北京理工大学“双一流”建设精品出版工程

Modern Theory of Combustion and Explosion

现代燃烧和爆炸理论

薛 琨 韩文虎 陈东平 ◎ 著

北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

PREFACE

前言

人类社会文明的发展与人类对于火的利用和开发密切相关。时至今日，仍有超过80%的能源来自各种化石燃料的燃烧过程。通过安全可控的燃烧过程更有效率地获得更多的能源是研究燃烧问题最根本的动机。另外，燃烧排放所带来的一系列环境问题日益凸显和尖锐，如大气层中二氧化碳累积导致的全球变暖和气候异常、光化学污染和酸雨等。因此对于燃烧过程和相关技术的研究有着双重目的：一是确保燃烧过程的安全可控，对于可能发生的燃爆事故，如工业火灾、爆炸和热失控等问题能够及时地预警和防控；二是通过燃烧理论的创新，提出先进的节能、节约资源和超低排放的新技术原理，发展高效清洁燃烧新技术。

燃烧过程涉及一系列相当复杂的物理机理，不仅是一个流体动力学过程，还包括复杂的化学反应动力学过程、输运过程、力学和物理化学因素的耦合过程。尽管大规模并行运算和高性能计算资源使得对于燃烧以及相关工程应用的数值模拟成为日益重要的研究手段，为相关理论和机理分析提供了必要的补充和完善，进而丰富和推动了燃烧领域的发展，但是数值模拟中所采用的数学物理模型，如反应模型和湍流模型等，在很大程度上决定了数值模拟的可靠性和精度。因此，对于燃烧过程中所涉及的物理化学机制有清晰的认识，对于采用数值模拟的方法来再现进而预测燃烧过程是至关重要的。由于燃烧过程的潜在复杂性（例如，对边界条件变化的高度非线性响应），通过经验方法确定的模型参数通常不适用于高度非线性过程，因此必须通过相应的底层模型来进行确定。

本书将首先介绍燃烧化学热力学和反应动力学的相关知识，然后针对热点火（热爆炸）、预混火焰和扩散火焰、火焰稳定性、爆轰传播和燃转爆等问题，展开基础理论的阐述和工程实例的分析，以期读者能够掌握燃烧过程的基本理论和知识，为后续专业课程的学习，以及其后从事有关燃料燃烧、燃烧设备设计、燃烧污染物控制和灭火消防等方面的工程技术工作奠定坚实的基础。

本书的第1～3章、第5～13章主要由薛琨撰写，第4章由陈东平撰写，第14～16章由韩文虎撰写。

作　者

目 录
CONTENTS

第1章 燃烧系统的热力学 ……001

1.1 摩尔分数和质量分数 ……001

1.2 热状态方程 ……004

1.3 化学计量系数 ……005

1.4 混合分数 ……006

第2章 绝热火焰温度和化学平衡 ……010

2.1 热力学第一定律与多组分体系的内能和焓 ……010

2.2 热力学第二定律和熵 ……011

2.3 燃烧热和绝热火焰温度 ……013

2.4 化学均衡 ……015

2.5 氢气-空气燃烧系统的平衡态 ……017

第3章 化学动力学基础 ……020

3.1 总包反应与基元反应 ……020

3.2 基元反应类型和反应速率 ……020

3.3 质量作用定律 ……022

3.4 反应率常数与温度的依赖关系 ……022

3.5 非分岔链式反应 ……024

3.6 分岔链式反应：氢氧爆炸极限 ……027

第4章　碳氢燃料的燃烧反应机制 ……033
4.1　一氧化碳的反应机制 ……033
4.2　碳氢燃料的爆炸极限 ……034
4.3　甲烷的燃烧机制 ……035
4.4　碳氢燃料的燃烧机制 ……038
4.5　燃烧污染物 ……048

第5章　反应流场的控制方程 ……053
5.1　平衡方程 ……053
5.2　输运过程 ……057
5.3　能量方程的不同形式 ……060
5.4　元素质量分数的守恒方程 ……062
5.5　缓燃与爆震 ……064

第6章　均匀体系的热爆炸 ……067
6.1　绝热体系的热爆炸 ……067
6.2　存在热损失体系的热爆炸 ……070

第7章　层流预混火焰面的传播特性 ……077
7.1　层流预混火焰燃烧速度 ……077
7.2　描述火焰位置的场方程 ……079
7.3　火焰拉伸 ……081
7.4　火焰面的不稳定性 ……082

第8章　层流预混火焰的热燃烧理论 ……087
8.1　层流预混火焰面结构 ……087
8.2　基于一步渐近的预混火焰模型 ……088
8.3　火焰厚度和火焰时间 ……092
8.4　层流预混火焰的更多细节分析 ……094

第9章　基于四步反应机制的甲烷火焰结构 ……095
9.1　甲烷-空气火焰的四步反应模型 ……095
9.2　甲烷火焰的渐近结构 ……099

9.3　火焰燃烧速度解析表达 ……102
9.4　一步反应模型的活化能 ……103
9.5　贫燃料碳氢燃料火焰燃烧速度的解析近似解 ……104

第10章　熄火和可燃极限 ……107
10.1　烃类火焰的贫燃极限 ……108
10.2　体积热损失导致的平面火焰熄灭 ……109

第11章　层流扩散火焰的基本理论 ……112
11.1　扩散火焰的火焰结构 ……112
11.2　平面对冲扩散火焰 ……114
11.3　扩散火焰的稳态燃烧和熄火 ……117
11.4　扩散火焰的时间和长度尺度 ……120
11.5　甲烷–空气扩散火焰结构 ……121

第12章　典型层流扩散火焰 ……123
12.1　驻点边界层中的扩散火焰：Tsuji火焰 ……123
12.2　圆喷口射流扩散火焰 ……127
12.3　单液滴燃烧 ……129

第13章　湍流燃烧 ……134
13.1　湍流扩散火焰的特征与尺度分析 ……134
13.2　湍流对扩散燃烧的影响 ……136
13.3　湍流模型 ……137
13.4　湍流扩散燃烧模型 ……146

第14章　爆轰稳态传播的基本理论 ……150
14.1　爆轰波的CJ理论 ……150
14.2　多方气体中的爆轰 ……154
14.3　爆轰波的ZND模型 ……159
14.4　爆轰传播的稳定性 ……161

第15章　爆轰传播机理的详细描述 ……163
15.1　一维ZND模型解析解 ……163
15.2　二维气相爆轰的传播规律 ……165
15.3　三维气相爆轰的传播规律 ……173

第16章　爆轰传播的不稳定性 ……179
16.1　爆燃转爆轰 ……179
16.2　二维微尺度爆燃转爆轰 ……180
16.3　二维宏观尺度爆燃转爆轰 ……183
16.4　微、宏观尺度爆燃转爆轰的比较 ……185

参考文献 ……187

第1章
燃烧系统的热力学

燃烧是涉及质量和能量转变的热力学过程，在燃烧过程中化学能转化为热能。燃料与空气中的氧反应生成二氧化碳、水等产物，燃烧产物的形成焓低于反应物，生成物与产物形成焓的差值为反应热（燃烧热）。反应机理的细节将在第3章和第4章中阐述。在本章节中我们只考虑均匀系统的初始和最终状态，介绍适合于燃烧系统的热力学定律。本章首先介绍组分/混合物浓度和其他热力学变量的定义，然后给出多组分系统的质量和能量平衡方程。

1.1 摩尔分数和质量分数

当化学组分之间发生反应形成其他组分时，构成组分的化学元素是守恒的。例如CH_4分子中的C原子在燃烧结束后转移到反应产物CO_2中。为了定量表征化学元素在各个组分之间的转换，需要采用物质浓度这一变量。根据组分/元素的摩尔数/体积或者质量可以定义不同的浓度变量，即摩尔浓度和质量浓度，不同的浓度变量适用于不同的燃烧过程。因此本节首先介绍这两种浓度变量，并给出两种浓度之间的相关关系。

下面我们研究一个具有k种不同化学组分的多组分体系。组分i的摩尔数用n_i表示，体系的总摩尔数n_s为

$$n_s = \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{1.1}$$

因此组分i的摩尔分数为

$$X_i = \frac{n_i}{n_s}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.2}$$

组分i的质量m_i为

$$m_i = MW_i n_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.3}$$

式中，MW_i是组分i的摩尔质量。表1.1中给出了常见燃烧中一些重要组分的摩尔质量。混合物的总质量为

$$m = \sum_{i=1}^{k} m_i \tag{1.4}$$

组分i的质量分数为

$$Y_i = \frac{m_i}{m}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.5}$$

表 1.1　标准状态（T_{ref} = 298.15 K，1 atm[①]）燃烧系统中重要组分的热力学参数

序号	物质	MW /(kg·kmol^{-1})	h_{ref} /(kJ·mol^{-1})	$\bar{s}^0$ /(kJ·mol^{-1}·K^{-1})	π_{iA}	π_{iB}
1	H·	1.008	217.986	114.470	−1.226 1	1.997 7
2	HNO·	31.016	99.579	220.438	−1.011 0	4.316 0
3	OH·	17.008	39.463	183.367	3.396 5	2.959 6
4	HO_2·	33.008	20.920	227.358	−1.151 0	4.316 0
5	H_2	2.016	0.000	130.423	−2.488 9	2.885 6
6	H_2O	18.016	−241.826	188.493	−1.643 7	3.822 8
7	H_2O_2	34.016	−136.105	233.178	−8.478 2	5.721 8
8	N·	14.008	472.645	153.054	5.866 1	1,997 7
9	NO	30.008	90.290	210.442	5.347 6	3.156 9
10	NO_2	46.008	33.095	239.785	−1.198 8	4.710 6
11	N_2	28.016	0.000	191.300	3.667 0	3.058 2
12	N_2O	44.016	82.048	219.777	−5.352 3	4.981 9
13	O·	16.000	249.194	160.728	6.856 1	1.997 7
14	O_2	32.000	0.000	204.848	4.173 0	3.230 9
15	O_3	48.000	142.674	238.216	−3.362 0	5.031 3
16	NH·	15.016	331.372	180.949	3.086 5	2.959 6
17	NH_2·	16.024	168.615	188.522	−1.983 5	3.872 1
18	NH_3	17.032	−46.191	192.137	−8.282 8	4.883 3
19	N_2H_2	30.032	212.965	218.362	−8.979 5	5.475 2
20	N_2H_3·	31.040	153.971	228.513	−17.506 2	6.979 6
21	N_2H_4·	32.048	95.186	236.651	−25.318 5	8.360 8
22	C·	12.011	715.003	157.853	6.446 1	1.997 7
23	CH·	13.019	594.128	182.723	2.442 1	3.082 9
24	HCN·	27.027	130.540	201.631	−5.364 2	4.636 7
25	HCNO	43.027	−116.733	238.048	−10.156 3	6.067 1
26	HCO·	29.019	−12.133	224.421	−10.231 3	4.266 7
27	CH_2·	14.027	385.220	180.882	−5.601 3	4.266 7
28	CH_2O	30.027	−115.896	218.496	−8.535 0	5.401 2
29	CH_3·	15.035	145.686	193.899	−10.715 5	5.302 6
30	CH_2OH·	31.035	−58.576	227.426	−15.363 0	6.659 0
31	CH_4	16.043	−74.873	185.987	−17.625 7	6.165 8
32	CH_3OH	32.043	−200.581	240.212	−18.708 8	7.398 9

续表

序号	物质	MW /(kg·kmol^{-1})	h_{ref} /(kJ·mol^{-1})	$\bar{s}^0$ /(kJ·mol^{-1}·K^{-1})	π_{iA}	π_{iB}
33	CO	28.011	−110.529	197.343	4.057 3	3.107 5
34	CO_2	44.011	−393.522	213.317	−5.238 0	4.858 6
35	CN·	26.019	456.056	202.334	4.667 3	3.107 5
36	C_2·	24.022	832.616	198.978	1.914 6	3.526 8
37	C_2H·	25.030	476.976	207.238	−4.624 2	4.636 7
38	C_2H_2	26.038	226.731	200.849	−15.345 7	6.165 8
39	C_2H_3·	27.046	279.910	227.861	−17.031 6	6.905 6
40	CH_3CO·	43.046	−25.104	259.165	−24.222 5	8.533 4
41	C_2H_4	28.054	52.283	219.468	−26.199 9	8.114 1
42	CH_3COH·	44.054	−165.979	264.061	−30.796 2	9.667 9
43	C_2H_5·	29.062	110.299	228.183	−32.863 3	9.298 0
44	C_2H_6	30.070	−84.667	228.781	−40.471 8	10.457 1
45	C_3H_8	44.097	−103.847	269.529	−63.807 7	14.797 8
46	C_4H_2·	50.060	465.679	250.437	−34.079 2	10.037 9
47	C_4H_3·	51.068	455.847	273.424	−36.684 8	10.827 1
48	C_4H_8	56.108	16.903	295.298	−72.997 0	16.721 5
49	C_4H_{10}	58.124	−134.516	304.850	−86.864 1	19.039 9
50	C_5H_{10}	70.135	−35.941	325.281	−96.938 3	20.988 2
51	C_5H_{12}	72.151	−160.247	332.858	−110.270 2	23.331 2
52	C_6H_{12}	84.152	−59.622	350.087	−123.238 1	25.501 6
53	C_6H_{14}	86.178	−185.560	380.497	−137.322 8	28.263 8
54	C_7H_{14}	98.189	−72.132	389.217	−147.458 3	29.695 6
55	C_7H_{16}	100.205	−197.652	404.773	−162.618 8	32.604 5
56	C_8H_{16}	112.216	−135.821	418.705	−173.707 7	34.577 6
57	C_8H_{18}	114.232	−223.676	430.826	−191.815 8	37.611 1
58	C_2H_4O	44.054	−51.003	243.044	−34.370 5	9.791 2
59	HNO_3	63.016	−134.306	266.425	−19.555 3	9.791 2
60	He	4.003	0.000	125.800	—	—
61	Ar	39.944	0.000	154.599	—	—
62	C_{sold}	12.011	0.000	0.000	−9.975	1.719

注①：1 atm=101.325 kPa。

混合物的平均摩尔质量MW为

$$MW = \frac{m}{n_s} \tag{1.6}$$

摩尔分数和质量分数之间的关系为

$$Y_i = \frac{MW_i}{MW} X_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.7}$$

如果摩尔分数或质量分数已知，混合物的平均摩尔质量MW为

$$MW = \sum_{i=1}^{k} MW_i X_i = \left[\sum_{i=1}^{k} \frac{Y_i}{MW_i} \right]^{-1} \tag{1.8}$$

在燃烧过程中，尽管组分的质量发生改变，而元素的质量保持不变。我们用m_j表示多组分体系内元素j的质量。若a_{ij}是组分i中元素j的分子数，系统中元素j的总质量为

$$m_j = \sum_{i=1}^{k} \frac{a_{ij} MW_j}{MW_i} m_i, \quad j = 1, 2, \cdots, k_e \tag{1.9}$$

式中，k_e是系统中元素的总数量。元素j的质量分数为

$$Z_j = \frac{m_j}{m} = \sum_{i=1}^{k} \frac{a_{ij} MW_j}{MW_i} Y_i = \frac{MW_j}{MW} \sum_{i=1}^{k} a_{ij} X_i, \quad j = 1, 2, \cdots, k_e \tag{1.10}$$

需要注意的是，由于元素只有质量是守恒的，因此定义元素的摩尔分数是无意义的。由以上定义可以得到

$$\sum_{i=1}^{k} X_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{k} Y_i = 1, \quad \sum_{j=1}^{k_e} Z_j = 1 \tag{1.11}$$

化学反应动力学中经常使用的另一个定义浓度的变量是组分摩尔密度，即单位体积的组分摩尔数

$$[X_i] = \frac{n_i}{V}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.12}$$

式中，V是系统的体积。混合物体系整体的摩尔密度是

$$\frac{n_s}{V} = \sum_{i=1}^{k} [X_i] \tag{1.13}$$

混合物密度和组分密度定义为

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \rho_i = \frac{m_i}{V} = \rho Y_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.14}$$

组分摩尔密度、组分密度与组分质量分数的关系为

$$[X_i] = \frac{\rho_i}{MW_i} = \frac{\rho Y_i}{MW_i}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.15}$$

1.2 热状态方程

理想气体状态方程适用于工业生产中大部分的燃烧系统。即便对于高压燃烧过程，由于这些情况下温度通常也很高，理想气体状态方程对高温高压混合气体也是足够精确的近似。在理想气体混合物中，组分i在容器壁上施加的分压p_i为

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = [X_i]RT = \frac{\rho Y_i}{MW_i}RT, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.16}$$

式中，R是普适理想气体常数，$R = 8.314\ 3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。道尔顿定律指出，理想气体的总压力等于各组分的分压之和。由此可推导出多组分理想气体混合物的热状态方程，即

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i = n_s \frac{RT}{V} = \frac{\rho RT}{MW} \tag{1.17}$$

由式（1.16）、式（1.17）、式（1.2）可知，分压等于总压力乘以组分摩尔分数，即

$$p_i = pX_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.18}$$

此外，组分分体积为

$$V_i = \frac{n_i RT}{p}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.19}$$

因此，分体积与混合物体积之间存在与分压和总压之间等价的关系，即有

$$V_i = VX_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.20}$$

1.3　化学计量系数

描述化学反应的反应方程式可以表达成如下的形式

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{H_2O} \tag{1.21}$$

或

$$\mathrm{H \cdot + O_2} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{OH \cdot + O \cdot} \tag{1.22}$$

式（1.21）对应一个全局反应，式（1.22）中采用双向箭头，而非式（1.21）中的等号，代表一个具有有限反应速率的基元反应（详见第2章）。基于反应过程中元素守恒的原理，可以确定反应物组分i的化学计量系数ν_i'和反应产物组分j的化学计量系数ν_j''。一般意义上的化学反应方程可以表达成如下形式

$$\sum_{i=1}^{k} \nu_i' M_i = \sum_{i=1}^{k} \nu_i'' M_i \tag{1.23}$$

M_i代表组分i的化学式，ν_i'和ν_i''分别为反应物和产物中组分i的化学计量系数。组分i的净化学计量系数为

$$\nu_i = \nu_i'' - \nu_i', \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.24}$$

ν_i为正时表明组分i是产物，为负时表明组分i是反应物。对于一个包含r个基元反应的燃烧过程，有

$$\sum_{i=1}^{k} \nu_{il} M_i = 0, \quad l = 1, 2, \cdots, r \tag{1.25}$$

式中，ν_{il}是基元反应l中组分i的净化学计量系数。

某种反应中，反应方程式中的化学计量系数给出了各个组分生成或者消耗掉的摩尔数之间的关系。组分i与组分1的摩尔数的变化满足关系

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i} = \frac{\mathrm{d}n_1}{\nu_1}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.26}$$

将式（1.3）代入（1.26）可以得到组分的质量变化量之间的关系为

$$\frac{\mathrm{d}m_i}{\nu_i MW_i} = \frac{\mathrm{d}m_1}{\nu_1 MW_1}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.27}$$

由于混合物的总质量与化学反应无关（总摩尔数则不然），组分质量分数之间的关系满足

$$\frac{\mathrm{d}Y_i}{\nu_i MW_i} = \frac{\mathrm{d}Y_1}{\nu_1 MW_1}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{1.28}$$

如果燃料与氧气的比例满足等化学计量配比，反应完成后燃料与氧气均被完全消耗，完全转变成CO_2和H_2O。例如，描述单组分碳氢燃料C_mH_n（化学计量系数为ν'_F）燃烧的总包反应方程式为

$$\nu'_F C_m H_n + \nu'_{O_2} O_2 = \nu''_{CO_2} CO_2 + \nu''_{H_2O} H_2O \tag{1.29}$$

各组分的化学计量系数分别为

$$\nu'_F = 1, \quad \nu'_{O_2} = m + \frac{n}{4}, \quad \nu''_{CO_2} = m, \quad \nu''_{H_2O} = \frac{n}{2} \tag{1.30}$$

式中，ν'_F可以定为1。等化学计量配比的混合物要求反应混合物中燃料和氧化剂的摩尔数之比等于化学计量系数的比，即

$$\left.\frac{n_{O_2,u}}{n_{F,u}}\right|_{st} = \frac{\nu'_{O_2}}{\nu'_F} \tag{1.31}$$

写成质量分数的形式为

$$\left.\frac{Y_{O_2,u}}{Y_{F,u}}\right|_{st} = \frac{\nu'_{O_2} MW_{O_2}}{\nu'_F MW_F} = \nu \tag{1.32}$$

式中，ν称为等化学计量质量比。根据式（1.29）、式（1.28）可以写成

$$\frac{Y_{O_2} - Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2} MW_{O_2}} = \frac{Y_F - Y_{F,u}}{\nu'_F MW_F} \tag{1.33}$$

将式（1.31）代入式（1.32）中，则式（1.32）可以写为

$$\nu Y_F - Y_{O_2} = \nu Y_{F,u} - Y_{O_2,u} \tag{1.34}$$

对于等化学计量配比的混合物，燃料和氧气在燃烧结束时被完全消耗，$Y_F = Y_{O_2} = 0$，此时式（1.34）退化成式（1.32）。

1.4 混合分数

混合分数是燃烧体系中非常有用的变量，特别是对于扩散火焰（详见第11～13章）。本节中我们先介绍一个均匀体系中的混合分数。考虑两组分体系，质量流通量m_1的燃料流（下标为1）与质量流通量m_2的氧化剂流（下标为2）混合，混合分数代表混合物中燃料流的质量分数，即

$$Z = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \tag{1.35}$$

如果燃料流和氧化剂流都含有惰性组分，例如氮气，混合物中燃料的质量分数$Y_{F,u}$与初

始燃料流中的质量分数成正比例，有

$$Y_{F,u} = Y_{F,1}Z \tag{1.36}$$

式中，$Y_{F,1}$表示燃料流中燃料的质量分数。类似地，由于1–Z代表混合物中氧化剂流的质量分数，混合物中氧气的质量分数则为

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,2}(1 - Z) \tag{1.37}$$

式中，$Y_{O_2,2}$代表氧化剂流中氧气的质量分数（空气中$Y_{O_2,2} = 0.232$）。将式（1.36）和式（1.37）代入式（1.34）得到混合分数Z，则

$$Z = \frac{\nu Y_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu Y_{F,1} + Y_{O_2,2}} \tag{1.38}$$

式（1.38）表明混合分数Z是燃料流和氧化剂流质量分数的函数。对于等化学计量配比的混合物，$\nu Y_F = Y_{O_2}$，则等化学计量配比的混合分数为

$$Z_{st} = \frac{Y_{O_2,2}}{\nu Y_{F,1} + Y_{O_2,2}} \tag{1.39}$$

$Z < Z_{st}$则代表燃料缺乏，此时的混合物被称为贫燃料，当所有燃料都被消耗时燃烧终止，产物气体中$Y_{F,b} = 0$（下标b代表产物）。产物气体中剩余氧气的质量分数由式（1.38）计算得到

$$Y_{O_2,b} = Y_{O_2,2}\left(1 - \frac{Z}{Z_{st}}\right), \quad Z \leqslant Z_{st} \tag{1.40}$$

类似地，$Z > Z_{st}$表明氧气缺乏，此时的混合物被称为富燃料，当所有氧气被消耗时燃烧终止，$Y_{O_2,b} = 0$，产物气体中剩余燃料的质量分数为

$$Y_{F,b} = Y_{F,1}\frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}}, \quad Z \geqslant Z_{st} \tag{1.41}$$

对于碳氢燃料燃烧反应式（1.29），未燃烧混合物中的C、H、O元素的质量分数为

$$Z_C = m\frac{MW_C}{MW_F}Y_{F,u}, \quad Z_H = n\frac{MW_H}{MW_F}Y_{F,u}, \quad Z_O = Y_{O_2,u} \tag{1.42}$$

或者

$$\frac{Z_C}{mMW_C} = \frac{Z_H}{nMW_H} = \frac{Y_{F,u}}{\nu'_F MW_F} \tag{1.43}$$

对于等化学计量配比的混合物，则有

$$\frac{Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2}MW_{O_2}} = \frac{Y_{F,u}}{\nu'_F MW_F} \tag{1.44}$$

将式（1.42）中的$Z_O = Y_{O_2,u}$代入式（1.44），然后再代入式（1.43），得到

$$\beta = \frac{Z_C}{mMW_C} + \frac{Z_H}{nMW_H} - 2\frac{Z_O}{\nu'_{O_2}MW_{O_2}} \tag{1.45}$$

对于化学计量配比的混合物，$\beta = 0$；对于非化学计量配比的混合物，$\beta \neq 0$。采用Bilger定义重新定义混合分数为

$$Z = \frac{\beta - \beta_2}{\beta_1 - \beta_2} \tag{1.46}$$

这里β_1和β_2分别为

$$\beta_1 = \frac{Z_C}{mMW_C} + \frac{Z_H}{nMW_H}, \quad \beta_2 = -2\frac{Y_{O_2,u}}{\nu'_{O_2}MW_{O_2}} \tag{1.47}$$

将式（1.47）和式（1.45）代入式（1.46），得到

$$Z = \frac{Z_C/(mMW_C) + Z_H/(nMW_H) + 2(Y_{O_2,u} - Z_O)/(\nu'_{O_2}MW_{O_2})}{Z_{C,1}/(nMW_C) + Z_{H,1}/(mMW_H) + 2Y_{O_2,u}/(\nu'_{O_2}MW_{O_2})} \tag{1.48}$$

显然，在燃料流中$Z = 1$，在氧化剂流中$Z = 0$。

产物气体中的C、H、O元素的质量分数为

$$Z_C = m\frac{MW_C}{MW_F}Y_{F,b} + \frac{MW_C}{MW_{CO_2}}Y_{CO_2,b} \tag{1.49}$$

$$Z_H = n\frac{MW_H}{MW_F}Y_{F,b} + 2\frac{MW_H}{MW_{H_2O}}Y_{H_2O,b} \tag{1.50}$$

$$Z_O = 2\frac{MW_O}{MW_{O_2}}Y_{O_2,b} + 2\frac{MW_O}{MW_{CO_2}}Y_{CO_2,b} + \frac{MW_O}{MW_{H_2O}Y_{H_2O,b}} \tag{1.51}$$

因为元素在燃烧过程中是守恒的，反应混合物中的元素质量分数（见式（1.42））与产物混合物中的元素质量分数（见式（1.49）～式（1.51））相同，则有

$$m\frac{MW_C}{MW_F}Y_{F,u} = m\frac{MW_C}{MW_F}Y_{F,b} + \frac{MW_C}{MW_{CO_2}}Y_{CO_2,b} \tag{1.52}$$

$$n\frac{MW_H}{MW_F}Y_{F,u} = n\frac{MW_H}{MW_F}Y_{F,b} + 2\frac{MW_H}{MW_{H_2O}}Y_{H_2O,b} \tag{1.53}$$

$$Y_{O_2,u} = 2\frac{MW_O}{MW_{O_2}}Y_{O_2,b} + 2\frac{MW_O}{MW_{CO_2}}Y_{CO_2,b} + \frac{MW_O}{MW_{H_2O}Y_{H_2O,b}} \tag{1.54}$$

未燃混合物中的燃料和氧化剂的质量分数分别为式（1.36）和式（1.37）。对于贫燃料混合物，产物混合物中$Y_{F,b} = 0$，氧化剂的质量分数由式（1.40）给出；对于富燃料混合物，产物混合物中$Y_{O_2,b} = 0$，燃料的质量分数由式（1.41）给出。对于贫燃料混合物，将式（1.36）和式（1.37），以及$Y_{F,b} = 0$和式（1.40）代入式（1.52）～式（1.54）中，可以得到贫燃料反应混合物燃烧后，产物混合物中组分质量分数随混合分数Z的变化，即有

$$Z \leqslant Z_{st}: \quad Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st}\frac{Z}{Z_{st}}, \quad Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st}\frac{Z}{Z_{st}} \tag{1.55}$$

同样，对于富燃料混合物，将式（1.36）和式（1.37），以及$Y_{O_2,b} = 0$和式（1.41）代入式（1.52）～式（1.54）中，可以得到富燃料反应混合物燃烧后，产物混合物中组分质量分数随混合分数Z的变化，则有

$$Z \geqslant Z_{st}: \quad Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st}\frac{1-Z}{1-Z_{st}}, \quad Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st}\frac{1-Z}{1-Z_{st}} \tag{1.56}$$

式（1.55）和式（1.56）中，

$$Y_{CO_2,st} = Y_{F,1}Z_{st}\frac{mMW_{CO_2}}{MW_F} \tag{1.57}$$

显然，未燃混合物中的燃料和氧化剂的质量分数（见式（1.36）和式（1.37）），以及产

物混合物中组分的质量分数（对于贫燃料反应混合物，产物混合物包括O_2、CO_2和H_2O；对于富燃料反应混合物，产物混合物包括碳氢燃料、CO_2和H_2O）均是混合分数Z的分段线性函数，如图1.1所示。

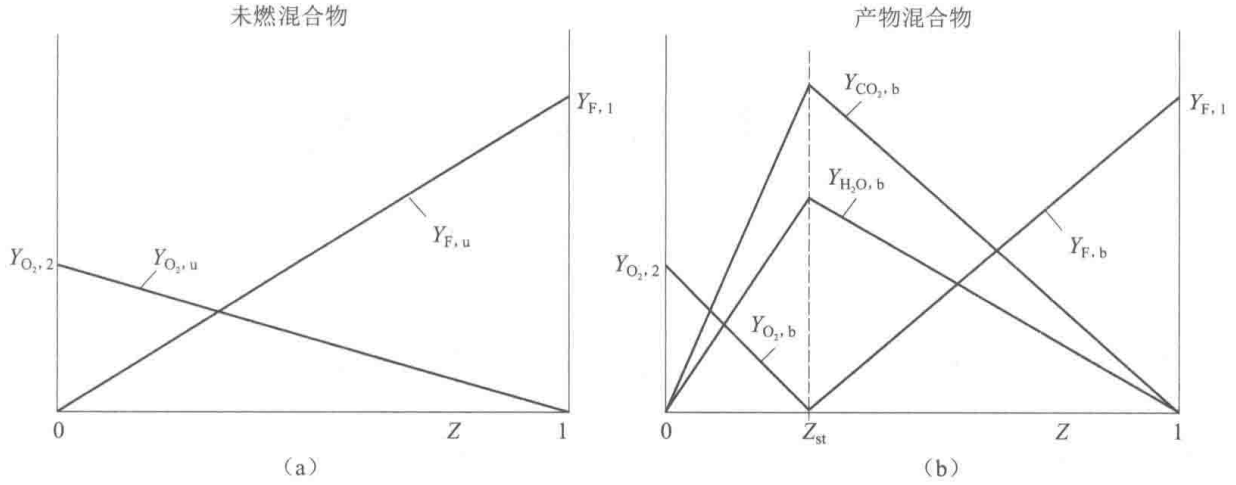


图1.1　未燃混合物中燃料和氧化剂的质量分数以及产物混合物中组分的质量分数随混合分数Z的变化

燃料-空气当量比是反应混合物的燃料-空气比与等化学计量的反应混合物中燃料-空气比的比值。即

$$\phi = \frac{\dfrac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}}{\left(\dfrac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}\right)_{st}} = \frac{\nu Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}} \tag{1.58}$$

将式（1.36）和式（1.37）代入式（1.38），结合式（1.39）可以推导当量比和混合分数的关系

$$\phi = \frac{Z}{1-Z}\frac{(1-Z_{st})}{Z_{st}} \tag{1.59}$$

根据贫燃料、等化学计量和富燃料混合物与Z的关系，可以得到当量比与混合物浓度的关系

$$\phi = \begin{cases} <1，\text{贫燃料} \\ 1，\text{等化学计量配比} \\ >1，\text{富燃料} \end{cases} \tag{1.60}$$

练习题

假设烃类混合物的元素质量分数$Z_{H,F}$、$Z_{C,F}$，其平均分子量MW是已知的。确定其在空气中的化学计量混合比例。

第2章
绝热火焰温度和化学平衡

2.1 热力学第一定律与多组分体系的内能和焓

热力学的第一定律描述了不同形式的能量之间的平衡，微分形式的热力学第一定律表达式为

$$\mathrm{d}u + p\mathrm{d}v = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p = \delta q + \delta w_R \tag{2.1}$$

式中，$\mathrm{d}u$是控制体内能的变化，$p\mathrm{d}v$是控制体体积变化对外界做的功，$\mathrm{d}h$是控制体焓的变化，δq是来自周围环境的热传递，δw_R是摩擦做功，其中$v = 1/\rho$是比体积。焓h与内能u的关系为

$$h = u + pv \tag{2.2}$$

对于理想气体，将理想气体状态方程式（1.17）代入式（2.2）中得到

$$h = u + \frac{RT}{MW} \tag{2.3}$$

在多组分系统中，系统的比内能（u，单位质量的内能）和比焓（h，单位质量的焓）是所有物质的比内能和比焓质量加权的和，即

$$u = \sum_{i=1}^{k} Y_i u_i, \quad h = \sum_{i=1}^{k} Y_i h_i \tag{2.4}$$

对于理想气体，各组分的焓与内能的关系为

$$h_i = u_i + \frac{RT}{MW_i}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{2.5}$$

显然，对于理想气体，内能和焓都只是温度的函数。组分的内能u_i和焓h_i与温度的依赖关系可以通过下式给出

$$\begin{aligned} u_i &= u_{i,\mathrm{ref}} + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} c_{vi}\mathrm{d}T, \quad i = 1, 2, \cdots, k \\ h_i &= h_{i,\mathrm{ref}} + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} c_{pi}\mathrm{d}T, \quad i = 1, 2, \cdots, k \end{aligned} \tag{2.6}$$

式中，c_{vi}和c_{pi}分别是组分i的定容和等压比热容，$u_{i,\mathrm{ref}}$和$h_{i,\mathrm{ref}}$是参考温度T_{ref}下的内能和焓。最常采用的参考温度是$T_{\mathrm{ref}} = 0\ \mathrm{K}$或$T_{\mathrm{ref}} = 298.15\ \mathrm{K}$。组分$i$的摩尔内能和摩尔焓分别为

$$\begin{aligned} \bar{u}_i &= MW_i u_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \\ \bar{h}_i &= MW_i h_i, \quad i = 1, 2, \cdots, k \end{aligned} \tag{2.7}$$

与温度的依赖关系为

$$\bar{u}_i = \bar{u}_{i,\mathrm{ref}} + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} \bar{c}_{vi}\mathrm{d}T, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{2.8i}$$

$$\bar{h}_i = \bar{h}_{i,\mathrm{ref}} + \int_{T_{\mathrm{ref}}}^{T} \bar{c}_{pi}\mathrm{d}T, \quad i = 1, 2, \cdots, k \tag{2.8ii}$$

式中，组分i的定容和等压摩尔比热容为

$$\begin{aligned} \bar{c}_{vi} &= MW_i c_{vi}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \\ \bar{c}_{pi} &= MW_i c_{pi}, \quad i = 1, 2, \cdots, k \end{aligned} \tag{2.9}$$

在多组分体系中，混合物的定容和等压比热容是

$$\begin{aligned} c_v &= \sum_{i=1}^{k} Y_i c_{vi} \\ c_p &= \sum_{i=1}^{k} Y_i c_{pi} \end{aligned} \tag{2.10}$$

这里需要注意的是，到目前为止讨论的焓只涉及加热或冷却物质，这种类型的焓被称为显热焓或显热。2.3节中会介绍另外两种焓，包括对燃烧极为重要的生成焓。热力学第一定律不足以描述能量转换。式（2.1）说明了自发冷却一定质量的物质是可能的，例如，降低它的内能u并把这种能量传递给周围。换句话说，根据热力学第一定律，热量可以自发从低温物体传至高温物体。我们知道这是不可能的，2.2中介绍的热力学第二定律将解决这个问题。

2.2　热力学第二定律和熵

热力学第二定律有多种表述方式，Kelven-Planck的表述为：无法制造出一种循环机构，在提升重物和与单一热源进行热交换的同时不产生其他效应。换句话说，我们不可能造出这样一个热机可以完成以下功能：①从热源持续不断地接收热量；②将全部转移的热量转化为功；③对外界环境无任何影响。热力学第二定律的另一种表述与体系的熵有关。控制体的熵S（kJ/K）可以定义为

$$S = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{int\,rev}} \tag{2.11}$$

式中，δQ是控制体在一个无穷小可逆过程中所吸收/传递的热量。根据热力学第二定律，对于一个自发的热力学过程，这一过程中熵的变化必须大于或者等于零，即

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geqslant 0 \tag{2.12}$$

式（2.11）并没有从物理上介绍熵的内涵。本节中我们将对熵的本质给出非严格的解释，即熵是分子随机性的量度。这种随机性可以用原子在物质中位置的可预测性来衡量。由于原子或多或少地被“锁定”在晶格中，晶体材料的熵很小。事实上，热力学第三定律指出，纯晶体物质的绝对熵为零。换句话说，纯晶体中的原子在0 K时“冻结”（不振荡）。因此，它们的空间位置是完全可以预测的。相反，气体的熵会很大，因为组成气体的分子在空间中不断移动，所以它们的位置很难预测。此外，气体温度的升高会导致分子运动速度的加快和分子位置可预测性的降低，熵随着温度的升高而增加。相反，压力的增加导致分子之间的距离更近，使得分子在空间上变得更加封闭，因此高压下熵值更小。化学物质分解成气态总是导致熵的增加，因为预测原子和分子的空间位置比预测分解前物质的分子更为困难。