

燃烧学

| 理论基础及其应用 |

编著 潘剑锋 王 谦 潘振华 邵 霞



COMBUSTION



微课设计与制作研究项目

燃烧学

| 理论基础及其应用 |

编著 潘剑锋 王 谦 潘振华 邵 霞



江苏大学出版社

镇 江

图书在版编目(CIP)数据

燃烧学理论基础及其应用 / 潘剑锋等编著. —镇江
: 江苏大学出版社, 2013. 8
ISBN 978-7-81130-551-7

I. ①燃… II. ①潘… III. ①燃烧学 IV.
①O643. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 199214 号

燃烧学理论基础及其应用

Ranshaoxue Lilun Jichu Jiqi Yingyong

编 著/潘剑锋 王 谦 潘振华 邵 霞

责任编辑/李菊萍

出版发行/江苏大学出版社

地 址/江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)

电 话/0511-84446464(传真)

网 址/http://press.ujs.edu.cn

排 版/镇江新民洲印刷有限公司

印 刷/丹阳市兴华印刷厂

开 本/718 mm×1 000 mm 1/16

印 张/15

字 数/277 千字

版 次/2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

书 号/ISBN 978-7-81130-551-7

定 价/30.00 元

如有印装质量问题请与本社营销部联系(电话: 0511-84440882)

前　言

节能减排是我国的一项基本国策，也是生态文明建设的基础性工程。这对所有热力装置提出了技术革新的要求，且随着社会经济的发展和人们生活水平的提高，这种要求更加迫切。具体而言，一方面，随着非再生性能源的日益耗竭和对环保的重视，不断推出的更为严格的排放法规迫使热动力装置不断提高动力性、经济性和排放性，即实现燃料消耗率低、排放污染少、使用寿命长、噪声小等。这些互相关联而又相互制约的要求，都与燃烧有着不可分割的紧密联系。另一方面，正如诺贝尔化学奖获得者谢苗诺夫所说，“实现对各种化学反应速度和化学反应方向的精确定量的控制，这是化学理论研究的长远任务。可惜，到目前为止，在化学工艺的理论方面，还远远落后于无线电技术、电子学和原子物理学等其他方面的研究。”这句话在 21 世纪的今天仍然是适用的，要完成这一任务需要有更多的人力和物力投入到相关的研究工作中来。因此，能源与动力工程专业的学生掌握燃烧学的基础知识，就显得十分必要。

燃烧学是由热力学、化学动力学、流体力学和传热传质学等组成的一门科学，是研究燃料和氧化剂进行激烈化学反应及其物理准备过程的一门学科。它又是一门应用面广泛的专业基础课，是工程热物理学科、动力机械及工程学科的重要研究内容和组成部分，其建立在流体力学、传热学、工程热力学等课程相关知识的基础上，也是后续专业课如内燃机设计、燃烧污染与控制、燃烧技术与设备等课程的学习基础。

本书介绍了燃烧学的基本概念和基本原理、燃烧实验诊断技术和燃烧过程的数值模拟方法，并给出若干燃烧学领域的新发展和新应用。其主要特色可以概括为“全、紧、新”三个字，即燃烧学基础知识全面、与工程实际应用联系紧密、微尺度燃烧及爆震燃烧等内容新颖。全书围绕并服务于能源与动力工程专业学生的培养目标和定位，满足目前教学改革的需要和宽口径专业教学的要求。

全书分两大部分共 8 章，第 1 到 6 章为第一部分，即燃烧学基础理论知

识介绍,第7和第8章为第二部分,为燃烧学研究方法和若干燃烧学的新发展和应用。整体编写思路上由浅入深,化繁为简,在增加知识量的同时降低受众的接受难度。

本书以罗马尼亚的 Berindean V. 教授提供的教学资料(李德桃教授翻译)为编写基础,在此对他们致以深深的谢意。在编写过程中,编者也参考了许多国内外的相关文献资料,在此对这些文献的作者表示感谢! 江苏大学能动学院工程热物理系其他老师和一些在读的研究生为本书的编写提供了支持和帮助,在此一并致谢。

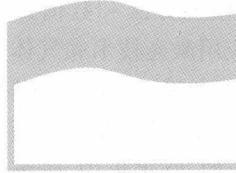
限于编者水平,书中疏漏和不足之处在所难免,热忱希望读者批评指正。

目 录

绪论	1
第一章 燃烧热力学基础	3
第一节 燃烧反应计算	3
第二节 生成热、反应热和燃烧热	10
第三节 燃烧热的测量和计算	16
第四节 燃气的离解	17
第二章 燃烧动力学基础	23
第一节 化学反应速率	23
第二节 化学反应的动力学分类	32
第三节 影响化学反应速率的因素	35
第四节 链式反应	39
第三章 着火的理论基础	50
第一节 着火过程及方式	50
第二节 着火的热自燃理论	52
第三节 着火的链式反应理论	62
第四节 强迫着火	70
第四章 预混合燃烧及火焰传播	77
第一节 概 述	77
第二节 层流火焰传播	81
第三节 湍流火焰传播	99
第四节 爆震燃烧	109
第五章 扩散燃烧及火焰	123
第一节 概述	123



第二节 扩散燃烧火焰的类型	124
第三节 气体扩散燃烧火焰	124
第四节 液体燃料的喷射燃烧火焰	128
第六章 固体燃料——煤的燃烧基础	145
第一节 固体燃料	145
第二节 碳的燃烧化学反应	151
第三节 煤的各种燃烧方法	158
第七章 燃烧学研究的实验和数值模拟方法	164
第一节 燃烧实验诊断学	164
第二节 燃烧的数值模拟方法	178
第八章 燃烧学的若干发展和应用实例	189
第一节 发动机燃烧过程的数值模拟	189
第二节 微尺度燃烧的研究	205
第三节 爆震燃烧的应用	217
参考文献	229



绪 论

燃烧是指燃料和氧化剂发生快速化学反应，并伴有发光发热的现象，是化学反应、流动、传热传质并存与相互作用的复杂的物理化学过程，这些物理化学现象之间互相联系和制约，并以其综合关系决定着燃料燃烧的最终结果。燃烧是工业生产和生活中获取能量的最基本、最便捷的方式。随着工业文明的不断发展，人类高度依赖利用燃料燃烧作为能量来源，针对燃烧过程的组织、新型燃烧技术、燃烧污染物控制与排放等方面的研究不断深入，燃烧理论也在不断完善中。

燃烧学是研究燃烧过程基本规律的科学。虽然早在 140~150 万年以前，人类已掌握了使用火的技术，但是直到 18 世纪(1773 年)法国科学家拉瓦锡(Lavoisier)发现了氧气之后，才开始揭示燃烧的化学本质。19 世纪，人们用热化学和热力学方法研究燃烧，发现了燃烧热、绝热燃烧温度和燃烧产物平衡成分等重要特性。20 世纪初，苏联化学家谢苗诺夫(Semonov)和美国化学家刘易斯(Lewis)等人发现燃烧具有分支链锁反应的特点，且影响燃烧速率的重要因素是反应动力学。20 世纪 20 年代，苏联科学家泽尔多维奇(Zeldovich)等在研究了预混火焰和扩散火焰、层流燃烧、湍流燃烧、液滴燃烧和碳粒燃烧等基本规律之后又进一步发现：燃烧现象都是化学反应动力学和传热传质等物理因素的相互作用，并随之建立了着火和火焰传播理论。20 世纪 40—50 年代，科学家们针对预混火焰和扩散火焰、层流火焰和湍流火焰、液滴和碳粒燃烧等进行了深入研究并取得了迅速的发展，他们对燃烧过程的主导因素是流体动力学而不是化学动力学达成共识。20 世纪 50—60 年代，恰逢航空、航天技术的大发展，针对燃烧的研究也由一般动力机械扩展到喷气发动机、火箭和飞行器头部烧蚀等问题。美国力学家冯·卡门(Von Karman)和中国科学家钱学森首先提出用连续介质力学来研究燃烧基本现象，同时，许多学者利用粘性流体力学和边界层理论对层流燃烧、湍流燃烧、着火、火焰稳定等问题进行定量分析，反应流体力学逐渐发展成形。20 世纪 70 年代初，由于高速电子计算机的出现，英国科学家斯泊尔丁(Spalding)等人提出了一系列流动、传热传质和燃烧的数学模型和数



值计算方法,把燃烧学的基本概念、化学流体力学理论、计算流体力学方法和燃烧室的工程设计有机地结合起来,建立了燃烧的数学模型方法和数值计算方法,但是遭遇湍流问题的困难。20世纪70年代中期,应用激光技术和气体分析技术直接测量燃烧过程中气体和颗粒的速度、温度和浓度等,加深了对燃烧现象的认识。20世纪80年代初,多国科学家针对湍流输运、湍流燃烧等进行了大量的研究工作,逐渐形成现有的“计算燃烧学”。在最近的20多年中,传统燃烧学开始与湍流理论、多相流体力学、辐射传热学和复杂反应的化学动力学相互渗透,燃烧学的完整体系初具雏形,并发展到了更高的阶段。

燃烧学起源于传统经验科学,如今已发展成为涉及热力学、流体力学、化学反应动力学、传热传质学、物理学的综合理论科学。其研究内容主要包括两部分,即燃烧理论和燃烧技术。燃烧理论着重研究燃烧过程所包括的各个基本现象,如燃烧反应机理、预混可燃气体的着火、火焰的传播机理、火焰的结构、单一油滴和碳粒的燃烧等,它主要是运用化学、传热传质学及流体力学的有关理论,说明各种燃烧基本现象的物理化学本质;燃烧技术主要是把燃烧理论中所阐明的物理概念和基本规律与实际工程中的燃烧问题联系起来,对现有的燃烧方法进行分析和改进,对新的燃烧方法进行探讨和实验,以不断提高燃料利用率和燃烧设备的技术水平。燃烧学研究内容十分复杂,使得其研究方法具有多样性,其中理论研究、实验诊断和数值模拟是研究方法中最重要的三部分。燃烧理论研究的热点主要有燃烧化学反应动力学的研究、层流燃烧和湍流燃烧的研究;实验诊断技术包括激光诱导荧光(LIF)、光腔衰荡(CARS)、激光诱导炽光(LII)等基于激光光谱的先进燃烧诊断技术;数值模拟包括多种描述湍流—复杂化学反应相互作用的理论模型,特别是大涡模拟(LES)和直接数值模拟(DNS)在湍流燃烧中的应用。燃烧理论建立在对实验研究和数值模拟结果分析和总结的基础上,燃烧理论的发展也代表了研究方法的发展。

燃烧学仍然是一门正在不断发展的学科,在能源、航空航天、环境工程和火灾防治等方面都面临许多有待解决的重大燃烧学问题,如高强度燃烧、低品位燃料燃烧、煤浆(油—煤,水—煤,油—水—煤等)燃烧、流化床燃烧、氧/燃料燃烧、生物质燃料燃烧、内燃机高效低污染燃烧、航空发动机燃烧、催化燃烧、燃烧污染物排放和控制、火灾基本规律和防止等。

我国是一个高度依赖燃料燃烧获取能源的国家,虽然能源资源总量比较丰富,但人均量却极小。随着人类对节约能源和减少污染物排放的要求日益提高,开发高效率、低污染的燃烧设备变得十分迫切,严峻的形势要求我们深入地研究燃烧现象和规律。

第一章

燃烧热力学基础

燃烧反应的作用是将燃料的化学能转化为热能。因此，燃烧化学热力学(thermodynamics)的第一个任务是分析化学能转变为热能的能量变化，确定化学反应的热效应，第二个任务是分析化学平衡条件以及平衡时系统的状态，如燃烧产物的温度和成分。

第一节 燃烧反应计算

燃烧可按两种方式进行：完全燃烧和不完全燃烧。

——当初始物质的全部化学能都转化为另一种能量时，也就是说，最终物质不再含有化学能时，燃烧是完全的。为此，必须提供至少能使全部燃料氧化的氧量。

——假如为燃料供应的氧量低于它全部氧化所需要的氧量，则燃烧是不完全的。这时，尚有部分初始化学能保留在燃烧产物中，不完全燃烧获得的能量比较少。

燃烧反应计算是按照燃料中的可燃物分子与氧化剂分子进行化学反应的反应式，根据物质平衡和热量平衡的原理，确定燃烧反应的各参数。这些参数主要是：单位数量燃料燃烧所需要的氧化剂(空气或氧气)数量，燃烧产物的成分，燃烧产物的数量，燃烧温度和燃烧完全程度。

燃烧反应的实际进程和反应结果与体系的实际热力学条件及动力学条件有关。在燃烧反应计算中，要对这些条件加以规定或给予假设。

以下是关于燃烧反应计算条件的几点说明。

(1) 燃烧反应计算需要知道燃料成分，并且是应用成分(固体、液体燃料)或湿成分(气体燃料)。

(2) 如果原始数据不是应用成分或湿成分，则首先应进行必要的成分



换算. 燃烧反应的氧化剂, 在热力机械中多数是用空气, 少数情况下也用氧气或富氧空气.

(3) 空气的主要成分是氧气和氮气, 还有少量的氩、氙、氖、氦等稀有气体及二氧化碳气体、水蒸气。燃烧反应计算中将假定空气的组成仅为氧气、氮气和水蒸气. 此时可假定干空气的成分按重量计, 氧占 23.2%, 氮占 76.8%; 按体积计, 氧占 21%, 氮占 79%。空气中水蒸气的含量通常可以按某温度(大气温度)下的饱和水蒸气含量计算.

一、燃烧所需空气量

完全燃烧所需要的最小氧量可由表示燃烧反应物化学当量关系的计量方程确定. 对于气体, 化学计量系数的比例就表示同温、同压下的体积比.

燃烧的化学方程的通式为



式中, ν_a, ν_b 为反应物的物质的量, 或称反应物的计量系数; ν_e, ν_f 为反应产物的物质的量, 或称反应产物的计量系数; A, B 为反应物质; E, F 为反应产物; q 为反应热量.

按热化学的习惯, 在燃烧反应中, 其热化学方程左边的反应物质所含化学能的总量比右边产物所含的多, 燃烧时化学能总是转变为热能放出, 用符号 q 的负值表示. 按照这一规定, 化学能转化为另一种能量的方向总是从左到右.

鉴于多数情况下, 化学能转化为热能时放出热量, 用 q 的负值表示, 故从左到右, 称为放热方向; 反应的逆方向则吸收热量, 用 q 的正值表示, 故从右到左, 称为吸热方向. 如



用燃烧方程可以先确定燃料中每种组分燃烧所需要的理论氧气量, 或者说最小氧气量 $n_{O_2, \min}$, 从而计算出所需空气量. 通常液体燃料没有固定的组成, 因此要根据它已知的元素成分进行计算.

假设

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) + m(\text{O}) + m(\text{S}) + \dots = 1 \text{ kg} \quad (1.1.7)$$

并设 C, H, O, S 的质量分别为 $x, y, e, w \text{ kg}$, 则 C 为 $\frac{x}{12} \text{ kmol}$, H₂ 为 $\frac{y}{2} \text{ kmol}$, O₂ 为 $\frac{e}{32} \text{ kmol}$, S 为 $\frac{w}{32} \text{ kmol}$.

从方程(1.1.2)、(1.1.3)、(1.1.4)、(1.1.5)、(1.1.6), 可推导出上述各元素需要的氧气量:

——燃烧 $\frac{y}{2} \text{ kmol H}_2$ 则需要 $\frac{y}{4} \text{ kmol O}_2$;

——燃烧 $\frac{x}{12} \text{ kmol C}$ 则需要 $\frac{x}{12} \text{ kmol O}_2$;

——燃烧 $\frac{w}{32} \text{ kmol S}$ 则需要 $\frac{w}{32} \text{ kmol O}_2$.

从以上所需氧量的总数中应扣除燃料中所含氧气量 $\frac{e}{32} \text{ kmol}$, 这样, 消耗 1 kg 液体燃料, 所需最小氧气量 $n_{\text{O}_2, \text{min}}$ 为

$$n_{\text{O}_2, \text{min}} = \frac{x}{12} + \frac{y}{4} - \frac{e-w}{32} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.8)$$

空气是由 21% (体积) 的氧和 79% (体积) 的氮组成的, 消耗 1 kg 液体燃料, 所需最小氧气量 $n_{\text{O}_2, \text{min}}$ 的空气量 $n_{\text{air}, \text{min}}$ 为

$$n_{\text{air}, \text{min}} = \frac{n_{\text{O}_2, \text{min}}}{0.21} = \frac{1}{0.21} \left(\frac{x}{12} + \frac{y}{4} - \frac{e-w}{32} \right) \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.9)$$

若已知燃料的分子式 (一般形式为 C_mH_nO_p), 则式(1.1.8) 和(1.1.9) 可变成

$$n_{\text{O}_2, \text{min}} = m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} \quad (1.1.10)$$

$$n_{\text{air}, \text{min}} = \frac{n_{\text{O}_2, \text{min}}}{0.21} = \frac{1}{0.21} \left(m + \frac{n}{4} - \frac{p}{2} \right) \quad (1.1.11)$$

表 1.1.1 中给出了发动机常用燃料每千克的典型组成、完全燃烧所需最小氧气量、空气量及其热值.

但表中所给氧气(空气)需要量均为理论值, 通常在实际条件下为了保证燃烧室内的燃料完全燃烧, 常常供给燃烧室内比理论值多一些的空气. 而有时为了得到还原性气氛, 便供给少一些空气. 因此要求确定“实际空气消耗量”(n_{air}).



表 1.1.1 发动机常用燃料特性

燃料	每千克组成			$n_{O_2, \min}$ (kmol)	$n_{air, \min}$ (kmol)	低热值 (mJ)
	C	H	O			
汽油	0.854	0.142	0.004	0.1065	0.5073	43.97
原油	0.860	0.137	0.003	0.1058	0.5038	42.21
柴油	0.857	0.133	0.010	0.1043	0.4966	42.67
重油	0.860	0.120	0.020	0.1010	0.4809	41.27
甲醇	0.375	0.125	0.500	0.0469	0.2231	20.26
乙醇	0.522	0.130	0.348	0.0651	0.2880	27.20
二甲醚	0.522	0.130	0.348	0.0651	0.2880	27.20
天然气	0.756	0.244		0.1238	0.5891	50.00

实际空气消耗量 n_{air} 可表示为

$$n_{air} = \lambda n_{air, \min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.12)$$

若空气量以质量(kg)表示,则

$$m_{air} = 28.84 \lambda n_{air, \min} \quad (1.1.13)$$

式中, λ 为过量空气系数.

λ 值是在设计燃烧装置时预选的或根据实测确定的. 这样用上述公式便可以计算实际空气消耗量 n_{air} 的值.

二、燃烧产物的组成

1. 完全燃烧的产物组成与生成量

燃烧产物(combustion production)的生成量及成分是根据燃烧反应的物质平衡进行计算的. 完全燃烧时可根据化学方程确定燃烧产物的组成, 燃烧产物包括 CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 . 若以燃烧 1 kg 燃料计, 则有

$$n_{CO_2} = \frac{x}{12}; \quad n_{H_2O} = \frac{y}{2}; \quad n_{SO_2} = \frac{e}{32}; \quad n_{N_2} = 0.79\lambda n_{air, \min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.14)$$

当 $\lambda > 1$ 时, 燃烧产物中除了 CO_2 , H_2O , SO_2 , N_2 外, 还含有剩余的氧, 其量可通过过量的空气确定:

$$\lambda n_{air, \min} - n_{air, \min} = (\lambda - 1) n_{air, \min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.15)$$

从而得到

$$n_{O_2} = 0.21(\lambda - 1) n_{air, \min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.16)$$

燃烧产物的总量为

$$n = \frac{x}{12} + \frac{y}{4} + \frac{w}{32} + 0.21(\lambda - 1)n_{\text{air, min}} + 0.79\lambda n_{\text{air, min}} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.17)$$

若混合比为理论值,即 $\lambda = 1$,则上式变为

$$n = \frac{x}{12} + \frac{y}{4} + \frac{w}{32} + 0.79\lambda n_{\text{air, min}} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.18)$$

在压燃式发动机中,每一循环进入的空气量实际上不随负荷大小而变化,而喷入的燃料量可近似认为是和负荷成比例的,从而随着负荷的减小 λ 增大,燃烧产物中 CO 和 H₂O 的比例降低,O₂ 含量增加.

2. 不完全燃烧的产物组成

当空气量不足,出现富燃料时($\lambda < 1$),部分碳不能完全燃烧,部分氢也不会完全燃烧.

假设总碳量 $\frac{x}{12}$ kmol 中,有 $\frac{x_1}{12}$ kmol 燃烧成为 CO₂,而 $\frac{x_2}{12}$ kmol 燃烧成为 CO,则

$$\frac{x}{12} = \frac{x_1}{12} + \frac{x_2}{12} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.19)$$

燃烧得到的 CO₂ 和 CO 量分别为

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{x_1}{12} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.20)$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{x_2}{12} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.21)$$

从燃烧方程式(1.1.2)~(1.1.6)得知,1 kmol 碳不完全燃烧生成 1 kmol 的一氧化碳. 不完全燃烧时,生成的水量也有变化,若 $\frac{y_1}{2}$ kmol H₂/kg 燃料未燃烧,则

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y}{2} - \frac{y_1}{2} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.22)$$

产物总量为

$$n = \frac{x_1}{12} + \frac{x_2}{12} + \left(\frac{y}{2} - \frac{y_1}{2} \right) + \frac{y_1}{2} + 0.79\lambda n_{\text{air, min}} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.23)$$

如果供给的全部氧都用于燃料的燃烧,可以由氧量平衡写出

$$\frac{x_1}{12} + \frac{1}{2} \cdot \frac{x_2}{12} + \frac{y}{4} - \frac{y_1}{4} - \frac{e}{32} = 0.21\lambda n_{\text{air, min}} \quad (1.1.24)$$



由式(1.1.19)可得

$$\left(\frac{x}{12} + \frac{y}{4} - \frac{e}{32}\right) - \frac{1}{2} \cdot \frac{x_2}{12} - \frac{y_1}{4} = 0.21\lambda n_{air,min} \quad (1.1.25)$$

$$\text{又 } n_{O_2,min} = \frac{x}{12} + \frac{y}{4} - \frac{e}{32} = 0.21n_{air,min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.26)$$

$$\text{便得 } \frac{x_2}{12} + \frac{y_1}{2} = 0.42(1-\lambda)n_{air,min} \quad (1.1.27)$$

$$\text{若记 } K = \frac{\frac{y_1}{2}}{\frac{x_2}{12}} = \frac{n_{H_2}}{n_{CO}} \quad (1.1.28)$$

则得

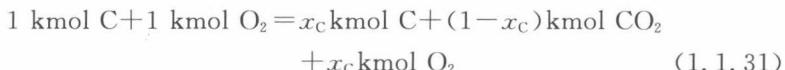
$$n_{CO} = \frac{0.42(1-\lambda)n_{air,min}}{1+K} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.29)$$

其中, K 值要根据燃料中氢和碳的含量加以选择. 对于 $\frac{n_H}{n_C} = 0.17 \sim 0.19$ 的液体燃料, $K = 0.45 \sim 0.50$; 对于汽油 $K = 0.30$; 对于天然气 $K = 0.6 \sim 0.7$. 显然, 若假定氢全部燃烧, 生成的一氧化碳量为

$$\frac{x_2}{12} = n_{CO} = 0.42(1-\lambda)n_{air,min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.30)$$

不完全燃烧还表现为生成不充分混合物, 此时燃烧是在 $\lambda < 1$ 即氧量不足的情况下进行的, 所以仅有部分碳完全燃烧生成二氧化碳, 其余部分则为一氧化碳、自由碳、甲烷和氢. 一般氢和氧的反应能力比碳强, 不完全燃烧时形成的仅仅是一氧化碳和自由碳或碳黑. 在压缩式发动机里, 燃烧产物仅含有很少部分的一氧化碳, 在排气中不超过 0.5% (体积分数), 相反, 排气中含有较多的碳黑. 因此, 需要根据碳黑的含量判断燃烧状况.

如果用 x_c 表示自由碳的摩尔分数, 则碳的燃烧方程为



燃烧产物中除了含有二氧化碳和 x_c kmol 的自由碳外, 还有 x_c kmol 的游离氧气. 自由碳的体积和燃烧产物的体积相比可以忽略不计, 则不完全燃烧产物中气相的总摩尔量为

$$n_{CO_2} + n_{O_2} = (1-x_c) + x_c = 1 \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.32)$$

因为水蒸气和氧气的体积与燃烧程度无关, 不完全燃烧可得到与完全燃烧时同样多气体物质的量, 即可得到同样大小的气体总体积. 二氧化碳



含量的降低必然使氧气含量相应的增加,这样在过量空气系数为某定值时, $V_{CO_2} + V_{O_2}$ 总数不变. 从而根据气体分析可以确定过量空气系数, 并进一步推算出二氧化碳最大可能的体积 $V_{CO_2, \max}$.

不完全燃烧中生成二氧化碳的碳量为

$$\frac{V_{CO_2}}{V_{CO_2, \max}} = 1 - x_c \quad (1.1.33)$$

式中, V_{CO_2} 为通过气体分析确定的二氧化碳体积分数, %.

由式(1.1.33)得

$$x_c = 1 - \frac{V_{CO_2}}{V_{CO_2, \max}} \quad (1.1.34)$$

若燃料的平均组成为 $w(C)=0.86$; $w(H)=0.13$; $w(O)=0.01$. 通过气体分析得到 $V_{CO_2}=9.2\%$, $V_{O_2}=8.2\%$, $V_{N_2}=82.6\%$, $\lambda=1.49$; 则 $V_{CO_2, \max}=10.15\%$, $x_c=0.094$, 这表明未燃烧的碳量或碳黑量为燃烧中总碳量的 9.4%.

3. 燃烧时物质的物质的量或者体积的变化

燃烧产物的质量等于反应物的(燃料+空气)质量的总和, 而燃烧前后的体积一般是不相等的. 燃烧产物体积的变化取决于燃烧过程中分子分解和燃烧产物中分子的形成而导致的物质的量变化. 若以 n_0 表示反应物的物质的量, n 表示产物的物质的量, 以每燃烧 1 kg 燃料计则燃烧后物质的量的变化为

$$\Delta n = n - n_0; \quad n_0 = \lambda n_{air, min} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.35)$$

① 对于完全燃烧 $\lambda \geq 1$, 则

$$\Delta n = \frac{y}{4} + \frac{e}{32} - \frac{1}{M_{燃}} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.36)$$

式中, $M_{燃}$ 为燃料的摩尔质量, g/mol.

相对于气体体积而言, 对于点燃式发动机, 外部形成混合气, $1/M_{燃} > 0$, 而压燃式发动机 $1/M_{燃} = 0$.

燃烧时物质的量或者体积的变化只决定于燃料中氢、氧含量和燃料分子量, 而与空气过量系数无关. 对于液体燃料, 燃烧后体积总是增加的.

② 对于不完全燃烧 $\lambda < 1$, 则

$$\Delta n = \frac{y}{4} + \frac{e}{32} + 0.21(1-\lambda)n_{air, min} - \frac{1}{M_{燃}} \quad (\text{kmol}) \quad (1.1.37)$$

因为过量空气(excess air)系数小于 1, 碳不完全燃烧, 其体积的增加量取决于 λ 的大小.



分子式为 $C_m H_n O_p$ 的气体燃料,一般燃烧时 $\lambda > 1$,燃烧 1 m^3 体积燃料后,体积的变化为

$$\Delta V = \left(\frac{n}{4} + \frac{p}{2} - 1 \right) \quad (\text{m}^3) \quad (1.1.38)$$

分子式为 $C_m H_n$ 时相应的 ΔV 为

$$\Delta V = \left(\frac{n}{4} - 1 \right) \quad (\text{m}^3) \quad (1.1.39)$$

显然 $n > 4$ 时,燃烧后体积增加; $n < 4$ 时则体积减小; $n = 4$ 时则体积不变(如甲烷).

4. 理论分子变化系数

燃烧反应引起的分子数及相应的体积变化可用理论分子变化系数来衡量,它是反应产物分子数与反应物分子数之比.

$$\mu_0 = \frac{n}{n_0} = \frac{n_0 + \Delta n}{n_0} = 1 + \frac{\Delta n}{n_0} = \frac{\frac{y}{4} + \frac{e}{32}}{\lambda n_{\text{air, min}}} \quad (1.1.40)$$

若 $\lambda \geq 1$, 则

$$\mu_0 = 1 + \frac{8y + e}{32\lambda n_{\text{air, min}}} \quad (1.1.41)$$

当每千克柴油中各元素质量恰好为: $w(\text{C}) = 0.87$, $w(\text{H}) = 0.126$, $w(\text{O}) = 0.004$ 时,则

$$\mu_0 = 1 + \frac{0.0639}{\lambda} \quad (1.1.42)$$

这表明随着过量空气系数的增加, μ_0 降低. 因而对于压燃式发动机,燃烧产物体积的增加实际上不影响循环的进行和其热效率.

第二节 生成热、反应热和燃烧热

所有的化学反应都伴随着能量的吸收或释放,而能量通常是以热量的形式出现的. 当反应体系在等温条件下进行某一化学反应过程时,除膨胀功外,不做其他功,此时体系吸收或释放的热量,称为该反应的热效应. 对已知的某化学反应来说,通常所谓热效应如不特别注明,都是指等压条件下的热效应. 当反应在 $1.013 \times 10^3 \text{ Pa}$, 298 K 下进行时的反应热效应称为标准热效应,并以 ΔH^\ominus 表示,其中“ \ominus ”表示标准状态($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 25°C). 根据热力学惯例,吸热为正值,放热为负值.