速度。

(2) 质量作用定律说明了反应物浓度对化学反应速度的影响。按质量作用定律，如果化学反应的方程式是



那么反应速度 w_m 和反应物浓度 $[A]$ 和 $[B]$ 成如下的关系

$$w_m = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (1-1)$$

式中 k 为反应常数，也叫做比速度，方括号代表浓度。

式(1-1)中浓度指数之和 $\alpha + \beta = n$ 称为反应级数。

反应常数 k 反映了燃料进行燃烧化学反应难易的性质。这种性质称为活性或反应能力。例如，烷 C_nH_{2n+2} 、烯 C_nH_{2n} 与炔 C_nH_{2n-2} 相比，烷是饱和烃，其中键都是单键，活性较弱；烯是不饱和烃，其结构中有双键，活性就强一些；炔更不饱和，其结构中有三键，活性更强。

(3) 压力对化学反应速度的影响可从质量作用定律看出。从热力学知道，对于理想气体(完全气体)混合物中的每一组分可写出其状态方程式

$$p_A V = \nu_A RT$$

$$p_B V = \nu_B RT$$

其中 p_A 、 p_B 分别为两组分的分压力， V 为总容积， ν_A 、 ν_B 分别为两组分的物质的量， R 为通用气体常数， T 为热力学温度。

$$[A] = \frac{\nu_A}{V}$$

$$[B] = \frac{\nu_B}{V}$$

所以反应速度与反应物分压力 p_A 、 p_B 之间也存在如下的关系：

$$w_m \propto p_A^\alpha p_B^\beta$$

当系统的总压力 P 变化而其中各组分的物质的量的分数保持不变时，这些分压力也和 P 成比例地变化。所以当压力变化时反应速度作如下的变化：

$$w_m \propto P^{\alpha+\beta}$$

$$w_m \propto P^n \quad (1-2)$$

严格地说，式(1-1)和式(1-2)仅适用于简单的气体化学反应(称为同相反应)。实际的燃烧化学反应总是十分复杂的，不仅有气体反应物参加，而且有时包含有液体反应物的汽化，也许还有固相反应物参加(称为异相反应)。化学反应的机理也是非常复杂的，然而式(1-1)和式(1-2)还是近似适用的。这时的反应级数不能从化学方程式简单地看出，而只能从实验结果求得。

表1-1是一般燃烧反应的级数。

表1-1 燃烧反应级数

燃 用 燃 料	反 应 级 数 的 大 概 数 值
煤 气	2
轻 油	1.5~2
重 油	1
煤 粉	1

有时还用到燃尽时间这一概念(如第五章第三节)。燃尽时间与压力的关系可作如下分析。设有某一定量的燃料空气混合物，当压力 p 变化时，其体积就会有如下变化：

$$V \propto p^{-1}$$

因此在一定质量的混合物中，单位时间内烧掉的反应物为

$$w_r V \propto p^{n-1}$$

燃尽时间 τ_0 应该与 $w_r V$ 成反比，所以就与 p^{n-1} 成反比

$$\tau_0 \propto p^{-(n-1)}$$

(4) 温度对化学反应速度的影响极大。一般讲，在常温下温度每提高 10°C ，化学反应速度将增加2~4倍，也就是说，化学反应速度近似地按等比数列增加。因此假设温度升高 100°C ，化学反应速度就大约增加 $3^{10} \approx 59000$ 倍。

温度对化学反应速度的巨大影响主要表现在反应常数上。这个关系称为阿累尼乌斯定律，表达如下：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-3)$$

式中 k —— 化学反应常数；

k_0 —— 另一常数，称为频率因子；

R —— 通用气体常数，其值为 $8.3144\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ；

E —— 指数，称为活化能，单位为 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ， E 可由实验测定；

T —— 热力学温度。

根据气体分子运动说，可以认为气体分子的运动速度有大有小，因此动能也有大有小。动能超过某一特定值 E 的分子在分子总数中的份额，根据速度分布计算，近似地等于 $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 。

分子与分子碰撞以后并不是每一对分子都会马上起化学反应的。只有那些动能很大，超过某一数值(即上述的活化能 E)而足以破坏其原有结构者才会起化学反应。这种分子称为活化分子。

活化分子起化学反应时的能量变化情况可用图1-1来表示。在化学反应之初，分子要吸收

一批能量。每一摩尔气体分子所吸收的这批能量就是活化能 E 。然后随着化学反应的进行，再放出大批能量。放出的能量除抵偿了活化能以外，还有多余。多余的能量就是化学反应的燃烧热 Q （或发热量）。

化学反应是由活化分子来完成的，所以活化分子浓度就决定了化学反应速度

$$w_r \propto \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

在质量作用定律式 (1-1) 中浓度 $[A]$ 与 $[B]$ 都不会和温度 T 成这样的关系，所以只有反应常数 k 才会与温度形成式 (1-3) 的关系。

当温度升高时，气体分子的平均动能增加，活化分子数就大大增加，所以化学反应速度急剧增加。

一般讲，活化能较小的化学反应速度较快。普通化学反应的活化能在 $(40 \sim 400) \text{kJ/mol}$ 的范围内。活化能小于 40kJ/mol 的化学反应速度极快，以至于瞬间就可完成。活化能大于 400kJ/mol 的化学反应速度极慢，可以认为不起化学反应。

由式 (1-3) 可得

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (1-4)$$

画在 $\ln k$ 对 $1/T$ 的坐标上就得到如图 1-2 的直线，其斜率为

$$\text{tg } \theta = -E/R$$

因此，在实验中测定了各种温度下的反应常数而画成图 1-2，便可求出活化能 E 。

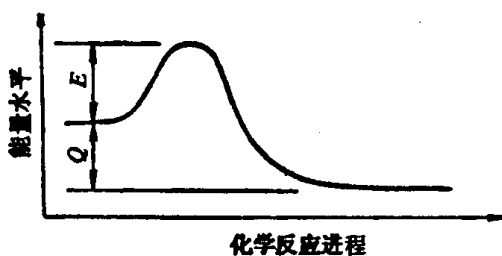


图1-1 化学反应中的能量变化

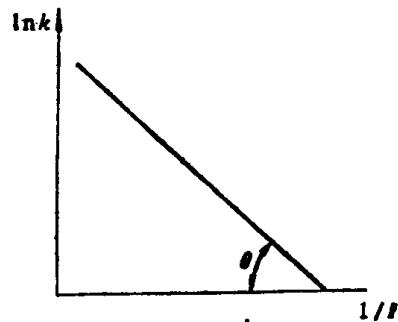


图1-2 $\ln k$ 对 $1/T$ 的曲线

图 1-3 为反应常数 k 对温度 T 的曲线。当温度由低到高逐渐增加时，反应常数（也可想象为化学反应速度）不断增加，而且增加的速度愈来愈大。这是与上述按等比数列增加相符合的。

由图 1-3 又可知道反应常数的增加速度最终将减慢下来。这个拐点 a 的对应温度可以用二次求导方法求出为 $E/2R$ 。通常拐点温度为 $2500 \sim 25000 \text{K}$ ，这在一般燃烧技术上是不可能达到的，因此我们一般只画出 k 对 T 曲线的前段。

提高温度对化学反应速度的影响可由下式看出

$$\frac{d}{dT}(\ln k) = \frac{E}{RT^2}$$

因而这种影响对于活化能大的反应更为显著。例如当温度由 1500K 提高到 1600K 时活化能 E

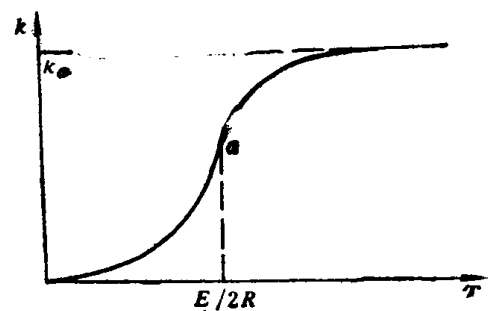
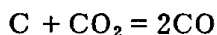
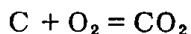


图1-3 k 对 T 的曲线
 a —拐点

= 80kJ/mol的化学反应将加速1.51倍而 $E = 160\text{kJ/mol}$ 的化学反应将加快2.3倍。

碳在燃烧过程中可能参加两个化学反应



后面一个化学反应的活化能约比前面一个化学反应大2.2倍,因此只有到温度很高时,后面一个化学反应才会占优势,碳才会按后面一个化学反应参加燃烧。

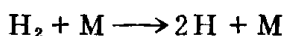
二、氢燃烧化学反应及链式反应主要规律

许多化学反应,几乎包括所有燃烧反应,不是简单地服从于前面所讲的质量作用定律和阿累尼乌斯定律。这些反应的许多特点无法用简单反应机理解释。例如氢和空气的混合物在某些温度和压力下会爆炸,在另一些温度和压力下则不爆炸。爆炸还要经历一小段时间的酝酿才会突然发生,这小段时间称为孕育时间。

氢燃烧的化学反应是按照链式反应的机理进行的。在氢和空气的混合物中存在着一些自由的原子O、H和根OH。这些原子和根遇到气体的分子时只需要较小的活化能就能发生化学反应,因而它们易于引起化学反应。这些原子和根称为活化中心。这些活化中心与分子发生化学反应时,虽然本身消灭了,但是反应结果又产生了新的活化中心。新的活化中心数目有时等于,有时还超过了老的活化中心数目,因而它们完全能够担负起“接班人”的任务,使化学反应继续下去。

氢燃烧的链式化学反应,其机理如下:

(1) 由于一些外来的影响,例如高能分子的碰撞等,氢分子分解成氢原子



式中 M代表气体中除氢以外的分子。

生成的活化中心形成了链式反应的起源。这种生成称为活化中心的初生。

(2) 氢原子遇到氧分子发生化学反应



其活化能为75.4kJ/mol。

氧原子和氢氧根分别引起了化学反应



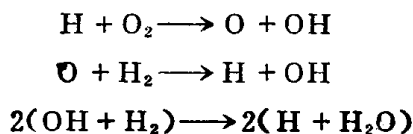
其活化能为25.1kJ/mol。



其活化能为41.9kJ/mol。

式(1-5)至式(1-7)这三个化学反应中,式(1-5)的活化能最大,所以它限制了整个燃烧化学反应的速度而成为决定性环节。

如果把式(1-5)至式(1-7)的一套反应进行一次作为一节“链”而写出其化学方程式就得到:



以上三反应的总和相当于以下化学方程式:



通过式(1-8)所示的这样一节链,一个氢原子造成了两个水分子,同时又再生了三个氢原子。这三个氢原子又引起了下一节链,不仅产生了更多的水分子,而且繁殖了更多的氢原子。整个燃烧化学反应就是这样一节链接着一节链地进行下去,所以它称为链式反应(或连锁反应)。

活化中心在不断繁殖的同时,也会由于其他原因而销毁,例如活化中心在空中互相碰撞而其能量被别的分子所夺走,或活化中心撞到容器壁面而销毁。

氢燃烧的链式反应机理使它具有许多特点。这些特点是不能用质量作用定律和阿累尼乌斯定律简单地加以解释的。质量作用定律和阿累尼乌斯定律不能简单地套用于燃烧反应的总化学方程式



但是对于组成链式反应的每一步反应,如式(1-5)至式(1-7),还是适用的。式(1-5)的化学反应是决定性环节,所以氢燃烧的化学反应总速度如果以生成的水分子来表示的话,就可写成

$$w_n = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = 2k[\text{H}][\text{O}_2] = 6 \times 10^8 \sqrt{T} \exp\left(-\frac{75.4\text{kJ/mol}}{RT}\right)[\text{H}][\text{O}_2] \quad (1-10)$$

式中 w_n 的单位为 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; 各浓度 $[\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]$ 单位为 mol/m^3 ; T 的单位为 K。

乘数 2 是考虑到每一节链产生两个水分子而引入的。

从式(1-10)看出,氢燃烧化学反应的速度,除了与温度、氧浓度等存在一般的关系以外,还与氢原子的浓度成比例。氢原子在反应中的变化是另具特色的。

如假定氢原子浓度为 C^{H} , 则可写出氢原子浓度的变化方程式如下:

$$\frac{dC^{\text{H}}}{d\tau} = w_0^{\text{H}} + fC^{\text{H}} - gC^{\text{H}} \quad (1-11)$$

式中 w_0^{H} ——氢原子初生的速度;

fC^{H} ——由反应式(1-5)至式(1-7)使氢原子繁殖的速度,其中 f 是比例常数;

gC^{H} ——活化中心在空中或壁面上销毁的速度,其中 g 是比例常数。

对方程(1-11)求解,且令起始条件,当时间 $\tau = 0$ 时, $C^{\text{H}} = 0$, 则得

$$C^{\text{H}} = \frac{w_0^{\text{H}}}{f - g} \{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \} \quad (1-12)$$

下面再就三种不同情况来讨论氢原子浓度的变化。

(1) $f < g$, 活化中心的销毁比繁殖快, C^{H} 的变化曲线如图1-4的 I 线,最后趋近于一渐近线

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} C^{\text{H}} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{w_0^{\text{H}}}{f - g} \{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \} = \frac{w_0^{\text{H}}}{f - g} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \} \\ &= \frac{w_0^{\text{H}}}{f - g} [\exp(-\infty) - 1] = \frac{w_0^{\text{H}}}{f - g} (0 - 1) = \frac{w_0^{\text{H}}}{g - f} \end{aligned}$$

因为氢原子的初生速度极小,这时的氢原子浓度极限也非常低,所以氢燃烧速度很低,实际上可忽略不计。

(2) $f = g$, 活化中心的销毁与繁殖速度相等, 如图1-4的Ⅱ线。

$$C^H = \lim_{f \rightarrow g} \frac{w_0^H}{f - g} \{ \exp[(f - g)\tau] - 1 \} = \lim_{f \rightarrow g} \frac{w_0^H}{f - g} \left[(f - g)\tau + \frac{(f - g)^2 \tau^2}{2!} + \dots \right] \\ = w_0^H \tau$$

(3) $f > g$, 活化中心的繁殖比销毁快, 如图1-4的Ⅲ线。

第2种情况下, 氢原子浓度缓慢地增加。第3种情况下氢原子浓度以指数函数的规律飞速增加, 反应速度也随之愈来愈大, 最后形成爆炸。

氢与空气的混合物随其压力、温度与浓度的不同, 可能会爆炸, 也可能不起化学反应。关键就在于活化中心的繁殖速度大于还是小于销毁速度。

当氢燃烧化学反应形成爆炸时, 反应速度随时间的变化情况可根据式(1-10)与式(1-12)得到

$$w_n \propto \exp[(f - g)\tau]$$

又可近似地写成

$$w_n = A \exp[(f - g)\tau] \quad (1-13)$$

式中 A 为一常数, 因为 $\exp[(f - g)\tau] \gg 1$ 。

公式(1-13)以图1-5中的实线Ⅰ表示。起初反应速度非常小, 实际上感觉不出。过一段时间以后, 反应速度才增大到可感觉的程度。

这段时间叫做孕育时间 τ_{yu} 。

设感觉得出来的反应速度为 w_{yu} , 则孕育时间可求出如下

$$\tau_{yu} = \frac{1}{f - g} \ln \frac{w_{yu}}{A} \quad (1-14)$$

因为活化中心繁殖的速度常数 f , 决定于反应式(1-5)至式(1-7)的速度, 也服从于阿累尼乌斯定律, 所以可近似地认为

$$\tau_{yu} \propto \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1-15)$$

因此当温度上升时链式反应的孕育时间大大缩短。

这里要指明, 式(1-13)与图1-5所示的链式反应加速进行的性质是由于活化中心不断繁殖所引起的, 至于反应时的温度仍假定不变。燃烧技术上所遇到的着火过程, 不仅活化中心不断繁殖, 而且温度也因为反应放热等因素而逐渐升高。温度升高也会使燃烧反应加速进行, 我们将在第三章中讨论这个问题。

链式反应经过一段孕育时间以后, 将显著地加速进行, 反应速度很快地达到很大的数值。在这以后, 虽然活化中心非常多, 但是氢和氧分子的浓度都已显著地减少, 反应速度过了最大点以后还要下降, 如图1-5的虚线Ⅱ所示。

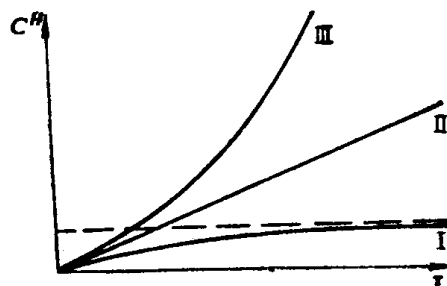


图1-4 氢原子浓度随时间的变化曲线

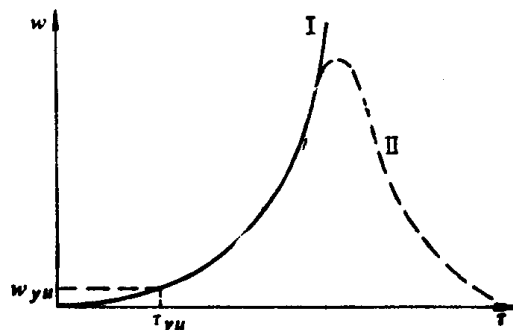


图1-5 爆炸过程中反应速度的变化

三、一氧化碳燃烧化学反应

一氧化碳的燃烧也是链式反应。氢和水蒸气对一氧化碳的燃烧反应具有触媒作用。因此一氧化碳与氧的混合物的燃烧化学反应应分别为“干燥”和“潮湿”混合物两种情况来讨论。

“干燥”的一氧化碳和氧燃烧时，臭氧 O_3 起着活化中心的作用。“干燥”的一氧化碳和纯氧的混合物要在 $660\sim 740^\circ\text{C}$ 以上才能着火。

当一氧化碳和氧的混合物掺有水蒸气（称为“潮湿”）或氢时，链式反应的机理有很大的改变。这时活化中心 H 、 O 、 OH 除按上节所述式（1-5）至（1-7）繁殖外还和 CO 发生反应



式中 M 表示其他分子。

如果掺在 CO 与 O_2 混合物中的不是 H_2 而是 H_2O ，那么 H_2O 将会有一部分转化成 OH ，也会引起式（1-16）等的反应。

O 、 OH 等活化中心所造成的燃烧速度要快得多，因此“潮湿”的一氧化碳的爆炸要比“干燥”的一氧化碳容易发生。当一氧化碳与纯氧的混合物中掺有2%水蒸气时它到 $600\sim 640^\circ\text{C}$ 时就能着火。

理论和实验表示出：

（1）燃烧反应速度与一氧化碳浓度成比例

$$w_m = \frac{d}{d\tau} [CO] \propto [CO] \quad (1-18)$$

（2）燃烧反应速度在氧浓度低于5%时与浓度成比例，而当氧浓度大于5%时，则与浓度没有关系，如图1-6所示。

（3）燃烧反应速度和水蒸气浓度成比例

$$w_m = \frac{d}{d\tau} [CO] \propto [H_2O] \quad (1-19)$$

（4）燃烧反应速度还遵循质量作用定律和阿累尼乌斯定律，但这个关系主要由实验决定。这时的反应常数和活化能都只是折算值。许多实验中测得的活化能出入很大，通常为 $(80\sim 120)\text{kJ/mol}$ 。

锅炉的炉膛出口以至过热器区域的烟气温度都超过 700°C ，所以一氧化碳只要能与氧混合就可迅速地烧掉。锅炉烟气中如果发现有一氧化碳，这将完全归咎于混合不良。

锅炉的过热器区域，烟气温度超过 700°C ，过热器管束在气流中又起着产生湍动，加强混合的作用。如果在炉膛中产生了数量很大的一氧化碳而没有烧掉，那么这些一氧化碳流到过热器区域还会燃烧。这种现象叫后期燃烧。后期燃烧可能使过热器管壁温度过高而损坏。

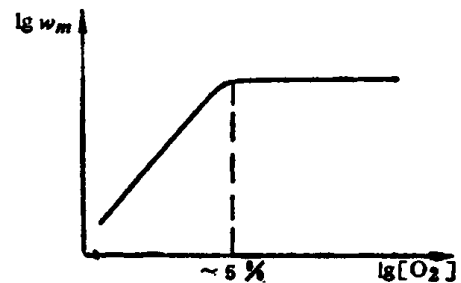


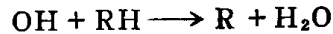
图1-6 一氧化碳燃烧反应速度与氧浓度 $[O_2]$ 的关系

四、烃的燃烧化学反应

烃 (C_nH_m) 的燃烧化学反应也是链式反应。

今以烷 C_nH_{2n+2} (或写作 RH , 其中烷基 R 代表 C_nH_{2n+1} , 此外烷基 R 又可看成 RCH_2 , 即碳原子数减掉 1 的另一烷基 R 与 CH_2 的结合) 为例说明之。

烷与氧的燃烧化学反应主要是由羟基 OH 作为活化中心引起的

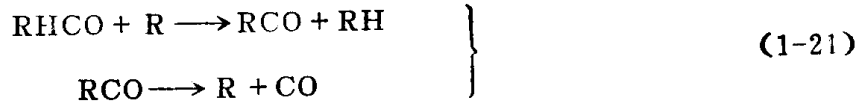


式中 OH 基与烷基 R 均具有自由键。

烷基 R 又进一步形成醛 $RHCO$ (这个 R 的碳原子数降低 1)



醛再进一步发生反应而生成烷

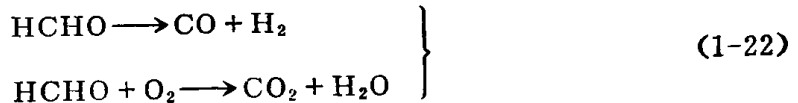


因此以上反应的综合结果形成了下列方程



其中右面的 RH 比左面的 RH 减少了 CH_2 。例如, 丙烷经过一系列反应先变成丙醛, 再生成乙烷。

烷经过这样一步一步地减短碳原子链, 最后都会变成甲烷。甲烷再生成甲醛, 而甲醛或者分解或者直接燃烧都比较顺利。



其间的甲醛能发出带白色的浅蓝色光。

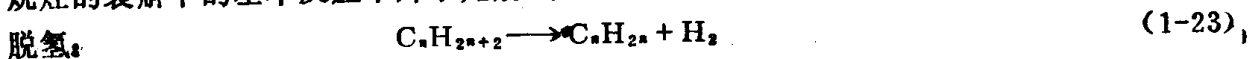
烃与空气的混合物在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 左右的温度下就会发生链式反应, 生成甲醛发出蓝光, 但由于某种机理仍使活化中心的销毁大于繁殖, 链式反应这时还不能引起爆炸。这种现象称为冷焰。条件不利时冷焰也会导致爆炸。石油产品在大气压力下受热, 其蒸汽和空气混合物按试验条件规定断续地接触火焰, 第一次出现短促闪火现象时的油品温度称为闪点。这种短促闪火就是冷焰。

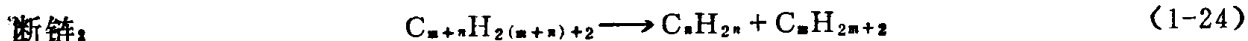
锅炉用燃料油根据国家标准规定用开口杯法测定闪点。

燃料油在无压或非密闭系统中加热时, 其加热温度不得超过闪点, 以免发生火灾, 一般加热温度要比闪点低 10°C 。但在密闭而受压力的系统中加热时可不受此限, 可以加热到雾化所要求粘度的对应温度。此时油管如有泄漏, 油气接触火焰仍很危险, 因此附近应严禁明火。

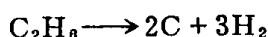
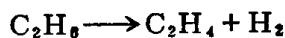
在烃的氧化化学反应的同时, 在因混合不匀而没有氧存在的地方, 烃产生了热裂解反应。

烷烃的裂解中的基本反应不外乎是脱氢反应和断链反应。

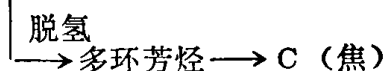
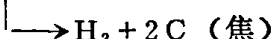




现在仍以乙烷为例。乙烷裂解包含着—系列脱氢反应



除了这些一次反应（或称初次反应）以外，生成的乙烯还可进一步发生以下二次反应



在温度刚超过500°C时主要由后一个反应即经过芳烃的中间阶段而产生焦炭。当达到900~1100°C以上时则主要是由于前一个反应即经过乙炔的中间阶段而产生碳黑（产生碳黑也称为析碳）。

当有催化剂存在时，烃的裂解速度加快。由石油裂解技术知道，在有催化剂存在时，反应温度即使降低到150~200°C，裂解速度仍可与无催化剂而温度高的时候一样。碳黑本身也能催化以后的裂解和碳黑生成。

不同种类的烃的裂解和碳黑生成速度是不一样的。甲烷在各种烃类中是最慢的。丁烷裂解和生成碳黑的速度要比甲烷快3~10倍。甲苯生成碳黑的速度大约比甲烷快几个数量级。总之，高级烃裂解析碳的反应速度比甲烷快得多，因此按析碳的严重性可把各种烃的次序排列成：渣油>重油>重柴油>轻柴油>汽油>液化石油气>天然气。更可认为，烃的含碳量与含氢量之比 $\frac{C}{H}$ （其百分率计算可取任何基）越大，那么析碳越多。

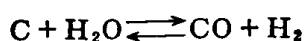
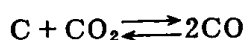
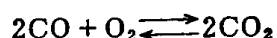
在含碳数相同的条件下，不饱和烃比饱和烃更易发生析碳反应。

析碳反应是在烃类热裂解过程中的二次反应。二次反应是在一次反应产生了足够数量的中间产物后才显著起来的。例如，甲烷在反应空间的停留时间超过0.5s左右时就会严重析碳。析碳将妨碍设备正常运行，引起燃料的浪费损失和造成环境污染。

为了防止析碳，燃烧技术上使一部分空气（称为一次风）在烃的受热阶段中就及早与烃混合，这样可以用氧化反应来阻抑裂解反应。此外，蒸汽雾化也可以减轻析碳。化工中则掺加一定数量的水蒸气，选择合适的温度、压力等工艺参数以及加快整个反应速度，缩短反应时间以阻抑二次反应，这样就可减轻析碳。

五、化学平衡

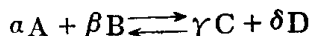
燃烧过程中常包含有许多可逆反应，例如



在高强度燃烧室中这种可逆反应常常成为引起不完全燃烧的重要因素，这种因素也常称为

CO₂ 等的离解。但在一般锅炉燃烧中这种可逆反应还不是引起不完全燃烧的重要因素。

我们知道，可逆反应进行到最后必然到达化学平衡。当系统到达化学平衡时可逆反应



的正向反应速度 w_1 与逆向反应速度 w_2 相等，于是系统的成分不再变化。除非温度和压力改变或者增减某一组分的数量而破坏了化学平衡，否则系统中各组分的量就不再变化。

正向反应速度（如前面公式 1-1）

$$w_{1m} = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta$$

逆向反应速度

$$w_{2m} = k_2 [C]^\gamma [D]^\delta$$

化学平衡时 $w_{1m} = w_{2m}$ ，于是可得到化学平衡时诸组分浓度之间的关系式：

$$\frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = \frac{k_1}{k_2} = K_c \quad (1-27)$$

式中 K_c 被称为该可逆反应在该温度下的平衡常数。

式 (1-27) 的意义表明，假使系统的组分浓度满足了式 (1-27)，那么系统处于化学平衡状态。否则系统就尚未达到化学平衡，于是反应将进行下去使组分浓度继续变化，直到式 (1-27) 被满足而达到化学平衡为止。

式 (1-27) 不允许误解为平衡常数 K_c 是组分浓度 $[A]$ 、 $[B]$ 等的函数。平衡常数是两个反应常数 k_1 与 k_2 之商而反应常数是不随浓度变化而只决定于温度的常数，因此平衡常数 K_c 也是不随浓度变化而只决定于温度的常数。

平衡常数 K_c 对于理想气体只是温度的函数而和压力无关。这一点可以用分子运动说来解释，这里不作讨论了。

读者也许要问，第一节不是说过化学反应速度的表达式 (1-1) 仅适用于简单的气相化学反应吗？为什么这里还能用式 (1-1) 来引出平衡常数的表达式 (1-27) 呢？

平衡常数的表达式 (1-27) 可以用化学热力学来引出，也可以用化学平衡状态下各种组分之间的许多可逆反应的平衡来求得。我们这里借用简单气相反应的质量作用定律表达式 (1-27) 来引出只是为了读者理解的方便，因此在这个推导中回避了烦复的准确推理。

平衡常数既可以如式 (1-27) 用成分浓度来表示，也可用成分分压力来表示。根据气体状态方程式，对某一组分 i （分别代表 A、B 等）可以得到

$$p_i V = \nu_i RT$$

式中 p_i ——该组分的分压力；

V ——气体总体积；

ν_i ——该组分的物质的量；

R ——通用气体常数；

T ——热力学温度。

某组分的浓度

$$[i] = \frac{\nu_i}{V}$$

代入上式后就得到分压力

$$p_i = [i] RT$$