

普通高等教育“十二五”规划教材

燃烧学

徐通模 主编 惠世恩 副主编

普通高等教育“十二五”规划教材

燃 烧 学

主 编	徐通模	
副主编	惠世恩	
参 编	周屈兰	谭厚章
	阎维平	汪 军
主 审	许晋源	



机械工业出版社

本书共三篇,从内容编排上分三个层次和七个章节展开。第一篇为学习燃烧学必须掌握的燃烧化学反应动力学和以动量、热量、质量传递为核心的燃烧空气动力学,这是燃烧学的理论基础;第二篇为燃烧科学内在的基本原理和规律,着重介绍燃料着火理论,气、油、煤燃烧过程特点;第三篇为启迪读者深入思考的几个热门科技命题:燃烧过程中 NO_x 的生成和控制、催化燃烧,燃烧数值模拟及燃烧实验的相似原理和模化方法等。全书各章都附有思考题和习题,有些还附有参考答案和提示,以帮助读者理解和掌握书中的核心内容。

本书可作为高等学校动力工程与工程热物理学本科教材,也可作为燃烧科技领域的研究生和工程技术人员以及广大燃烧科学爱好者有益的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

燃烧学/徐通模主编. —北京:机械工业出版社,2010.7
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-111-31441-7

I. ①燃… II. ①徐… III. ①燃烧学-高等学校-
教材 IV. ①0643.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第146079号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)
策划编辑:蔡开颖 责任编辑:蔡开颖 张丹丹
版式设计:张世琴 责任校对:吴美英
封面设计:张静 责任印制:杨曦
北京京丰印刷厂印刷
2011年1月第1版·第1次印刷
184mm×260mm·20.25印张·499千字
标准书号:ISBN 978-7-111-31441-7
定价:36.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010) 68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010) 88379649

读者服务部:(010) 68993821

封面无防伪标均为盗版

前 言

本书是在西安交通大学许晋源、徐通模合编的《燃烧学》1980年初版和1990年修订版的基础上，根据近年来燃烧科学技术的发展和人们对燃烧科学知识的需求，并充分考虑到多年来燃烧学课程教学实践的经验体会和热能工程专业大学生学习的感受，重新组织编写的全新版《燃烧学》教材。本书的编写和内容安排有如下思考和探索：

1. 本书的编者，除西安交通大学能源与动力工程学院热能工程系多年从事燃烧科学技术教学、科研和新技术开发的教师外，还特别组织了华北电力大学和上海理工大学的燃烧专家参加合作编写。其目的是进一步凝练各个类型的、有特色的高校在燃烧科学方面教学、科研的成果及教学实践的成功经验，使本书的内容更加充实，视野更加宽阔，可读性更强，同时更能充分地反映相关学科读者的需求。

2. 本书在内容组织和编排上，既充分考虑到燃烧科学的内在规律性和知识的交互性，又充分考虑到有利于读者对燃烧科学基本内容的学习、了解和掌握。坚持循序渐进、启迪思维、引人入胜、提高可读性的基本原则。本书分三篇，共七章。第一篇为“燃烧基础”，重点讲解了燃烧化学反应动力学和动量、热量、质量传递（即“三传”）的燃烧空气动力学基础知识；第二篇为“燃烧原理”，分别对着火理论和气、液、煤三类燃料的燃烧特点、基本规律及解决工程问题的科学方法进行了比较全面、完整、实际的描述和介绍；第三篇为“燃烧科学技术的新发展”，重点对当今燃烧科学技术发展中的四个科学问题，即 NO_x 的燃烧控制、催化燃烧、燃烧模化实验方法和燃烧数值模拟等进行了最基础性的阐述和介绍，以扩大读者的视野，启发读者的探索精神，唤起读者研究上述科学问题和相关燃烧新科学问题的兴趣以及下决心攻克科学问题的激情。

本书由西安交通大学徐通模任主编、惠世恩任副主编。第一章由华北电力大学阎维平教授编写，第二章由徐通模教授编写，第三章和第七章由西安交通大学周屈兰教授编写，第四章由上海理工大学汪军教授编写，第五章由西安交通大学谭厚章副教授编写，第六章由惠世恩教授编写。全书特请西安交通大学燃烧专家许晋源资深教授审阅，使编者深受教益，在此表示诚挚的谢意。

编者还要特别向本书参考文献的所有作者，向支持、关心本书出版的西安交通大学能源与动力工程学院院长助理李军副教授，向广大读者及所有给予帮助的朋友们表示深深的敬意。

由于编者知识、能力、阅历的局限性，恳请各位同行、同事和朋友们以及广大读者提出宝贵意见和建议。

编 者

目 录

前言

第一篇 燃烧基础

第一章 燃烧化学反应动力学基础	1	第二节 动量、热量和质量传递的比拟	40
第一节 燃烧化学反应动力学概述	1	一、分子运动扩散和湍流运动扩散	40
第二节 燃烧化学反应速率	2	二、热量交换和质量交换的比拟	43
一、浓度	2	第三节 湍流射流中的积分守恒条件	45
二、化学反应速率	3	一、湍流自由射流的特性	45
三、基元反应与总包反应	4	二、伴随流射流中的积分守恒条件	48
四、质量作用定律	4	三、自由射流的积分守恒条件	51
五、反应级数	5	四、“三传”过程中普遍适用的二元 微分方程组	51
六、基元反应的化学反应速率	6	第四节 湍流自由射流中的混合与传质	52
七、总包反应的化学反应速率	8	一、湍流自由射流轴心线上参数的变 化规律	52
第三节 影响化学反应速率的因素	9	二、大温差不等温自由射流的湍流混 合与传质	58
一、温度对化学反应速率的影响—— 阿累尼乌斯定律	9	三、射流本身因燃烧而不断升温情况 下的混合与传质	60
二、活化能 E 对化学反应速率的影响	11	四、气-固(液)两相射流中的混合与 传质	63
三、压力对化学反应速率的影响	13	第五节 旋转射流中的混合与传质	65
四、反应物浓度和摩尔分数对化学反 应速率的影响	14	一、旋转射流的特性	65
五、催化作用对化学反应速率的影响	15	二、旋流强度及旋转射流的流动 形式	67
第四节 链式化学反应	16	三、各种旋流器旋流强度的计算	69
一、链式反应的特点	16	四、旋转射流的一些实验研究结 果介绍	70
二、不分支链式反应	17	第六节 钝体射流中的混合与传质	75
三、分支链式反应	18	一、钝体射流的流动结构	75
四、分支链式反应的孕育与爆炸特点	22	二、钝体射流的流动特性	76
第五节 燃烧化学反应中的化学平衡	23	第七节 平行与相交射流中的混合与 传质	78
第六节 氮氧化物形成的化学反应机理	25	一、混合与传质的动力参数条件	78
思考题和习题	27	二、平行射流	79
参考文献	28	三、相交射流	86
第二章 燃烧空气动力学基础—— 混合与传质	29		
第一节 湍流的物理本质和数学描写	29		
一、湍流脉动	29		
二、湍流的数学描写——雷诺方程组	33		
三、湍流附加应力的假定	36		

四、横向射流	91	参考文献	97
思考题和习题	95		

第二篇 燃烧原理

第三章 着火理论	98	二、火焰稳定机理	154
第一节 着火的基本概念	98	三、高速气流中火焰的稳定	156
一、着火过程	98	四、火焰稳定的主要方法	159
二、着火方式与机理	98	第五节 湍流燃烧火焰特点	162
三、着火条件的数学描述	100	一、湍流火焰传播的皱折表面燃烧	
第二节 热自燃理论	100	理论	163
一、热自燃条件	100	二、湍流火焰传播的容积燃烧理论	166
二、热自燃温度	103	三、湍流扩散燃烧	167
三、热自燃界限	105	思考题和习题	169
四、热自燃孕育期	108	参考文献	169
第三节 链锁自燃理论	111	第五章 液体燃料燃烧	171
一、链锁自燃与热自燃	111	第一节 液体燃料的特性	171
二、链锁自燃条件	112	一、油类燃料特性	171
三、链锁自燃孕育期	114	二、其他液体燃料	174
第四节 强迫点燃理论	114	第二节 液体燃料的雾化	175
一、强迫点燃与热自燃	114	一、雾化过程及机理	175
二、强迫点燃方法	115	二、喷嘴	177
三、炽热物体点燃理论	115	三、液体燃料雾化性能	180
第五节 燃烧热工况	120	第三节 液滴的蒸发	182
一、零元系统的燃烧热工况	120	一、液滴蒸发时的斯蒂芬流	183
二、一元系统的燃烧热工况	125	二、相对静止环境中液滴的蒸发	183
思考题和习题	127	三、强迫气流中液滴的蒸发	186
参考文献	128	四、液滴群的蒸发	188
第四章 气体燃料燃烧	129	第四节 液滴燃烧	189
第一节 火焰传播	129	一、静止液滴的燃烧	190
一、火焰传播现象	129	二、强迫气流中液滴的燃烧	193
二、正常火焰传播	130	三、液滴群的燃烧	196
第二节 正常火焰传播速度	132	四、合理配风	197
一、正常火焰传播速度的理论求解		思考题和习题	199
及分析	132	参考文献	199
二、正常火焰传播速度的主要影响		第六章 煤的燃烧	200
因素	137	第一节 煤的燃烧过程、特点及其	
第三节 扩散火焰与预混火焰	141	热解	200
一、燃烧方式与火焰结构	141	一、煤的燃烧过程	200
二、气体燃料的预混燃烧	143	二、水分的蒸发过程及对燃烧的	
三、气体燃料的扩散燃烧	146	影响	201
第四节 火焰稳定的原理和方法	152	三、煤的热解与挥发分的燃烧	202
一、火焰稳定的基本条件	152	四、煤粒的着火	209

五、煤粒燃烧的一些实验研究结果	211	速率	238
六、影响煤粒着火的因素	212	第五节 多孔性碳球的燃烧	245
七、焦炭的燃烧特性	214	第六节 灰分对焦炭燃烧的影响	249
第二节 碳燃烧化学反应的过程	215	一、碳粒燃烧过程的物理模型	249
一、碳燃烧化学反应的步骤	215	二、不同燃烧温度下灰分对燃烧的影响	251
二、碳燃烧过程中的吸附和解吸	216	三、灰分对焦炭燃烧的其他影响	253
三、碳燃烧过程中的扩散	219	第七节 煤粉燃烧	253
第三节 碳的动力燃烧与扩散燃烧	222	一、煤粉气流的输送与分配	253
第四节 碳的燃烧化学反应	226	二、煤粉气流的着火	259
一、碳的晶格结构	228	三、旋转射流中煤粉的着火	265
二、碳与氧的反应机理	228	四、直流射流中煤粉的着火	269
三、碳和二氧化碳的反应机理	231	五、煤粉气流的燃尽过程	270
四、碳与水蒸气的反应	231	思考题和习题	273
五、表面反应的碳球燃烧速率	232	参考文献	274
六、二次反应对碳燃烧过程的影响	234		
七、具有空间二次反应的碳球燃烧			

第三篇 燃烧科学技术的新发展

第七章 燃烧科学技术发展中的几个科学问题	275	二、典型催化燃烧室	285
第一节 氮氧化物的生成机理及燃烧控制	275	三、催化燃烧催化剂的研究进展	288
一、概述	275	第三节 燃烧过程的相似与模化	293
二、煤燃烧过程中 NO_x 的生成机理	276	一、相似理论在燃烧过程中的应用	293
三、煤燃烧过程中 NO_x 的破坏机理	280	二、燃烧空气动力过程的物理模化	302
四、影响煤粉炉内 NO_x 生成的因素	282	第四节 燃烧过程数值模拟	303
第二节 催化燃烧	285	一、基本原理、算法与程序特点	303
一、催化燃烧控制 NO_x 和 CO 生成的原理	285	二、数值模拟的结果	307
		思考题和习题	312
		参考文献	313

第一篇 燃烧基础

第一章 燃烧化学反应动力学基础

第一节 燃烧化学反应动力学概述

燃烧是燃料与氧气的剧烈化学反应，并伴随着发光、发热的现象。燃烧反应将燃料的化学能转化为热能，诸如锅炉、内燃机、燃气轮机等能量转换设备，均是以燃烧的形式实现化学能向热能，进而向机械能转换。化学反应是燃烧现象的基本过程，分为单相燃烧化学反应与异相燃烧化学反应。

从理论上研究燃烧化学反应过程主要用化学反应动力学法。有时假设燃烧组分近似处于可逆反应的平衡状态，这在许多条件下并不成立，但可指明化学反应的方向，也隐含着速率。

化学反应动力学研究化学反应机理与化学反应速率，涉及基元反应、链式反应、总包反应及异相反应中有固体参与的表面反应等，分子碰撞理论与链式反应理论是化学反应动力学的基础。

燃料在动力燃烧装置中的停留时间一般不超过 2s，譬如燃煤粉的大型电站锅炉；最短时间仅为数毫秒，譬如燃气轮机；也有长达数分钟，譬如燃煤循环流化床锅炉。燃料在动力燃烧装置中的压力从常压至数个兆帕不等，还有在诸如微尺度、微重力等极端物理条件下的燃烧。在各种条件下，不仅要在燃烧室内完成燃烧反应、释放热量，还要抑制与燃烧有关的污染物的产生。污染物也发生各种化学反应，这也是本学科的研究对象。

在相当一部分燃烧过程中，化学反应速率对燃烧过程起着控制作用，譬如，着火、熄火及火焰传播等过程与化学反应动力学过程密切相关，并且，化学反应动力学过程决定了所有燃烧过程中污染物的生成与破坏。因此，在分析实际燃烧问题、抑制污染物生成、燃烧过程数值模拟以及设计各种动力燃烧装置中，均需要详细了解各种燃烧化学反应动力学机理以及影响燃烧反应速率的规律。得益于近 20 年来化学各领域的研究成果，在探明反应物到反应产物的化学反应途径、基元化学反应、揭示 NO 等的生成机理及测定反应速率等方面，积累了大量实验与分析数据，较大地丰富了燃烧化学反应动力学的内容。

化学反应动力学的研究对象是理想掺混、温度均匀的化学反应系统，而绝大多数实际燃烧过程为湍流燃烧，流动、传热与传质效应将发挥作用，因此，解决实际燃烧问题要依赖于燃烧化学动力学与湍流流体力学的紧密耦合，前者为一阶常微分方程描述的反应动力学方程，而后者为二阶偏微分方程组描述的湍流流体力学方程。目前，采用基于计算流体力学

的计算机数值求解方法，联立并求解反应动力学方程与质量、动量及能量平衡方程组，虽然已经能够为解决许多实际燃烧问题提供有价值的参考，但还大大依赖于完善的燃烧模型、详细可靠的数据及燃烧化学反应动力学的发展。

第二节 燃烧化学反应速率

在燃烧化学反应进行过程中，燃料、氧气与燃烧产物的浓度或质量都是不断变化的，反应进行得越快，单位体积、单位时间内燃料与氧气消耗的量越多，产生的燃烧产物也越多，因此，采用化学反应速率来描述燃烧化学反应进行的快慢。

一、浓度

化学反应速率的描述首先与参与反应的物质的浓度有关。一般情况下，参加反应的气态物质均采用物质的浓度来表示。物质的浓度是以单位体积内所含的物质的量来确定的，物质的量用质量、物质的量表示，对应的物质的浓度就有质量浓度 (kg/m^3)、物质的量浓度 (mol/m^3)，不同浓度之间可以进行换算。用质量、物质的量的相对值来表示某物质在混合物中的含量时，则相应质量分数 (%)、摩尔分数 (%)。

1. 质量浓度

质量浓度是指单位体积的混合物中某一组分 A 的质量，可以表示为

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad (1-1)$$

式中， ρ_A 是 A 组分的质量浓度 (kg/m^3)； m_A 是 A 组分的质量 (kg)； V 是混合物的体积 (m^3)。

2. 物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度，可以表示为

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad (1-2)$$

式中， c_A 是 A 组分的物质的量浓度 (mol/m^3)， n_A 是 A 组分的物质的量 (mol)； V 是混合物体积 (m^3)。

在混合气体中，某组成气体的状态方程式为

$$p_A V = n_A R T \quad (1-3)$$

式中， R 是摩尔气体常数， $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

引入物质的量浓度的定义，可得

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (1-4)$$

式 (1-4) 表明气体的物质的量浓度与其分压力成正比。

3. 摩尔分数

摩尔分数为某物质的物质的量与同一容积内混合物的物质的量之比值，即

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \quad (1-5)$$

式中， n_A 、 n_B 是组分 A、B 的物质的量。

摩尔分数与物质的量浓度之间的关系为

$$x_A = c_A \frac{RT}{p} \quad (1-6)$$

二、化学反应速率

在单相化学反应中，化学反应速率是指单位时间内参与反应的初始反应物或反应产物的浓度变化量，其数学表达式为

$$w = \pm \frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} \quad (1-7)$$

式中， w 是化学反应速率； Δc_A 是初始反应物或反应产物的浓度变化量； $\Delta \tau$ 是时间间隔。

如果采用初始反应物的浓度变化来计算，由于其浓度随反应进程而不断减少，为了使 w 为正值，则在式前加“-”号。

式(1-7)所表示的化学反应速率是化学反应的平均速率，是指在某一时间间隔内反应物浓度的平均变化值。如果时间间隔 $\Delta \tau \rightarrow 0$ 而速率趋于极限，则可以得到反应的瞬时速率

$$w = \pm \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} = \pm \frac{dc_A}{d\tau} \quad (1-8)$$

在很多情况下，通常直接采用 $\pm dc_A/d\tau$ 的形式表示化学反应速率。

在化学反应中常有几种反应物同时参加反应，且生成一种或几种反应产物，在反应进程中，反应物的消耗与反应产物的生成是按一定的规律对应变化的，因此，化学反应速率可以用任一参与反应的物质浓度变化来表示。

对某一燃烧化学反应，可以表示为



式中，A、B 是参与燃烧反应的物质；G、H 是反应产物； ν'_a 、 ν'_b 、 ν''_g 、 ν''_h 是各物质的化学计量系数。

在反应过程中，各物质的浓度变化不同，各物质的燃烧反应速率各不相等，用表达式可表示为

$$\left. \begin{aligned} w_A &= -\frac{dc_A}{d\tau}, & w_B &= -\frac{dc_B}{d\tau} \\ w_G &= \frac{dc_G}{d\tau}, & w_H &= \frac{dc_H}{d\tau} \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

各物质燃烧反应速率之间的关系为

$$-\frac{1}{\nu'_a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu'_b} \frac{dc_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu''_g} \frac{dc_G}{d\tau} = \frac{1}{\nu''_h} \frac{dc_H}{d\tau} \quad (1-11)$$

因此，化学反应速率可以按反应中任一物质的浓度变化来确定，其他可根据式(1-11)互相推算。

对于异相反应（即固态与气态同时存在），其反应速率是指在单位时间内、单位表面积上参加反应的物质的量。

在燃烧工程上，燃烧反应速率一般用单位时间、单位体积内烧掉的燃料量或消耗的氧气量来表示。锅炉炉膛设计的一个重要设计参数是炉膛容积热负荷，定义为单位时间与单位容积内烧掉的燃料所释放的热量，由于采用了理想掺混的假设，因此也表征了燃烧反应速率。

测定某一反应的化学反应速率是分析燃烧过程及设计燃烧设备的重要基础，对任一给定

的化学反应，反应速率即为反应物消失的速率或者是反应产物生成的速率，由于某些反应速率很快（几毫秒）或很慢（数小时），因此，测量并非易事。目前，尚没有可以直接测定其反应速率的简单方法，通常是在反应进程中测定反应物与反应产物的浓度。图 1-1 所示为浓度随时间变化的平滑曲线， c_A 是反应物的初始浓度， c_x 是反应产物在任一时刻的浓度，任一时刻的反应速率可由反应物浓度变化曲线的斜率 $-d(c_A - c_x)/d\tau$ 确定。化学反应速率也可由反应产物浓度变化曲线的斜率确定，特别是在 $\tau = 0$ 时的初始斜率，可以得到对应于实验开始时浓度的反应速率。

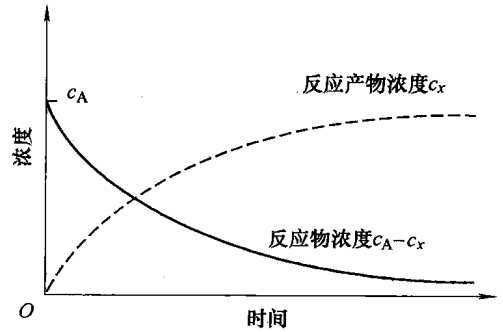


图 1-1 反应物与反应产物的浓度随时间的变化

三、基元反应与总包反应

物质的化学变化是物质的一种质的变化，一些物质经化学反应变化成另一些性质迥然不同的物质。绝大多数化学反应为复杂化学反应，所谓复杂化学反应，是指并非一步完成，而需要经过若干相继的中间反应，涉及若干中间反应产物才能生成最终反应产物的反应。一步完成的简单化学反应很少见。组成复杂反应的各个反应被称为基元反应，也称简单反应。他们是由反应物分子、原子或原子团直接碰撞而发生的化学反应，表明了化学反应的实际历程。总包反应也称为总的化学反应或整体化学反应，是一系列若干基元反应的物质平衡结果，并不代表实际的反应历程。

多数燃烧反应都可以写出其总包化学反应方程式，从整体上表征反应物与反应产物之间的关系。譬如，式 (1-12) 表示的是氢气与氧气燃烧的总的化学反应方程式，但这仅仅表明了反应的总体效果，不能反映化学反应的真实过程与机理。



采用总包反应来表示某一特定过程的化学反应机理是一种“黑箱”方法，虽然可以有效地用于某些燃烧反应的热平衡与质量平衡计算，但是，并不有助于理解化学反应机理以及进一步解决控制化学反应过程的问题。

四、质量作用定律

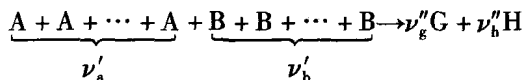
质量作用定律阐明了反应物浓度对化学反应速率的影响规律。化学反应起因于能发生反应的各组成分子、原子或原子团间的碰撞，反应物的浓度越大，亦即单位体积内的分子数越多，分子碰撞次数越多，反应速率就越快。

在一定温度下，基元反应在任何瞬间的反应速率与该瞬间参与反应的反应物浓度幂的乘积成正比。该规律称为质量作用定律，由挪威科学家古尔德贝格 (Guldberg) 和瓦格 (Waage) 在 1864 年经实验发现并证实。某反应物浓度的幂次在数值上等于化学反应方程式中该反应物的化学计量系数。质量作用定律只能用于基元反应，而不能直接应用于总包反应。

如果式 (1-9) 为一步完成的化学反应，针对该式左侧的反应物



相当于



则根据质量作用定律，反应速率与反应物浓度间的关系为

$$w = k c_A^{\nu'_a} c_B^{\nu'_b} \quad (1-14)$$

式中， k 是化学反应速率常数。

实际上 k 并非常数，有文献称之为速率系数或比反应速率。化学反应速率常数 k 反映了化学反应的难易程度，与反应的种类和温度有关，它也表示各反应物均为单位浓度时的反应速率，因此，化学反应速率常数也可以表示化学反应速率。式 (1-14) 中的浓度指数与所讨论的反应的反应级数有关。

对一个化学反应过程来说，可直接观察到的现象只是系统中化学组分的净变化率。对任意复杂的一步化学反应（整体化学反应或基元反应），均可以由一般化学反应方程式表示为



式中， ν'_i 、 ν''_i 分别是反应组分 i 与反应产物的化学计量系数； M_i 是第 i 个化学组分，可出现在方程式一侧，也可以出现在两侧； N 是参与反应的总的组分数目。

根据质量作用定律， M_i 的净生成速率为

$$\frac{dM_i}{d\tau} = (\nu''_i - \nu'_i) k \prod_{i=1}^N M_i^{\nu'_i} \quad (1-16)$$

如果 M_i 代表的某一组分没有作为反应物在方程左侧出现，则 $\nu'_i = 0$ ；如果 M_i 代表的某一组分没有作为反应产物在方程右侧出现，则 $\nu''_i = 0$ 。

质量作用定律表达式的内涵是浓度的改变仅是由化学反应所引起的，其他可以引起浓度变化的因素还包括系统体积的变化、组分流入或流出系统等情况。

严格地讲，质量作用定律仅适用于气体化学反应（即单相反应），且为理想气体。实际中，只要是气相反应，一般均可假设气体为理想气体，因而，可以应用质量作用定律及其推论。

在很多实际燃烧工程中，参与燃烧的反应物是气相与固相共存的两相系统（即异相反应），应用最广泛的典型示例是煤粉燃烧设备。异相反应的机理非常复杂，但是，反应速率与参与反应的反应物的浓度乘积成正比的规律还是适用的。

五、反应级数

反应级数定量地表示了反应物浓度变化对化学反应速率的影响程度，反应级数常被用来进行燃烧过程的化学动力学分析。

对一步完成的简单化学反应与所有的基元反应，反应速率表达式中的反应物浓度指数之和为该反应的反应级数，基元反应的反应级数总为整数。如果化学反应速率与反应物浓度的一次方成正比，该反应就是一级反应；如果化学反应速率与反应物浓度的二次方成正比，或者与两种物质浓度的一次方的乘积成正比，该反应就是二级反应；以此类推。三级反应很少见，在气相反应中，仅有若干与 NO 有关的反应为三级反应。三级以上的反应几乎没有。

以 n 表示反应级数，对于一般化学反应方程式 (1-15)，则反应级数一般表达为

$$n = \sum_{i=1}^N \nu'_i \quad (1-17)$$

譬如，对基元反应 $H + H + H \rightarrow H_2 + H$

两个 H 原子在第三个 H 原子存在的条件下反应生成一个 H_2 ，第三个 H 原子在碰撞中获得能量。H 原子与 H_2 的反应速率表达式为

$$\frac{dc_H}{d\tau} = (1-3)k_f c_H^3 = -2k_f c_H^3 \quad (1-18)$$

式中， k_f 是正向反应速率常数。

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = (1-0)k_f c_H^3 = k_f c_H^3 \quad (1-19)$$

因此
$$\frac{dc_H}{d\tau} = -2 \frac{dc_{H_2}}{d\tau} = -2k_f c_H^3 \quad (1-20)$$

式 (1-20) 表明，H 原子的消耗速率是 H_2 的形成速率的两倍。该基元反应的反应级数为

$$n = \sum_{i=1}^N \nu'_i = 3$$

由化学反应速率表达式 (1-14) 可得，速率常数的单位为

$$\frac{1}{s} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{(\text{kmol}/\text{m}^3)^n} = \text{kmol}^{1-n} \cdot \text{m}^{3n-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1-21)$$

式中， n 是反应级数。

对一级反应，速率常数的单位为 s^{-1} ；对二级反应，速率常数的单位为 $\text{kmol}^{1-2} \cdot \text{m}^{6-3} \cdot \text{s}^{-1} = \text{m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{s})$ ；依次类推。因此，化学反应速率常数的单位与反应级数有关。

总包反应是由一系列简单的基元反应所组成，它的反应级数不能直接按总化学反应方程式所表示的参与反应的分子数目来确定，一般往往低于其参与反应的分子数，可以是整数，也可以是分数，其具体数值需要根据实验测得的反应速率与反应物浓度的关系来确定。对某些化学反应，实验得到的反应级数与化学反应方程式的反应物分子数相等的情况仅是巧合。

对于异相反应，譬如煤粉燃烧，其燃烧反应速率与 O_2 浓度及参与反应的煤粉表面积成正比，可借用质量作用定律近似表示为

$$w = k f_A c_{O_2}^n \quad (1-22)$$

式中， f_A 是单位容积煤粉与空气混合物内的煤粉表面积。

反应级数也只能由实验或工程经验求得。一般燃烧反应的级数见表 1-1。

表 1-1 燃烧反应级数

燃用燃料	反应级数的大概数值	燃用燃料	反应级数的大概数值
煤气	2	重油	1
轻油	1.5~2	煤粉	-1

六、基元反应的化学反应速率

由分子直接碰撞而发生的反应是基元反应，基元反应发生在分子、原子、离子和自由基水平，并严格符合质量作用定律。每一个基元反应的反应速率均源于各自分子间的碰撞，并不取决于混合物的环境因素，因此，在比较理想的实验条件下（压力不高，仅存在反应物等）测定的基元反应速率可以直接应用到压力较高且存在其他成分的场所。

基元反应的化学计量系数代表参与反应组分的物质的量，基元反应分为以下三种形式。

1. 双分子反应

燃烧中发生的大多数基元反应是双分子反应，即两个分子碰撞发生的化学反应，分子碰撞理论可以比较合理地解释双分子化学反应。譬如，化学反应



其反应速率与两个参与反应的组分的浓度成正比，设反应速率常数为 k_{bi} ，则有

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_{bi}c_Ac_B \quad (1-23)$$

所有的双分子基元反应均为整体上的二级反应，对每一反应物来说为一级反应。速率常数是温度的函数，是基于分子碰撞理论得出的，与总包化学反应的速率常数不同。

譬如，对 H_2 与 O_2 的燃烧，其总包反应的化学反应方程式见式 (1-12)，但是，为了使 H_2 与 O_2 反应生成 H_2O ，要发生一系列的基元反应，其中，主要的双分子反应式为

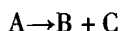


由反应式 (a) 可知，当 O_2 与 H_2 碰撞时，并没有形成 H_2O ，而是形成中间反应产物 HO_2 与氢原子 H ，即所谓的自由基，该反应只需要断裂一个化学键、形成一个化学键。在反应式产生的 H 原子与 O_2 反应生成另外两个自由基 OH 与 O ，在反应式 (c) 中， OH 基与 H_2 反应形成 H_2O 。事实上，描述 H_2 与 O_2 燃烧的完整过程需要考虑 20 多个基元反应。

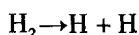
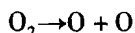
用于描述一个化学反应过程的全部基元反应构成其反应机理，反应机理可以少则只有几步基元反应，多则数百个基元反应。对某一特定的化学反应，选择最少数目的关键基元反应来合理描述化学反应机理也是一个重要的研究领域。

2. 单分子反应

单一组分发生化学分解，形成 1 个或 2 个产物组分，譬如



与燃烧有关的典型的单分子基元反应如



单分子反应在较高压力下是一级反应，即

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_{uni}c_A \quad (1-24)$$

在较低压力下，反应速率还取决于任一其他高能分子 M 的浓度， M 分子是任意可与反应组分碰撞的分子，反应速率为

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_{uni}c_Ac_M \quad (1-25)$$

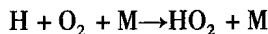
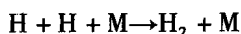
式中， k_{uni} 是单分子反应速率常数。

3. 三分子反应

三分子反应的化学方程式可表达为



诸如



等基元反应均是燃烧中发生的三分子反应的重要例子，三分子反应是三级反应，其反应速率常数为 k_{ter} ，反应速率表示为

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_{\text{ter}}c_Ac_Bc_M \quad (1-26)$$

在基-基之间的基元反应中，两个分子消失而形成组分 C，需要“第三者”参与才能完成该反应过程。在碰撞期间，新生成的分子的热力学能传递给分子 M，并表现为 M 的动能，以带走形成稳定组分的能量，如果没有这一能量传递过程，新形成的分子会分解形成它的组成原子。

实际上，在三分子反应中三个分子相互碰撞的概率很小，因此，化学反应速率极低。在气相反应中，三分子反应很少见，属于这类反应的只有 NO 参加的某些反应。目前还没有发现三分子以上的碰撞反应。

只有经过实验的方法才能确定化学反应的机理，得到反应途径、中间组分并写出反应过程中的各个基元反应方程式，之后才能应用质量作用定律来正确地表达反应物浓度影响反应速率的幂次。

气相燃烧，尤其是详细的基元反应的化学反应动力学的研究，在近 20 年积累了大量的数据，研究文献数以万计，众多气相燃烧过程中发生的基元反应的活化能与前置因子等化学反应动力学参数都已经由科学实验测定，并可由相关文献或数据库检索查询，已商业化的气相化学动力学模拟计算工具 CHEMKIN (Chemical Kinetics, 美国 Sandia 国家实验室)，可应用于处理与计算燃烧过程中的气相化学反应动力学问题。

七、总包反应的化学反应速率

对总包反应，不能按照其总的反应方程式直接应用质量作用定律来表征反应速率与反应物浓度的关系，写出的反应速率表达式并无重要的意义，质量作用定律只有应用于描述正确反应机理的基元反应方程式时才具有意义。

对最常用的碳氢燃料来说，基元反应十分复杂，目前，只有为数不多的燃料燃烧可以写出描述其反应机理的基元反应，譬如， H_2 、CO、甲烷 (CH_4)、甲醇 (CH_3OH)、乙烯 (C_2H_4) 等。因此，在分析实际燃烧系统时，全面考虑所有的化学反应组分及其反应速率通常是不现实的。为了简化起见，基于总包反应的概念，写出碳氢燃料燃烧的总反应方程式，并借用质量作用定律的形式写出其反应速率表达式。在将燃烧反应动力学模型应用于燃烧过程分析时，一般采用一步整体反应方程。

对碳氢燃料，一摩尔的燃料与 α 摩尔的 O_2 发生燃烧反应，生成 β 摩尔的 CO_2 与 γ 摩尔的 H_2O ， α 、 β 、 γ 为化学计量系数，一步整体反应方程表达式为



事实上，认为 α 个氧化剂分子瞬时与一个燃料分子碰撞而形成 $\beta + \gamma$ 个反应产物分子是

完全不真实的，因为这要求同时断裂若干化学键并马上形成若干新化学键。一步整体反应仅是一种不计所有中间反应及中间反应产物的简化处理方法。

根据质量作用定律，燃料的消耗速率可以表示为

$$\frac{dc_F}{d\tau} = -kc_F^a c_{O_2}^b \quad (1-28)$$

式中，负号“-”代表燃料的浓度在随时间减少。

一步整体反应方法将燃烧产物的反应处理为完全彻底的，而在实际燃烧过程中，CO的氧化要持续到所有燃料全部氧化之后，因此，在一步整体反应的基础上，也可以采用二步整体反应模型，即



此时，燃料的消耗速率仍采用式(1-28)表达。

对总包化学反应，指数 a 、 b 与反应级数有关，但未必是整数，是由实验曲线拟合而得。一般来说，上述形式的特定整体反应表达式仅在实验限定的温度、压力范围内成立，并还可能取决于测定速率常数的手段，速率常数通常不能应用到实验范围以外。在不同的温度区间，需要采用不同的速率表达式及不同的 a 、 b 取值。

第三节 影响化学反应速率的因素

不论何种化学反应，其反应速率主要与反应的温度、反应物的性质（活化能）、反应物的浓度及压力等因素有关。

一、温度对化学反应速率的影响——阿累尼乌斯定律

在影响化学反应速率的诸多因素中，温度对反应速率的影响最为显著。实验表明，大多数化学反应速率随温度升高而急剧加快，根据范特荷夫由实验数据归纳的反应速率与温度的近似关系，在温度升高 10°C 且其他条件不变的情况下，化学反应速率将增至 $2 \sim 4$ 倍；当温度提高 100°C ，化学反应速率将随之加快 $2^{10} \sim 4^{10}$ 倍，平均为 3^{10} 倍。也就是说，当温度以算术级数升高时，反应速率将作几何级数增加。例如，氢与氧在室温条件下的反应异常缓慢，以至于无法检测到，然而当温度提高到一定数值后（ $600 \sim 700^\circ\text{C}$ ），反应就成为爆炸反应，瞬间就可完成。

如果在化学反应的反应物浓度相等的条件下考察化学反应速率与温度的关系，则温度对化学反应速率的巨大影响主要体现在反应速率常数 k 上。1889年瑞典科学家阿累尼乌斯（Arrhenius）由实验总结出一个温度对反应速率影响的经验关联式，该式被称为阿累尼乌斯定律，后来他又基于理论加以论证，该表达式为

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-30)$$

式中， k 是化学反应速率常数，其单位与反应级数有关见式(1-21)； A 是前置因子，也称为指前因子或频率因子； R 是摩尔气体常数； E 是活化能（ J/mol ）， E 可由实验测定； T 是热力学温度（ K ）。

上式又可以称为阿累尼乌斯方程或速率常数表达式。

对式 (1-30) 两侧取对数, 则阿累尼乌斯定律改写为

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1-31)$$

在 $\ln k$ 对 $1/T$ 的坐标上就得到如图 1-2 所示的直线, 即速率常数 k 值的自然对数与温度 T 的倒数呈直线关系, 速率常数决定直线在纵坐标轴上的截距, 而其斜率为 $\tan\theta = -E/R$ 。这一关系正确地反映出反应速率随温度的变化, 大量实验结果均符合这一规律。因此, 将各个温度下测定的速率常数值取其自然对数后, 与温度的倒数绘制出图 1-2, 便可求出活化能 E 。

图 1-3 所示为实际中测量的化学反应速率与温度的变化关系曲线, 在很大的温度范围内完全符合阿累尼乌斯定律。当温度由低到高逐渐升高时, 反应速率常数不断增加, 而且增加的速率越来越快, 符合等比数列增加的规律。但是, 反应速率的增加速率最终将减慢下来, 因此, 存在着一个转变点 (数学上称为拐点), 其对应的反应温度采用二次求导的方法求解为 $E/(2R)$ 。通常该点的温度为 $2500 \sim 25000\text{K}$, 因此, 温度对反应速率的影响在温度 $T < E/(2R)$ 时比较突出, 这一拐点温度在一般燃烧设备上是不可能达到的, 因此, 通常只关注拐点前的曲线区间。

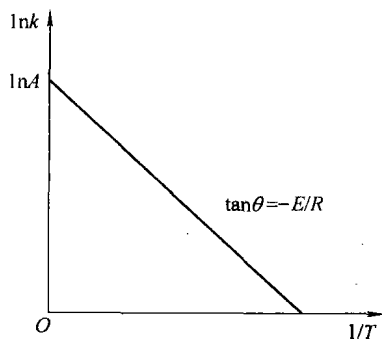


图 1-2 式 (1-31) 的图解

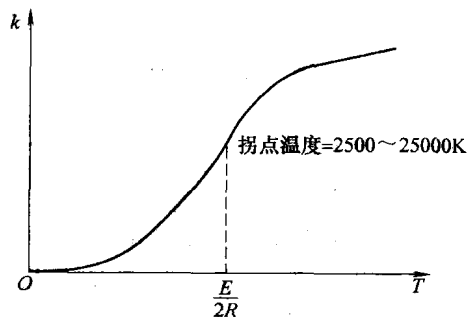


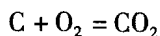
图 1-3 反应速率常数与温度的关系

提高温度对化学反应速率的影响可由下式看出

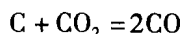
$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1-32)$$

因此, 对于活化能数值较大的化学反应来说, 温度对化学反应速率的影响比活化能数值较小的化学反应更为显著。

碳在燃烧过程中会发生碳的氧化反应



与还原反应



还原反应的活化能比氧化反应约大 2.2 倍, 因此, 只有到温度很高且缺氧时, 还原反应才会占优势, 实践也证明了这一点。

严格意义上, 前置因子并非常数, 根据分子碰撞理论, 它取决于温度的平方根 \sqrt{T} 。