“十三五”国家重点出版物出版规划项目
能源革命与绿色发展丛书
普通高等教育“十一五”国家级规划教材



燃烧理论与污染控制 第2版

岑可法　姚强　骆仲泱　高翔　编著

机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
能源革命与绿色发展丛书
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

燃烧理论与污染控制

第2版

岑可法　姚　强
骆仲泱　高　翔　编著
徐通模　主审

机械工业出版社

本书是根据高等学校能源动力领域人才培养的要求编写的。污染控制是燃烧理论发展的一个重要方面，本书在传统燃烧理论的基础上着重增加了这方面的内容，以供各个学校在教学中选用。本书共10章，前7章主要讨论燃烧学的基础理论、着火、火焰传播、湍流燃烧、液体燃料和固体燃料的燃烧等内容，第8章和第9章主要介绍了燃烧过程产生的主要污染物 SO_2、NO_x、颗粒物和重金属的形成及控制理论，第10章主要介绍了最近发展较快的一些燃烧技术的新进展。

本书可作为能源与动力工程专业本科生燃烧学的基本教材，也可作为其他相关专业的燃烧学和环境污染方面的教材，还可供相关科学技术工作者学习与参考。各专业可根据本专业的需要选择其中的有关章节。

图书在版编目（CIP）数据

燃烧理论与污染控制/岑可法等编著. —2版. —北京：机械工业出版社，2019.7

（能源革命与绿色发展丛书）

“十三五”国家重点出版物出版规划项目　普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-111-62944-3

Ⅰ.①燃…　Ⅱ.①岑…　Ⅲ.①燃烧理论-高等学校-教材②燃烧-空气污染控制-高等学校-教材　Ⅳ.①O643.2②X510.5

中国版本图书馆CIP数据核字（2019）第115653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　段晓雅　刘丽敏

责任校对：张晓蓉　封面设计：张　静

责任印制：孙　炜

保定市中画美凯印刷有限公司印刷

2019年9月第2版第1次印刷

184mm×260mm · 23.75印张 · 588千字

标准书号：ISBN 978-7-111-62944-3

定价：59.80元

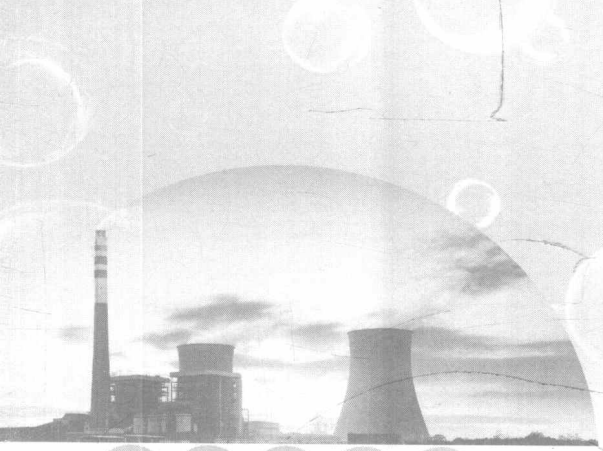
电话服务　　网络服务

客服电话：010-88361066　　机　工　官　网：www.cmpbook.com

010-88379833　　机　工　官　博：weibo.com/cmp1952

010-68326294　　金　书　网：www.golden-book.com

封底无防伪标均为盗版　　机工教育服务网：www.cmpedu.com



第2版前言

从本书第1版出版到现在已经有15年了，在这十余年时间内，燃烧科学和技术取得了快速发展，特别是在燃烧技术方面取得了许多新的进展，如极端条件下的燃烧、燃烧的数值模拟、燃烧污染物的控制以及燃烧过程中二氧化碳的捕集等。

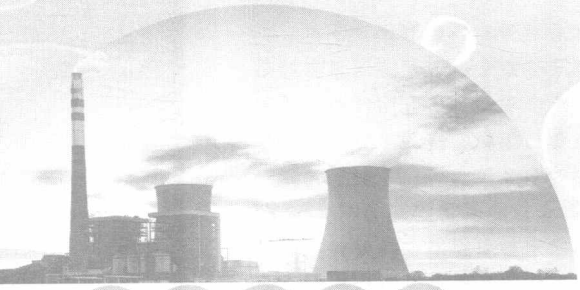
作为一门科学，燃烧科学的基本理论和框架没有明显的变化，所以本书在第1版的基础上力图保持科学理论的完整性及稳定性，同时也力图反映燃烧理论特别是燃烧技术上的最新发展成果。

本书作者岑可法、姚强、骆仲泱、高翔在第1版的基础上，对内容进行了充实，并对一些章节进行了适度的调整：第1~7章体例上保持不变，对内容进行了精简，并增加了部分方向的一些最新研究成果；第8章是在第1版第9章的基础上根据燃烧过程中氮氧化物控制的最新进展改写而成的；第9章合并了第1版第8章及第10章的内容，并增加了与燃烧有关的其他污染物的生成、迁移及控制机理的内容；第10章为新增内容，主要介绍了近年来发展起来的以二氧化碳控制为目的的新型燃烧技术。

本书参考了浙江大学同事们及研究生们的研究资料，并得到他们多方面的帮助；本书还参考了大量国内外同行发表的相关论著，在此，向他们表示衷心的感谢。同时，真诚感谢科学技术部、国家自然科学基金委员会等部门给予的研究经费资助，研究所取得的许多成果已反映在本书中。

燃烧科学是一门既古老又年轻的科学，目前仍处于不断发展的阶段，而燃烧技术的发展更是日新月异，所以本书在反映燃烧科学与技术的完整性及最新进展方面不免存在不全面与不充分的问题，敬请各位读者批评指正。

作　者



第1版前言

燃烧是物质剧烈氧化而发光、发热的现象，是人们利用能源的最主要方式。一方面，能源的需求还在不断地增加，另一方面，燃料中存在的有害物质在燃烧过程中会散发出来，包括烟尘、灰粒、炭黑粒子、氮氧化物、硫氧化物、一氧化碳、二氧化碳等，还会有噪声、臭味，还有未燃尽的碳氢化合物、微量有害元素等。这些排放物会污染环境，是目前影响全球环境的酸雨、“温室效应”等的主要因素，危害着人们的健康，动植物的生长，甚至整个生态的平衡。因此，积极开展对燃烧污染物形成机理的研究、探索通过改变燃烧工艺、精心控制燃烧过程是减少或消除污染物排放的有效方法。近年来燃烧科学与技术的发展在很大程度上是这一需求的必然结果。浙江大学是我国进行燃烧理论与技术研究和开发的重要基地，也是培养这方面高层次人才的重要基地，特别是近年来在煤与生物质的燃烧、煤浆燃烧、煤粉燃烧、燃烧过程数值计算、催化燃烧等方面进行了大量深入的研究，承担了国家基础研究发展规划项目、国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国家攀登计划等项目的研究，并取得了多项具有国际先进水平的研究成果。同时本书中很多材料来自于国内外近期的科学研究成果。这些成果都在我们的日常教学工作中得到了体现，也都反映在本书中。

本书由岑可法院士组织并负责统稿，由岑可法、姚强、骆仲泱、高翔共同编写。本书中参考了浙江大学同事们及研究生们的研究资料，并得到他们多方面的帮助；本书还参考了大量国内外同行发表的相关论著，在此，向他们表示衷心的感谢。同时，也特别感谢西安交通大学徐通模教授，他在百忙之中审阅了本书，并提出了许多宝贵的意见，这些意见已反映在本书中。真诚感谢国家科技部、国家自然科学基金会各部门给予的研究经费资助，研究所取得的许多成果已反映在本书中。

作者长期工作在科研和教学的一线，对本书也尽了很大的努力，但疏漏和错误仍在所难免，敬请各位读者批评指正。

作　者



目录

第 2 版前言
第 1 版前言
第 1 章　导论、化学热力学和化学动力学基础 …… 1
1.1　燃烧科学的发展、应用和研究方法 …… 1
1.1.1　燃烧科学的发展简史 …… 1
1.1.2　燃烧科学的应用 …… 2
1.1.3　燃烧造成的污染 …… 3
1.1.4　燃烧科学的研究方法 …… 5
1.2　化学平衡 …… 6
1.2.1　基本概念 …… 6
1.2.2　标准平衡常数 …… 9
1.3　热化学 …… 10
1.3.1　化合物的生成焓和标准摩尔生成焓 …… 10
1.3.2　标准摩尔反应焓 …… 11
1.3.3　根据键能计算标准摩尔反应焓 …… 11
1.3.4　任意温度下摩尔反应焓的计算——基尔霍夫（G. Kirchhoff）定律 …… 13
1.3.5　标准摩尔燃烧焓 …… 14
1.3.6　热化学定律 …… 14
1.3.7　绝热燃烧温度 …… 15
1.4　化学反应速率 …… 15
1.4.1　基本定义 …… 15
1.4.2　质量作用定律 …… 16
1.4.3　反应级数 …… 17
1.4.4　一级反应 …… 18
1.4.5　二级反应 …… 19
1.4.6　复合反应 …… 21
1.5　各种参数对化学反应速率的影响 …… 24
1.5.1　温度对化学反应速率的影响——阿累尼乌斯（Arrhenius）定律 …… 24
1.5.2　压力对反应速率的影响 …… 25
1.6　反应速率理论 …… 26
1.7　链反应 …… 29
1.7.1　基本理论 …… 29
1.7.2　不分支的链反应——氯和氢的结合 …… 30
1.7.3　分支链反应——氢和氧的化合 …… 32
思考题与习题 …… 35
第 2 章　燃料的着火理论 …… 37
2.1　燃烧过程的热力爆燃理论 …… 37
2.1.1　谢苗诺夫的可燃气体混合物的热力着火理论 …… 38
2.1.2　爆燃感应期 …… 44
2.2　链爆燃理论 …… 45
2.2.1　链分支反应的发展条件（链爆燃条件） …… 46
2.2.2　不同温度时分支链反应速率随时间的变化 …… 47
2.2.3　感应期的确定 …… 48
2.3　热力着火的自燃范围 …… 49
2.4　强迫着火的基本概念 …… 52
2.4.1　实现强迫着火的条件 …… 52
2.4.2　强迫着火的热理论 …… 53
2.4.3　各种点燃方法的分析 …… 55
2.5　煤的着火理论 …… 60
2.5.1　煤的着火及其判据 …… 60
2.5.2　煤的着火模式 …… 63
2.5.3　谢苗诺夫热力着火理论用于碳粒着火的分析 …… 66
2.5.4　影响煤粒着火的因素分析 …… 69
2.5.5　煤粉空气混合物的着火 …… 71

思考题与习题 …… 72
第3章 火焰传播与稳定理论 …… 74
3.1 火焰传播的基本方式——火焰正常传播与爆燃 …… 74
3.2 可燃气体的火焰正常传播 …… 77
3.3 火焰正常传播的理论 …… 79
3.3.1 用于简化近似分析的热理论 …… 80
3.3.2 泽利多维奇等的分区近似解法 …… 82
3.4 火焰正常传播速度 …… 84
3.4.1 影响火焰正常传播速度的主要因素 …… 84
3.4.2 火焰传播界限 …… 88
3.4.3 火焰正常传播速度的测量 …… 89
3.5 可燃气体层流动力燃烧和扩散燃烧 …… 93
3.5.1 概述 …… 93
3.5.2 化学均匀可燃气体混合物的动力燃烧 …… 94
3.5.3 可燃气体的扩散燃烧 …… 97
3.6 火焰稳定的基本原理和方法 …… 100
3.6.1 火焰稳定的几个特征 …… 100
3.6.2 火焰的回火和吹熄的临界条件 … 101
3.6.3 钝体后回流区火焰稳定原理 …… 103
思考题与习题 …… 106
第4章 湍流燃烧理论及模型 …… 108
4.1 湍流燃烧及其特点 …… 108
4.2 湍流气流中火焰传播的表面燃烧模型 …… 109
4.3 湍流气流中火焰传播的容积燃烧模型 …… 113
4.3.1 湍流扩散 …… 113
4.3.2 湍流容积燃烧模型的计算 …… 114
4.3.3 决定湍流火焰传播速度的实验结果 …… 117
4.4 湍流燃烧的时均反应速率和混合分数 …… 117
4.4.1 时均反应速率 …… 117
4.4.2 简单化学反应系统 …… 120
4.4.3 守恒量和混合分数 …… 120
4.4.4 守恒量之间的线性关系 …… 122
4.5 湍流扩散火焰的 k-ε-g 模型 …… 123
4.6 湍流预混火焰模型 …… 128
4.6.1 涡旋破碎模型 …… 129
4.6.2 拉-切-滑模型 …… 130
4.7 概率密度函数的输运方程模型 …… 132
思考题与习题 …… 134
第5章 液体燃料的燃烧 …… 135
5.1 液体燃料的特性 …… 135
5.1.1 石油的组成元素及化合物 …… 135
5.1.2 燃油种类及石油炼制的方法 …… 136
5.1.3 燃料油品物理和化学性能 …… 136
5.1.4 浆体燃料的主要技术特性 …… 138
5.2 液体燃料的燃烧过程概述 …… 139
5.2.1 液体燃料燃烧的基本过程 …… 139
5.2.2 液体燃料的燃烧特点 …… 140
5.3 液体燃料的雾化 …… 141
5.3.1 雾化过程及机理 …… 142
5.3.2 雾化方式和喷嘴 …… 143
5.3.3 液体燃料雾化的性能 …… 146
5.4 液滴的蒸发 …… 147
5.4.1 液滴蒸发时的斯蒂芬流 …… 148
5.4.2 相对静止环境中液滴的蒸发 …… 148
5.4.3 强迫气流中液滴蒸发的折算膜理论 …… 151
5.4.4 液滴群的蒸发 …… 153
5.4.5 液滴非稳态蒸发的数值计算 …… 154
5.5 燃料液滴的扩散燃烧 …… 155
5.5.1 相对静止环境中液滴的扩散燃烧 …… 155
5.5.2 强迫对流环境中液滴的扩散燃烧（折算薄膜理论） …… 157
5.5.3 液滴群的燃烧 …… 158
5.6 工业喷雾燃烧的技术基础 …… 160
5.6.1 常见喷雾燃烧系统 …… 160
5.6.2 液体燃料喷雾燃烧的组织 …… 161
5.6.3 喷雾燃烧的合理配风 …… 161
5.6.4 重质油的燃烧技术 …… 163
5.6.5 乳化燃料的燃烧技术 …… 164
思考题与习题 …… 165
第6章 煤的热解及挥发分的燃烧 …… 166
6.1 煤的组成与特性 …… 166
6.1.1 煤岩学 …… 166
6.1.2 煤化学 …… 170
6.1.3 煤结构与热解反应的关系 …… 171
6.1.4 物理因素 …… 172
6.2 煤的热解 …… 173

6.2.1 概述 …… 173
6.2.2 温度对热解的影响 …… 176
6.2.3 加热速率的影响 …… 176
6.2.4 压力的影响 …… 177
6.2.5 颗粒粒度的影响 …… 178
6.2.6 煤种的影响 …… 178
6.2.7 气氛的影响 …… 178
6.3 热解产物的组成 …… 179
6.3.1 概述 …… 179
6.3.2 温度的影响 …… 179
6.3.3 加热速度的影响 …… 181
6.3.4 压力的影响 …… 181
6.3.5 颗粒粒度的影响 …… 181
6.3.6 煤种的影响 …… 182
6.3.7 气氛的影响 …… 182
6.4 煤热解反应动力学模型 …… 182
6.4.1 单方程模型 …… 182
6.4.2 双方程模型 …… 183
6.4.3 多方程热解模型 …… 184
6.4.4 热解产物的组分模型 …… 186
6.4.5 机理性模型 …… 187
6.4.6 考虑二次反应的竞争反应模型 … 189
6.4.7 热解通用模型 …… 190
6.4.8 考虑非动力学控制因素的热解模型 …… 191
6.5 热解产物的燃烧 …… 192
6.5.1 概述 …… 193
6.5.2 局部平衡法 …… 193
6.5.3 总体反应方法 …… 193
6.5.4 完全反应方法 …… 195
思考题与习题 …… 198
第7章 煤的燃烧理论（碳及焦炭的燃烧） …… 199
7.1 煤燃烧涉及的物理化学过程 …… 199
7.1.1 焦炭反应的控制区及煤燃烧的速率 …… 199
7.1.2 碳的形态与结构 …… 201
7.1.3 焦炭燃烧过程中的吸附 …… 202
7.1.4 焦炭燃烧过程中的扩散 …… 204
7.1.5 先生成一氧化碳还是直接生成二氧化碳 …… 206
7.2 碳的动力扩散燃烧特点及燃烧化学反应 …… 207
7.2.1 碳的动力扩散燃烧特点 …… 207
7.2.2 碳的燃烧化学反应 …… 210
7.3 碳球的燃烧速度 …… 214
7.3.1 温度较低或颗粒很小（可略去）时空间气相反应的情况 …… 215
7.3.2 碳球在高温下的扩散燃烧情况 … 218
7.4 考虑二次反应的碳球燃烧 …… 220
7.4.1 考虑二次反应作用的碳球燃烧模型 …… 220
7.4.2 有CO空间反应时碳球燃烧速度的计算 …… 223
7.5 多孔性碳球的燃烧 …… 224
7.5.1 内部反应对碳粒燃烧的影响 …… 224
7.5.2 总的表观反应速度常数 …… 227
7.6 各种因素对焦炭燃烧的影响 …… 229
7.6.1 煤中挥发分析出对燃烧的影响 … 229
7.6.2 灰分对燃烧的影响 …… 231
7.7 煤燃烧过程数学模型方法简介 …… 237
7.7.1 燃烧过程模化的一般研究 …… 237
7.7.2 煤燃烧的基本过程 …… 238
7.7.3 流动基本方程及湍流模型 …… 239
7.7.4 两相流及颗粒湍流扩散 …… 244
7.7.5 炉内辐射 …… 248
7.7.6 煤粉火焰模型求解 …… 251
思考题与习题 …… 252
第8章 燃烧过程中氮氧化物的生成及分解机理 …… 253
8.1 燃烧过程中氮氧化物的生成及危害 … 253
8.1.1 氮氧化物的危害 …… 253
8.1.2 NO_x 均相反应的动力学参数 …… 253
8.1.3 NO_x 生成的机理 …… 254
8.2 热力 NO_x 的生成 …… 254
8.2.1 热力 NO_x 的生成机理 …… 254
8.2.2 影响热力 NO_x 生成的因素 …… 255
8.3 快速 NO_x 的生成 …… 257
8.3.1 快速 NO_x 生成机理 …… 257
8.3.2 影响快速 NO_x 生成的几个因素 … 258
8.4 燃料 NO_x 的生成 …… 260
8.4.1 燃料 NO_x 的生成途径 …… 260
8.4.2 温度对燃料 NO_x 生成的影响 …… 260
8.4.3 氧浓度对燃料 NO_x 生成的影响 … 261
8.4.4 燃料性质对燃料 NO_x 生成的影响 …… 261

8.4.5 流化床锅炉床料中金属氧化物的作用 …… 264
8.4.6 水分的影响 …… 265
8.5 气体燃料燃烧时 NO_x 的生成 …… 265
8.6 液体燃料燃烧时 NO_x 的生成 …… 266
8.6.1 喷雾燃烧时 NO_x 的生成 …… 266
8.6.2 预蒸发、预混合火焰的 NO_x 生成 …… 267
8.7 煤燃烧时 NO_x 生成机理 …… 268
8.7.1 挥发分 NO_x …… 268
8.7.2 焦炭 NO_x …… 269
8.7.3 煤粉炉内燃烧时 NO_x 的生成 …… 270
8.7.4 流化床燃烧时 NO_x 的析出 …… 272
8.8 降低 NO_x 排放的措施 …… 274
8.8.1 低 NO_x 燃烧技术 …… 274
8.8.2 烟气脱硝技术 …… 277
8.9 燃烧过程中 N_2O 的生成及控制 …… 279
8.9.1 N_2O 的危害 …… 279
8.9.2 N_2O 的生成及分解机理 …… 281
8.9.3 燃烧过程中降低 N_2O 的方法 …… 282
思考题与习题 …… 283
第9章 燃烧过程中硫氧化物、颗粒物及其他污染物的生成及脱除机理 …… 285
9.1 燃烧过程中硫氧化物的生成与脱除机理 …… 285
9.1.1 燃料中硫的存在形态 …… 285
9.1.2 硫燃烧转化的总体特性 …… 286
9.1.3 燃烧过程中 SO_3 的生成 …… 288
9.1.4 石灰石燃烧固硫的基本过程 …… 290
9.1.5 煅烧石灰石的固硫反应动力学 … 292
9.1.6 多孔介质内部气体扩散的数学模型 …… 294
9.1.7 燃烧固硫总体模型 …… 297
9.1.8 燃烧脱硫技术 …… 298
9.1.9 烟气脱硫技术 …… 300
9.2 燃烧过程中炭黑的形成与控制机理 … 303
9.2.1 燃烧过程中炭黑形成的类型及性质 …… 303
9.2.2 气体燃料燃烧时炭黑的生成 …… 306
9.2.3 油燃烧时炭黑的生成 …… 309
9.2.4 煤燃烧时炭黑的生成 …… 313
9.3 煤燃烧过程中颗粒物的生成与脱除机理 …… 314
9.3.1 煤燃烧过程中颗粒物的形成机理 …… 314
9.3.2 煤燃烧过程中生成的颗粒物特性 …… 318
9.3.3 燃煤颗粒物生成的影响因素 …… 321
9.3.4 燃煤过程的颗粒物控制 …… 322
9.3.5 燃烧后颗粒物的脱除 …… 324
9.4 燃烧过程中重金属的生成与脱除机理 …… 326
9.4.1 煤中汞含量的特征 …… 326
9.4.2 燃煤烟气中汞的形态转化 …… 327
9.4.3 燃煤烟气中汞的氧化 …… 328
9.4.4 燃煤过程中的汞控制技术 …… 330
思考题与习题 …… 332
第10章 燃烧技术的新进展 …… 334
10.1 富氧燃烧 …… 334
10.1.1 富氧燃烧概述 …… 334
10.1.2 富氧燃烧技术及其应用 …… 335
10.2 化学链燃烧 …… 341
10.2.1 化学链燃烧概述 …… 341
10.2.2 载氧体 …… 342
10.2.3 化学链燃烧技术及其应用 …… 344
10.3 催化燃烧 …… 348
10.3.1 催化作用机理 …… 348
10.3.2 催化剂 …… 349
10.3.3 催化燃烧技术及其应用 …… 352
10.4 超焓燃烧 …… 354
10.4.1 超焓燃烧的概念 …… 354
10.4.2 超焓过程的实现 …… 357
10.4.3 超焓燃烧技术及应用 …… 358
思考题与习题 …… 360
附录 …… 361
附录A 17种反应及其标准平衡常数 …… 361
附录B 几种物质的标准摩尔生成焓 …… 363
附录C 25℃时的标准摩尔燃烧焓［产物 N_2、H_2O (l) 和 CO_2］ …… 364
附录D 部分形成 NO_x 和 N_2O 的均相化学反应的动力学参数 …… 365
参考文献 …… 371



第1章 导论、化学热力学和化学动力学基础

1.1 燃烧科学的发展、应用和研究方法

1.1.1 燃烧科学的发展简史

燃烧是物质剧烈氧化而发光、发热的现象，这种现象又称为“火”。按考古学的发现，人类最早使用火的时代可以追溯到距今140~150万年以前，火给人类带来了进步。火的使用是人类出现的标志之一。第一次工业革命在英国出现，其标志就是蒸汽机的产生，这是人类对“火”（燃烧）现象的长期认知和经验积累的结果。人类的物质文明史与燃烧技术的发展是不可分割的，可以说，火的历史也就是人类社会进步的历史。

人类在征服和利用火的过程中，也开始了对火的认识过程。在古希腊的神话中，火是神的贡献，是普罗米修斯为了拯救人类的灭亡，从天上偷来的。在我国，燧人氏钻木取火的故事更为感人，也更加切合实际。但这些离火的本质相距甚远。

17世纪末，德国的施塔尔（G. E. Stahl）提出燃素论作为燃烧理论，可以说是让燃烧成为一门科学的最早努力。虽然这一理论不久以后就被证明是完全错误的，但以施塔尔为代表的一代科学家注意观察和理论总结的研究方法，为后代科学家提供了一个范例。也正是这种精神，使后来正确的燃烧学说得到很快的发展。按照燃素学说，一切物质之所以能够燃烧，都是由于其中含有被称为燃素的物质。当燃素逸至空气中时就引起了燃烧现象，逸出的程度越强，就越容易产生高热、强光和火焰。物质易燃和不易燃的区别，就在于其中含有燃素量的多少。这一学说对于许多燃烧现象给予了说明，但是，一些本质问题尚不清楚。如燃素的本质是什么，为什么物质燃烧后质量反而增加，为什么燃烧使空气体积减小。1772年11月1日，法国科学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier）发表了关于燃烧的第一篇论文，其要点是由燃烧而引起的质量增加，并不限于锡、铝等金属，硫、磷的燃烧也相同，只是它们的燃烧产物为气体或粉末。这种燃烧后质量增加的现象，即燃素论所认为的怪事，绝不是两三个特殊情况，而是极其普遍的现象。拉瓦锡根据实验进一步提出，这种“质量的增加”是由于可燃物同空气中的一部分物质化合的结果。燃烧是一种化合现象，当时，拉瓦锡尚未完全弄清楚

空气中的这一部分是什么物质。1774 年，普里斯特利（J. Priestley）发现了氧，并且他与拉瓦锡有了接触。拉瓦锡很快在实验中证明，这种物质在空气中的比例为 1/5，并命名这一物质为“氧”（原义为酸之源）。这样，拉瓦锡正确的燃烧学说得到确立，并因此而引起了化学界的一大革新。但这仅仅是揭示燃烧本质的开始。

19 世纪，由于热力学和热化学的发展，燃烧过程开始被作为热力学平衡体系来研究，从而阐明了燃烧过程中一些最重要的平衡热力学特性，如燃烧反应的热效应，燃烧产物平衡组分，绝热燃烧温度等。热力学成了燃烧现象认识的重要而唯一的基础。直到 20 世纪 30 年代，美国化学家刘易斯（B. Lewis）和苏联化学家谢苗诺夫（Semenov）等人将化学动力学的机理引入燃烧的研究，并确认燃烧的化学反应动力学是影响燃烧速度的重要因素，并且发现燃烧反应具有链反应的特点，这才初步奠定了燃烧理论的基础。随着 20 世纪初各学科的迅猛发展，在 20 世纪 30 年代到 50 年代，人们开始认识到影响和控制燃烧过程的因素不仅仅是化学反应动力学因素，还有气体流动、传热、传质等物理因素，燃烧则是这些因素综合作用的结果，从而建立了着火、火焰传播、湍流燃烧的规律。20 世纪 50 年代到 60 年代，美国力学家冯·卡门（Von Karman）和我国力学家钱学森首先倡议用连续介质力学来研究燃烧基本过程，并逐渐建立了所谓的“反应流体力学”，学者们开始以此为基础，对一系列的燃烧现象进行了广泛的研究。计算机的出现为燃烧理论与数值方法的结合带来了极大的便利。斯波尔丁（D. B. Spalding）在 20 世纪 60 年代后期首先得到了层流边界层燃烧过程控制微分方程的数值解，并成功地接受了实验的检验，但在进一步研究中遇到了湍流问题的困难。斯波尔丁和哈洛（F. H. Harlow）在继承和发展了普朗特（Prandtl）、雷诺（Reynolds）和周培源等人研究工作的基础上，将“湍流模型方法”引入燃烧学的研究，提出了一系列的湍流输运模型和湍流燃烧模型，并成功地对一大批描述基本燃烧现象和实际的燃烧过程进行了数值求解。到 20 世纪 80 年代，英、美、苏、日、德、中、法等国相继开展了类似的研究工作，逐渐形成了所谓的“计算燃烧学”，用它能很好地定量预测燃烧过程，开发燃烧技术，使燃烧理论及其应用达到了一个新的高度。同时，燃烧过程测试手段的发展，特别是先进的激光技术、现代质谱、色谱等光学、化学分析仪器的发明和运用，改进了燃烧实验的方法，提高了测试精度，可以更深入地、全面地、精确地研究燃烧过程的各种机理，使燃烧学在深度和广度上都有了飞速的发展。

1.1.2 燃烧科学的应用

如上所述，燃烧学是一门内容丰富、发展迅速、既古老又年轻且实用性很强的交叉学科。

在世界和我国的能源结构中，矿物燃料占主导地位。表 1-1 所示为世界一次能源的消费结构比重。在世界总体能源结构中，以燃烧方式提供的矿物燃料所占比例在 80%~85%之间，占绝对主导地位。其中，石油又占矿物燃料的 50%左右，成为能源的主要来源。

表 1-1 世界一次能源的消费结构 （%）

	煤	石油	天然气	矿物燃料总量	水电	核能	新能源
1990 年全世界	27.3	38.6	21.7	87.6	6.7	5.7	0
2000 年全世界	23.48	39.08	22.91	85.47	7.39	6.40	0.74
预计 2020 年全世界	33.7	21.2	19	73.9	7.6	13.4	5.1

从发展趋势看，即使到2020年，由于石油资源的下降和新能源的开发，矿物燃料所占比例将有所下降，但仍高达73.9%，矿物燃料仍然是能源的主要构成。

在我国，1992年初，已探明的煤炭储量为9667.6亿t，约占世界总量的30%，而可开采的量达1145亿t。如表1-2所示，我国以煤为主的能源结构多年来和在多年以后都不会有大的变化。从表中看出，我国一次能源的消费中，以燃烧方式的矿物燃料总量占95%左右，而其中绝大部分（70%~80%）是由煤来提供的，虽然到21世纪，水电、核电及新能源比重将有所增加，但以煤为主的能源结构不会有根本改变。

表1-2 我国一次能源的消费结构 (%)

	煤	石油	天然气	矿物燃料总量	水电	核能及新能源
1953年	94.33	3.81	0.02	98.16	1.84	0
1980年	72.2	20.7	3.1	96	4.0	0
1993年	75.8	20.3	2.1	98.2	1.8	0
2000年	63.88	26.42	3.01	93.31	6.20	0.44
预计2020年	59	15	10	84	7	9
预计2050年	30	15	15	60	5	35

综上所述，现代社会的动力来源，主要来自于矿物燃料的燃烧，其应用遍及各个领域，如火力发电厂的锅炉、工厂的工业用蒸汽、各种交通工具的发动机等，都是以固体、液体和气体燃料的燃烧产生的热能为动力的。

在冶金、化工、玻璃、化肥、水泥、陶瓷、石油化工等生产过程中，都是以燃料的燃烧来提供热源的。在人们日常生活中的采暖、食物制作等，都离不开燃料的燃烧产生的热源。在喷气、火箭技术高速发展的今天，迫切要求制造出热强度高、运行范围广的燃烧装置，并越来越趋向于在高温、高压、高速下进行燃烧的装置。

所有这些，都对燃烧过程的研究提出了更高的要求，如何高效经济地控制燃烧过程，是燃烧学研究的一个重要方向。

另一方面，火促进了人类文明的发展，但也能给人类带来灾难。世界上，每年都要发生各种情况的火灾，造成了无法估量的损失。为预防和减少因火灾造成的损失，对燃烧科学的研究者提出了更多更高的要求，同时也提出了多个研究方向。

燃烧科学的应用极其广泛，涉及人民生活、工业生产、国防、航空航天等各个领域。因此，就需要培养出一批有志于为燃烧科学的发展和燃烧技术的应用做出持续努力的科学家和工程技术人员。

1.1.3 燃烧造成的污染

燃料中存在的有害物质，在燃烧过程中会散发出来，包括烟尘、灰粒、炭黑粒子、氮氧化物、硫氧化物、一氧化碳、二氧化碳等，同时燃烧还伴随着噪声、臭味、未燃尽的碳氢化合物、微量有害元素等。这些排放物会污染环境，是目前影响全球环境的酸雨、“温室效应”等的主要来源，危害着人们的健康、动植物的生长，甚至整个生态系统的平衡。因此，积极开展对燃烧污染物形成机理的研究，来探索通过改变燃烧工艺、精心控制燃烧过程以减少或消除污染物生成的有效方法，研究洁净的燃烧技术，把污染消灭在燃烧之中，已成为目前燃烧科学研究的一个重要方向。

所谓大气污染，通常是指由于人类活动和自然过程引起某些物质进入大气中，在一定的时间内达到足够的浓度，并保持足够长的时间因此而危害了人体的舒适、健康或危害了环境。这些物质也就是污染物，主要包括粉尘、烟、飞灰、黑烟、液滴、轻雾、雾等气溶胶状态污染物，以及含硫、碳、氮、碳氢、卤素等气体状态污染物。

表 1-3 所示为气体污染物的来源、发生量、背景体积分数和主要反应。对主要大气污染物的分类统计分析表明，其主要来源有三大方面：①燃料燃烧；②工业生产过程；③交通运输。实际上，工业生产过程及交通运输的污染物主要归结为燃料燃烧。

表 1-3 气体状态大气污染物来源、发生量、背景体积分数和主要反应

物质	主要污染源	自然源	发生量/(t/年)		大气中背景体积分数	推算的在大气中的留存时间	迁移中的反应和沉降	备注
			污染源	自然源				
SO_2	煤和油的燃烧	火山活动	146×10^6	未估计	0.2×10^{-9}	4 天	由于臭氧或固体和液体气溶胶的吸收而被氧化为硫酸盐	与 NO_2 和 CH 化学氧化，使 SO_2 迅速转化为 SO_4^{2-}
H_2S	化学过程污水处理	火山活动、沼泽中的生物作用	3×10^6	100×10^6	0.2×10^{-9}	2 天	氧化为 SO_2	只有一组背景体积分数是可用的
CO	机动车和其他燃烧过程排气	森林火灾、海洋、萜烯反应	304×10^6	33×10^6	0.1×10^{-6}	<3 年	很可能是土壤中有机体	海洋提供的自然源可能是小的
NO/NO_2	燃烧过程	土壤中的细菌作用	53×10^6	$NO:430\times10^6$ $NO_2:658\times10^6$	$NO:(0.2\sim2)\times10^{-9}$ $NO_2:(0.5\sim4)\times10^{-9}$	5 天	由于固体和液体的气溶胶的吸着、CH 和光化学反应被氧化为硝酸盐	关于自然源，所做的工作很少
NH_3	废物处理	生物腐烂	4×10^6	1160×10^6	$(6\sim20)\times10^{-9}$	8 天	与 SO_2 反应形成 $(NH_4)_2SO_4$，被氧化为硝酸盐	NH_3 的消除主要是形成铵盐
N_2O	低温燃烧过程	土壤中的生物作用	无	590×10^6	0.25×10^{-6}	4 年	在平流层中光离解，在土壤中的生物作用	还未提出用植物吸收 N_2O 的报告
C_mH_n	燃烧和化学过程	生物作用	88×10^6	$CH_4:1.6\times10^9$ 萜烯：200×10^6	$CH_4:1.5\times10^{-6}$ 非 $CH_4<1\times10^{-9}$	4 年 (CH_4)	与 NO/NO_2、O_2 发生光化学反应；CH_4 必然大量消除	从污染源排出的“活性”C_mH_n 为 27×10^6t
CO_2	燃烧过程	生物腐烂海洋释放	1.4×10^{10}	10^{12}	320×10^{-6}	2~4 年	生物吸附和光合作用，海洋的吸收	大气中含量增长率为 0.7×10^{-9}/年

根据我国对烟尘、SO_2、NO_x 和 CO 四种量大面广的污染物的统计结果，燃料燃烧、工业生产和机动车产生的大气污染物所占的体积比例分别是70%、20%和10%。在直接燃烧的燃料中，煤炭所占比例最大，为70.6%，液体燃料（包括汽油、柴油、重质燃料油等）占17.2%。气体燃料（天然气、煤气、重质燃料油气等）占12.2%。造成我国大气污染严重有三个方面的原因：

1）直接燃煤是我国大气污染严重的根本原因。长期以来，一次能源的构成没有大的变化，煤炭一直是我国的主要能源。目前我国煤炭总消耗量已经超过38亿t。近几年的统计资料表明，燃煤排放的大气污染物数量约占燃料燃烧排放量的96%。其中，燃煤排放的 SO_2 约占燃料燃烧排放量的93%，占各类污染源总排放量的89%；燃煤排放的烟尘相应占99%和60%，燃煤排放的 NO_x 相应占81%和67%；CO的排放量则分别占97%和71%。

2）能源浪费严重，燃烧方式落后，加重了大气污染。在我国57万台工业锅炉中，小锅炉占80%左右，热效率很低；锅炉和炉窑的烟囱普遍偏低，污染物不易扩散。由于我国民用燃料气化率低（只占城市人口的40%），民用小火炉的热效率更低，其分布面广，低空排放，特别是冬季，在人口稠密的居民区，大气污染尤为严重。

3）交通污染源集中于城市，也是大气污染的原因之一。例如车流量大的地区，往往是大气污染最严重的地区，交通干道的十字路口，CO 和 NO_x 的浓度往往为一般交通线的4~25倍。

通过本课程的学习，可以深入了解燃烧过程及其伴随的污染物的产生过程，从而了解如何提高燃料能源的利用率和减少燃烧过程产生的污染物，进而了解对燃烧过程进行有效控制的手段，最终实现洁净燃烧的目的。

1.1.4 燃烧科学的研究方法

应该说，燃烧科学目前正在从一门传统的经验科学成为一门系统的，涉及热力学、流体力学、化学动力学、传热传质学、物理学的以数学为基础的综合理论学科。从以上所分析的燃烧科学应用的领域看，其重点在于研究燃料和氧化剂进行激烈化学反应的发热发光的物理化学过程及其组织。

燃烧科学的研究由此分成两个大的方面而展开，一是燃烧理论方面的研究，主要以燃烧过程涉及的基本过程为研究对象。如燃烧反应的动力学机理，燃料的着火、熄灭，火焰传播及火焰稳定，预混火焰和扩散火焰，层流和湍流燃烧，催化燃烧、液滴燃烧和碳粒燃烧，煤的热解和燃烧，燃烧产物的形成机理等。另一方面是燃烧技术的研究，主要是应用上述理论研究的结果来解决工程技术中的各种实际问题，包括燃烧方法的改进，燃烧过程的组织，新的燃烧方法的建立，提高燃料利用率，拓宽燃烧利用范围，改善燃烧产物的组成，实现对燃烧过程的控制，控制燃烧过程污染物的形成与排放等。

对于燃烧科学研究的方法，由于上述内容的复杂性，使燃烧科学的研究方法具有多样性。总的来说，燃烧科学发展的最重要的形式是理论的更替，而理论的更替正是科学实践的结果，也就是研究方法的更替。从燃烧学发展的简史可以看出，仅有实验并不能完全决定理论正确与否，如燃素说的基础也是实验，但得到的却是错误的理论。因此，与一般科学研究的方法相一致，燃烧理论的建立是实验研究和理论总结的结合。由于燃烧过程的复杂性，到目前为止，燃烧科学的研究仍然以实验研究为主，但理论和数学模型的方法显得越来越

重要。

燃烧过程的数学方法，是在流体力学、反应动力学和其他物理化学方程的基础上，提出化学流体力学的全套方程组。但是，由于方程和现象的复杂性，目前的数学尚无法求得这组方程的通解，或无法论证解的存在性，这与在一般条件下通过燃烧方程的解与实验研究对比的方法来检验和发展理论的过程不一致，致使燃烧学长期停留在实验、总结的阶段。数学模型方法，得益于近年来计算机技术的迅猛发展，从而提供了一套在一般条件下求解上述方程组的数值方法，可以求出各种理论数学模型的解。通过把该解与相应的实验研究结果对比、检验，发展和优化理论模型进而深入认识现有的燃烧过程，预示新的燃烧现象，进一步揭示燃烧规律。这样，就把燃烧理论与错综复杂的燃烧现象有机地联系起来，使燃烧学科上升到系统理论的高度。

1.2 化学平衡

1.2.1 基本概念

1.2.1.1 热力学函数与热力学平衡判据

燃烧化学反应所属体系一般是非孤立的，通常必须同时考虑环境熵变。因此，在判别其变化过程的方向和平衡条件时，不能简单地用熵函数判别，而需要引入新的热力学函数，利用体系自身的函数值变化来判别自发变化的方向，无须考虑环境的变化，这就是亥姆霍兹（Helmholtz）自由能和吉布斯（Gibbs）自由能，分别定义为：

$$F = U - TS \tag{1-1}$$

$$G = H - TS \tag{1-2}$$

式中 F——亥姆霍兹自由能，单位为 J；

U——内能，单位为 J；

T——热力学温度，单位为 K；

S——熵，单位为 J/K；

H——焓，单位为 J；

G——吉布斯自由能，单位为 J。

由于 U、T、S、H 为状态函数，故 F、G 也是状态函数，根据状态函数的特性和特点可判别过程变化的方向和平衡条件，可概括如下：

（1）熵判别 对孤立体系或绝热体系

$$\mathrm{d}S \geqslant 0 \tag{1-3}$$

在孤立体系中，如果发生了不可逆变化，则必定是自发的，自发变化的方向是熵增方向。当体系达到平衡态之后，如果有任何自发过程发生，必定是可逆的。此时，$\mathrm{d}S = 0$，熵值不变。由于孤立体系的 U、V 不变，所以熵判据也可写作

$$(\mathrm{d}S)_{U,V} \geqslant 0 \tag{1-4}$$

式中 下标 V——表示体积。

（2）亥姆霍兹自由能判据 在定温、定容、不做其他功的条件下，对体系任其自然，则自发变化总是朝向亥姆霍兹自由能减少的方向进行，直到体系达到平衡状态。其判据也可

写作

$$(\mathrm{d}F)_{T,V} \leqslant 0 \tag{1-5}$$

(3) 吉布斯自由能判据 在定温、定压、不做其他功的条件下，任其自然，则自发变化总是朝向吉布斯自由能减少的方向进行，直至体系达到平衡。

$$(\mathrm{d}G)_{T,p} \leqslant 0 \tag{1-6}$$

式中 下标 p——表示压力。

1.2.1.2 化学势

定义

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,\sum n_i} \tag{1-7}$$

为化学势，即在定温、定压条件下，体系中 1mol i 组分的吉布斯自由能。

式中 n_i——组分 i 的物质的量，单位为 mol。

化学势是平衡态的性质，类似有

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,\sum n_i} \tag{1-8}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,\sum n_i} \tag{1-9}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\sum n_i} \tag{1-10}$$

且四个特征函数所定义的化学势均相等。特征微分方程如下：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1-11}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1-12}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1-13}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{1-14}$$

1.2.1.3 吉布斯自由能与压力和温度的关系

对于定温过程 $\mathrm{d}T=0$，可知

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p \tag{1-15}$$

若气体为理想气体，则

$$\Delta G_{T,p} - \Delta G^{p}_{T,p_0} = RT\ln\frac{p}{p_0} \tag{1-16}$$

式中 R——气体常数，单位为 kJ/(kmol · K)；

p_0——初始压力，单位为 Pa。

对于定压过程，$\mathrm{d}p=0$，可知

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T \tag{1-17}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \tag{1-18}$$

式 (1-18) 称为吉布斯-亥姆霍兹方程，可改写为以下形式

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{1-19}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial\frac{1}{T}}\right]_p = -\Delta H \tag{1-20}$$

根据实验$\frac{\Delta G}{T}\sim\frac{1}{T}$曲线，可以测定出反应焓 $\Delta_r H$。

1.2.1.4 标准摩尔反应吉布斯自由能

吉布斯自由能可作为化学变化的平衡和自发性的判据。ΔG 的符号可以反映化学反应能否自发进行。根据标准摩尔反应吉布斯自由能还可算出化学反应的平衡常数。因此，确定标准摩尔反应吉布斯自由能很重要。但由于无法知道各种物质的吉布斯自由能绝对值，因此选定某种状态作为标准而取其相对值。

一般规定，在指定的反应温度及 101.325kPa 下，最稳定单质的吉布斯自由能为零。根据这个规定，由标准状态下的理想气体或 101.325kPa 下纯液体或纯固体的稳定单质，生成 1mol 化合物时的吉布斯自由能，称为该化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能，以符号 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 表示。物质状态不同，也会引起标准摩尔生成吉布斯自由能的变化，所以必要时应标明物态，通常以角标 g 表示气体，l 表示液体，s 表示固体。各种化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能见表 1-4，温度取为 298.2K。根据这个表，就可计算反应在 298.2K 时的吉布斯自由能。

任何反应的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是标准状态下反应物转化成生成物时吉布斯自由能的变化，由于吉布斯自由能具有热力学性质，与转化时所循路径无关，所以可用简单代数运算方法求得。即

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_{\text{生成物}} \Delta_f G_m^{\ominus} - \sum_{\text{反应物}} \Delta_f G_m^{\ominus} \tag{1-21}$$

表 1-4 物质标准摩尔生成吉布斯自由能

气体			气态有机化合物		
物质	分子式	$\Delta_f G_m^{\ominus}$/（kJ/mol）	物质	分子式	$\Delta_f G_m^{\ominus}$/（kJ/mol）
水	H_2O	-228.61	甲烷	CH_4	-50.79
臭氧	O_3	163.43	乙烷	C_2H_6	-32.89
氯化氢	HCl	-95.27	丙烷	C_3H_8	-23.47
溴化氢	HBr	-53.22	n-丁烷	C_4H_{10}	-15.69
碘化氢	HI	1.30	异-丁烷	C_4H_{10}	-17.99
二氧化硫	SO_2	-300.37	n-戊烷	C_5H_{12}	-8.20
三氧化硫	SO_3	-370.37	异-戊烷	C_5H_{12}	-14.64
硫化二氢	H_2S	-33.01	辛-戊烷	C_5H_{12}	-15.06
一氧化二氮	N_2O	104.18	乙烯	C_2H_4	68.12
一氧化氮	NO	86.69	乙炔	C_2H_2	209.2
二氧化氮	NO_2	51.84	1-丁烯	C_4H_8	72.05
氨	NH_3	-16.61	顺-2-丁烯	C_4H_8	65.86
一氧化碳	CO	-137.28	反-2-丁烯	C_4H_8	62.97
二氧化碳	CO_2	-394.38	异-丁烯	C_4H_8	58.07
			1，3-丁二烯	C_4H_6	150.67
			氯甲烷	CH_3Cl	-58.58