

2.6.3 复杂系统

2.7 燃烧的平衡产物

2.7.1 全平衡

考虑实际的燃烧过程，最大燃烧温度一般发生在略微富燃料当量比的状态 ($\Phi \approx 1.05$)。

3 传质引论

3.1 概述

$$\begin{aligned}\tau &= \mu \frac{\mathrm{d} u}{\mathrm{d} x} \\ q &= -k \frac{\mathrm{d} T}{\mathrm{d} x} \\ \dot{m}'' &= -\rho \mathfrak{D} \frac{\mathrm{d} Y}{\mathrm{d} x}\end{aligned}$$

3.2 传质入门

3.2.1 传质速率定律

- 菲克扩散定律对于一维双组份扩散的情况：

$$\dot{m}''_A=Y_A(\dot{m}''_A+\dot{m}''_B)-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} x}\tag{3.1}$$

这里要特别注意，虽然 $\dot{m}''_A+\dot{m}''_B=\dot{m}''$ ，但并不意味者 $Y_A\dot{m}''$ 就等于 \dot{m}''_A 。因为当中还涉及到了扩散作用。

质量通量的定义为垂直于流动方向的单位面积质量流量：

$$\dot{m}''_A=\dot{m}_A/A.\tag{3.2}$$

可以写成更一般的形式：

$$\dot{m}''_A=Y_A\left(\dot{m}''_A+\dot{m}''_B\right)-\rho D_{AB}\nabla Y_A,\tag{3.3}$$

$$\dot{N}''_A=\chi_A(\dot{N}''_A+\dot{N}''_B)-cD_{AB}\nabla \chi_A,\tag{3.4}$$

其中 c 是混合物的浓度 ($\mathrm{kmol/m^3}$)。

如果我们同时考虑 A 和 B 的扩散，将两个物质的式 3.1相加，可以得到：

$$-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} x}-\rho \mathfrak{D}_{BA}\frac{\mathrm{d} Y_B}{\mathrm{d} x}=0\tag{3.5}$$

- 扩散的分子基础扩散系数和温度及压强的关系：

$$\mathfrak{D}_{AB}\propto T^{3/2}P^{-1}\tag{3.6}$$

而质量通量实质上是和 $\rho \mathfrak{D}_{AB}$ 相关，它仅和温度相关：

$$\rho \mathfrak{D}_{AB}\propto T^{1/2}\tag{3.7}$$

- 与热传导的比较

3.2.2 组分守恒

考虑化学反应：

$$\frac{\mathrm{d} m_{A,cv}}{\mathrm{d} t}=[\dot{m}''_A A]_x-[\dot{m}''_A A]_{x+\Delta x}+\dot{m}'''_A V\tag{3.8}$$

经过整理可以得到：

$$\frac{\partial (\rho Y_A)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[Y_A\dot{m}''-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\partial Y_A}{\partial x}\right]+\dot{m}'''_A\tag{3.9}$$

对于稳态的情况：

$$\dot{m}'''_A-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d} x}\left[Y_A\dot{m}''-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} x}\right]=0.\tag{3.10}$$

把括号里面的东西打包的话其实也可以写作：

$$\dot{m}'''_A-\nabla\cdot\dot{m}''_A=0\tag{3.11}$$

3.3 传质的应用实例

3.3.1 斯蒂芬问题

我们考虑液体 A 在玻璃圆通内保持一个固定的高度，假设 B 在 A 中不可溶解，由此圆柱中存在着一个 B 的滞止层。对于这个问题，A 的质量通量为：

$$\dot{m}''_A=\frac{\rho \mathfrak{D}_{AB}}{L}\ln\left(\frac{1-Y_{A,\infty}}{1-Y_{A,i}}\right)\tag{3.12}$$

推导过程如下：

由于 B 的量通量为 0，基于菲克定律式 3.1，我们可以写出

$$\dot{m}''_A=Y_A\dot{m}''_A-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} x}$$

对之整理并分离变量：

$$-\frac{\dot{m}''_A}{\rho D_{AB}}\mathrm{d} x=\frac{\mathrm{d} Y_A}{1-Y_A}.$$

积分解得：

$$-\frac{\dot{m}''_A}{\rho D_{AB}}x=-\ln[1-Y_A]+C,$$

结合已知边界条件， $Y_A(x=0)=Y_{A,i}$ ， $Y_A(x=L)=Y_{A,\infty}$ 。

就可以写出质量分数的计算公式：

$$Y_A(x)=1-(1-Y_{A,i})\exp\left(\frac{\dot{m}''_A x}{\rho \mathfrak{D}_{AB}}\right)\tag{3.13}$$

3.3.2 液-气界面的边界条件

不难写出 $\chi_{A,i}=P_{\mathrm{sat}}/P$ ，由此可以确定质量分数应该为：

$$Y_{A,i}=\frac{P_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{liq},i})}{P}\frac{\mathrm{MW}}{\mathrm{MW}_{\mathrm{mix},i}}\tag{3.14}$$

认为液-气界面上维持温度的连续性，那么：

$$T_{\mathrm{liq},i}(x=0^-)=T_{\mathrm{vap},i}(x=0^+)=T(0)$$

3.3.3 液滴蒸发

假设：

- 蒸发过程是准稳态的。
- 液滴的温度均一，进而假设温度为低于液体的沸点的某一定值。
- 液滴表面蒸气的质量分数由液滴温度下的液体-蒸气平衡确定。
- 假设所有的热物理参数——特别是 $\rho \mathfrak{D}$ ——是常数。

蒸发速率：

从某种意义上说，这里的液滴蒸发问题其实就是一个加强版的球状的斯蒂芬流。

定义**传质数** B_Y 为：

$$B_Y=\frac{Y_{A,s}-Y_{A,\infty}}{1-Y_{A,s}}\tag{3.15}$$

蒸发速率可以被写作：

$$\dot{m}'''_A=4\pi r_s\rho \mathfrak{D}_{AB}\ln(1+B_Y)\tag{3.16}$$

具体的推倒过程如下所示：

首先，液滴的蒸发速率可以被写作

$$\dot{m}(r)=4\pi r^2\dot{m}''$$

将之带入到菲克定律 3.1的表达式中，并且认为另一组份滞止，可以得到：

$$\dot{m}''_A=Y_A\dot{m}''_A-\rho \mathfrak{D}_{AB}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} r}$$

代入蒸发速率的表达式，并且整理，可以得到：

$$\dot{m}=-4\pi r^2\frac{\rho \mathfrak{D}_{AB}}{1-Y_A}\frac{\mathrm{d} Y_A}{\mathrm{d} r}$$

首先代入液滴表面的边界条件 $Y_A(r=r_s)=Y_{A,s}$ ，可以得到：

$$Y_A(r)=1-\frac{(1-Y_{A,s})\exp[-\dot{m}/(4\pi\rho \mathfrak{D}_{AB}r)]}{\exp[-\dot{m}/(4\pi\rho \mathfrak{D}_{AB}r_s)]}.$$

再代入 $r\rightarrow\infty$ 时， $Y_A=Y_{A,\infty}$ ，可以解得蒸发速率 \dot{m} 的最终结果。

液滴质量守恒：

显然，液滴质量和蒸发速率之间的关系是：

$$\frac{\mathrm{d} m_d}{\mathrm{d} t}=-\dot{m}\tag{3.17}$$

液滴的质量可以写作：

$$m_d=\rho_l V=\rho_l\pi D^3/6\tag{3.18}$$

将这两个式子代入到液滴蒸发速率的公式中（式 3.16），化简唯粉整理，可以得到：

$$\frac{\mathrm{d} D}{\mathrm{d} t}=-\frac{4\rho \mathfrak{D}_{AB}}{\rho_l D}\ln(1+B_Y).\tag{3.19}$$

或者是：

$$\frac{\mathrm{d} D^2}{\mathrm{d} t}=-\frac{8\rho \mathfrak{D}_{AB}}{\rho_l}\ln(1+B_Y).\tag{3.20}$$

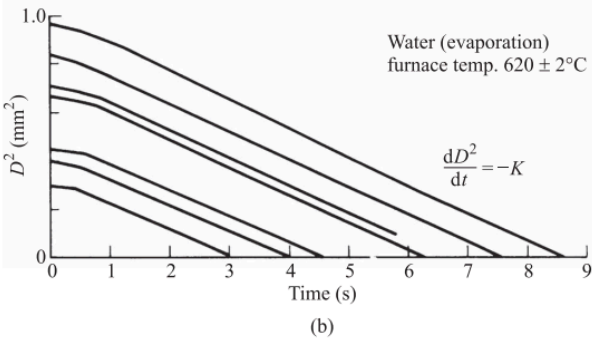
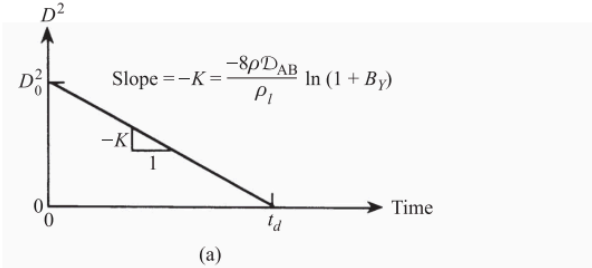
我们将等式的右边定义为**蒸发常数**：

$$K=\frac{8\rho \mathfrak{D}_{AB}}{\rho_l}\ln(1+B_Y)\tag{3.21}$$

由此可以得到 D 随时间 t 的关系式：

$$D^2(t)=D_0^2-Kt\tag{3.22}$$

这就是 **D^2 定律**。



4 化学动力学

4.1 概述

4.2 总包反应与基元反应

燃料和氧化剂的**总包反应机理**可以被写作：



反应速率可以被表达为：

$$\frac{\mathrm{d}[X_F]}{\mathrm{d} t}=-k_G(T)[X_F]^n[X_{Ox}]^m,\tag{4.2}$$

其中 k_G 为**总包反应速率常数**， n 、 m 为**反应级数**。这个式子只在特定的温度和压力范围适用，并且与用于确定反应速率参数的实验装置有关。为了描述一个总体反应所需要的一组基元反应称为**反应机理**。

基团或**自由基**是指具有反应性的分子或原子，拥有不成对的电子。

4.3 基元反应速率

4.3.1 双分子反应和碰撞理论

大部分的基元反应是双分子反应：



反应速率可以写作：

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d} t}=-k_{\mathrm{bimolec}}[A][B].\tag{4.4}$$

如果研究问题的温度范围不是很大，双分子反应速率常数可以用经验的阿累尼乌斯形式（Arrheniusform）来表示，即：

$$k(T)=A\exp(-E_A/R_uT) \tag{4.5}$$

这里的 *A* 是指前因子或频率因子。严格来说它与 *T*^{1/2} 相关。也有写作：

$$k(T)=AT^b\exp(-E_A/R_uT), \tag{4.6}$$

4.3.2 其他基元反应

$$\text{单分子反应：}\qquad\qquad\qquad\text{A}\rightarrow\text{B} \tag{4.7}$$

$$\text{或者：}\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\text{A}\rightarrow\text{B}+\text{C} \tag{4.8}$$

在高压的情况下，这个反应是一阶的，反应速率为：

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}=-k_{\mathrm{uni}}[A] \tag{4.9}$$

在低压时，它还与任意分子的浓度有关，

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}=-k[A][M] \tag{4.10}$$

这里的 M 是任意分子。

$$\text{三分子反应}\qquad\qquad\qquad\text{A}+\text{B}+\text{M}\rightarrow\text{C}+\text{M} \tag{4.11}$$

这里的 M 同样是任意分子。

第三体的作用：在自由基-自由基反应中，第三体的作用是携带走在形成稳定的组分时释放出来的能量。在碰撞的过程中，新形成的分子的内能传递给第三体 M，成为 M 的动能。没有这一能量的传递，新形成的分子将重新离解为组成它的原子。

4.4 多步反应机理的反应速率

4.4.1 净生成率

4.4.2 净生成率的简洁表达式

对于反应机理，表达式可以写为

$$\sum_{j=1}^N\nu_j'X_j\rightleftharpoons\sum_{j=1}^N\nu_{ji}''X_j\quad\text{for}\quad i=1,2,\ldots,L, \tag{4.12}$$

净生成率被写作：

$$\omega_j=\sum_{i=1}^L\nu_{ji}q_i\quad\text{for}\quad j=1,2,\ldots,N, \tag{4.13}$$

$$\nu_{ji}=(\nu_{ji}''-\nu_{ji}') \tag{4.14}$$

$$q_i=k_{fi}\Pi_{j=1}^N[X_j]^{\nu_{ji}'}-k_{ri}\Pi_{j=1}^N[X_j]^{\nu_{ji}''} \tag{4.15}$$

4.4.3 反应速率常数与平衡常数之间的关系

速率常数不好测，基于热力学测量与计算的平衡常数好测。

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)}=K_c(T) \tag{4.16}$$

这里的 *K*_c 是基于浓度的平衡常数：

$$K_p=K_c(R_uT/P^0)^{c+d+\cdots-a-b-\cdots}=K_c(R_uT/P^0)^{\sum\nu''-\sum\nu'}$$

实际操作中，测定好测的正反应速率常数，然后推算出逆反应的速率常数。

4.4.4 稳态近似

在燃烧过程所涉及的许多化学反应系统中，会形成许多高反应性的中间产物，即自由基。针对这类中间产物或自由基，采用稳态近似，就可以大大减少对这些系统的分析工作。从物理上讲，这些自由基的浓度在一个迅速的初始增长后，其消耗与形成的速率就很快趋近，即生成和消耗速率是相等的。

4.4.5 单分子反应机理

考虑第三体的作用，产物的生成速率应当等于激活的 A 分子浓度成一阶反应的速率常数：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{products}]}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{uni}}[\mathrm{A}^*] \tag{4.17}$$

利用稳态近似，认为激活的 A 分子浓度不变，可以将 A* 的净生成率表达成为：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}^*]}{\mathrm{d}t}=k_e[\mathrm{A}][\mathrm{M}]-k_{\mathrm{de}}[\mathrm{A}^*][\mathrm{M}]-k_{\mathrm{uni}}[\mathrm{A}^*]. \tag{4.18}$$

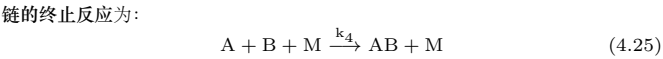
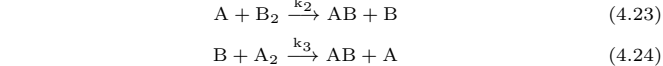
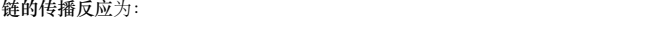
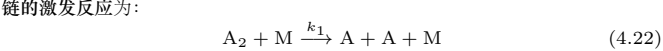
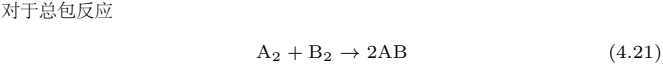
经过层层推导可以得到如下的结论：

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{products}]}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{app}}[\mathrm{A}] \tag{4.19}$$

其中 *k*_{app} 被定义为单分子反应的表现速率常数，计算公式为：

$$k_{\mathrm{app}}=\frac{k_e[\mathrm{M}]}{(k_{\mathrm{de}}/k_{\mathrm{uni}})[\mathrm{M}]+1} \tag{4.20}$$

4.4.6 链式反应和链式分支反应



分析过程太复杂，可以看书 100 页。几个结论：

$$[\text{A}]\approx\frac{[\text{A}_2]}{[\text{B}_2]^{1/2}}\left(\frac{k_1k_3}{k_2k_4}\right)^{1/2} \tag{4.26}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\text{B}_2]}{\mathrm{d}t}\approx-[\text{A}_2][\text{B}_2]^{1/2}\left(\frac{k_1k_2k_3}{k_4}\right)^{1/2}. \tag{4.27}$$

- 链的激发反应速率越大，链的中断反应速率常数越小，自由基的浓度也越大。
- 增大链的传递反应速率常数，会增大 [B₂] 的消耗速率。
- 链的传递反应速率常数对自由基的浓度影响不大。因为由于其速率常数具有相同的量级且以一个比值的方式出现。

压力足够高时，由于假设的 *4k*₂*k*₃[*B*₂]/(*k*₁*k*₄[*M*]²) ≫ 1 不再成立，上面的结论也不再可靠。

链式分支反应是指：消耗一个自由基而形成两个自由基组分的反应。链式分支反应对具有自传播特性的火焰起主导作用，这也是燃烧化学中最基本的特征。

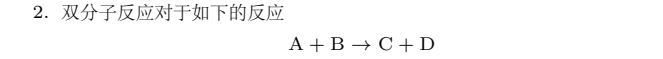
化学时间尺度

- 单分子反应我们对单分子反应速率的表达式4.19进行积分，得到：

$$[\text{A}](t)=[\text{A}]_0\exp(-k_{\mathrm{app}}t) \tag{4.28}$$

其中 [A]₀ 为组份 A 的初始浓度。如果用 RC 电路定义特征时间的方法，我们可以得到**化学时间尺度**的表达式：

$$\tau_{\mathrm{chem}}=1/k_{\mathrm{app}} \tag{4.29}$$



它的速率表达式为：

$$\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t}=-k_{\mathrm{bimolec}}[\text{A}][\text{B}] \tag{4.30}$$

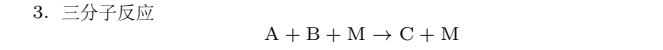
A 和 B 的浓度变化可以通过化学当量关系来联系，经过推导之后最后得到结论：

$$\tau_{\mathrm{chem}}=\frac{\ln[e+(1-e)([\text{A}]_0/[\text{B}]_0)]}{([\text{B}]_0-[\text{A}]_0)k_{\mathrm{bimodec}}}, \tag{4.31}$$

其中 *e* = 2.718.

如果其中反应物浓度要比另一种大得多，比如 B 很大，那么上面的式子可以简化为：

$$\tau_{\mathrm{chem}}=\frac{1}{[\text{B}]_0k_{\mathrm{bimolec}}} \tag{4.32}$$



如果我们认为第三体浓度 [M] 是一个常数，我们可以得到和双分子反应类似的结论：

$$\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t}=(-k_{\mathrm{ter}}[\text{M}])[\text{A}][\text{B}]. \tag{4.33}$$

$$\tau_{\mathrm{chem}}=\frac{\ln[e+(1-e)([\text{A}]_0/[\text{B}]_0)]}{([\text{B}]_0-[\text{A}]_0)k_{\mathrm{te}}[\text{M}]}, \tag{4.34}$$

类似地，如果 B 的浓度远远大于 A，那么：

$$\tau_{\mathrm{chem}}=\frac{1}{[\text{B}]_0[\text{M}]k_{\mathrm{ter}}}. \tag{4.35}$$

4.4.7 部分平衡

将快速反应视作平衡态处理可以简化化学动力学机理，从而无须写出所涉及自由基的速率方程。这种处理方法叫作部分平衡近似。

5 一些重要的化学机理

5.1 概述

5.2 H₂－O₂ 系统

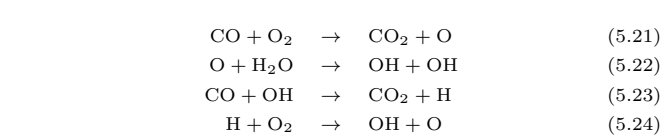
初始激发反应（第一个为高温，第二个为其他温度）：	过氧羟基和双氧水的反应也很重要，当这个反应变得活跃是：	
 $\text{H}_2+\text{M}\rightarrow\text{H}+\text{H}+\text{M}\tag{5.1}$ 	 $\text{H}+\text{O}_2+\text{M}\rightarrow\text{HO}_2+\text{M}\tag{5.11}$ 	
 $\text{H}_2+\text{O}_2\rightarrow\text{HO}_2+\text{H}\tag{5.2}$ 	下列反应和第二个反应的逆反应开始起作用：	
包含有自由基 O, H 和 OH 的链式反应是：	 $\text{HO}_2+\text{H}\rightarrow\text{OH}+\text{OH}\tag{5.12}$ 	
 $\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{O}+\text{OH}\tag{5.3}$ 	 $\text{HO}_2+\text{H}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}\tag{5.13}$ 	
 $\text{O}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}+\text{OH}\tag{5.4}$ 	 $\text{HO}_2+\text{O}\rightarrow\text{O}_2+\text{OH}\tag{5.14}$ 	
 $\text{H}_2+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{H}\tag{5.5}$ 	 $\text{HO}_2+\text{HO}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2\tag{5.15}$ 	
 $\text{O}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{OH}+\text{OH}\tag{5.6}$ 	 $\text{HO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}\tag{5.16}$ 	
包含自由基 O, H 和 OH 自由基的链的中断反应是三分子化合反应	 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2\tag{5.17}$ 	
	 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{OH}\tag{5.18}$ 	
	 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{HO}_2+\text{H}_2\tag{5.19}$ 	
 $\text{O}+\text{O}+\text{M}\rightarrow\text{O}_2+\text{M}\tag{5.8}$ 	 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}\rightarrow\text{OH}+\text{OH}+\text{M}\tag{5.20}$ 	
 $\text{H}+\text{O}+\text{M}\rightarrow\text{OH}+\text{M}\tag{5.9}$ 		
 $\text{H}+\text{OH}+\text{M}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{M}\tag{5.10}$ 		

关于书本书图 5.1 爆照极限的分析（500℃ 这一条线来讨论爆炸行为）：

- 小于 1.5 mmHg，无爆炸，这是因为 5.2激发的步骤和后面的链式反应 5.3-5.6所产生的自由基被避免反应所消耗而中断。
- 高于 1.5 mmHg 爆炸就会发生是因为5.3-5.6所产生的自由基超过了壁面的消耗速度（压力增加导致自由基的浓度呈线性增加，相应的反应速率呈几何增加。).
- 高于 50 mmHg 时，混合物又停止了爆炸的特性，这是由于链式分支反应 5.3和低温下显著的链中断反应 5.11之间产生了竞争。过氧羟基相对不活跃，5.11可以被看作是链中断反应，产生的自由基扩散到了壁面被消耗。
- 高于 3000 mmHg 时，5.16加入到了链式分支反应中，引起了双氧水的链式反应过程。

5.3 一氧化碳的氧化

不含水时，一氧化碳的氧化非常缓慢，少量水的影响非常大，因为羟基很重要。



第一个反应激发链式反应，CO 的实际氧化通过第三个反应完成。如果催化剂为氢气，那么还会包括氢气和氧原子，氢气和羟基的反应。实质上，在有氢的情况下，为了描述 CO 的氧化，需要包含上面提到的所有氢氧反应。此外，在过氧羟基存在的基础上，还需要包括它氧化 CO 生成水和二氧化碳的反应。

5.4 碳氢化合物的氧化

碳氢化合物的燃烧可以简单地分为两步：第一步包括燃料断裂生成一氧化碳：第二步是一氧化碳最终氧化成为二氧化碳。

5.4.1 链烷烃概况

链烷烃，aka. 石蜡类物质，化学分子式 C_nH_{2n+2} . 这里先讨论 $n > 2$ 的情况.

- 燃料分子受到 O 和 H 原子的撞击而分解，先分解成烯烃和氢。在有氧存在的情况下，氢就氧化成水。
- 不饱和烯烃进一步氧化成为 CO 和 H₂，所有的 H₂ 都转化为水。
- CO 通过 5.23燃尽，热量主要在这一步释放。

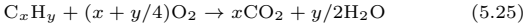
具体展开如下:

- 薄弱的 C-C 键先于 C-H 键断裂，产生碳氢自由基。
- 脱氢**: 碳氢自由基进一步分解，产生烯烃和氢原子。
- 上一步中的氢原子进一步产生新的自由基 (羟基和氧原子)。
- 自由基的累计开始了新的燃料分子被撞击的过程。
- 生成的碳氢自由基进一步脱氢 (基于 β 剪刀原则展开)。
- 烯烃由 O 原子撞击产生氧化，生成甲酸基 (HCO) 和甲醛 (H₂CO)。
- 甲基，甲醛，亚甲基氧化，
- 按含湿的 CO 机理进行的一氧化碳的氧化。

β 剪刀原则: 断裂 C-C 或 C-H 键将是离开自由基位置的一个键 (离开不成对电子的一个位置). 这是因为在自由基位置处的不成对电子加强了相邻的键，导致了从这一位置向外移动了一个位置.

5.4.2 总包和准总包机理

一步总包:



四步反应模拟丙烷的氧化:

- $C_nH_{2n+2} \rightarrow (n/2)C_2H_4 + H_2$
- $C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$
- $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$
- $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

5.4.3 实际燃料及其替代物

5.5 甲烷燃烧

5.5.1 复杂机理

5.5.2 高温反应途径分析

- 主线从 OH, O 和 H 撞击 CH₄ 产生甲基自由基开始;
- 甲基自由基和氧原子产生甲醛;
- 甲醛由 OH, H 和 O 撞击形成甲酸基;
- 甲酸基通过三个反应形成 CO;
- CO 变成 CO₂.

除了这一途径, 还有一些其他途径:

- 甲基形成两种可能电子结构的亚甲基
- 甲基形成甲醇, 然后变成甲醛.

5.5.3 低温反应途径分析

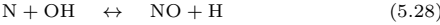
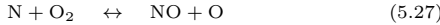
几个有趣现象:

- 存在较强的甲基重新变成甲烷的现象;
- 通过甲醇, 出现了从甲基到甲醛的新途径;
- 甲基变成了乙烷, 乙烷变成乙烯和乙炔然后变成一氧化碳和亚甲基 (出现比初始弹琴化合物高的碳氢化合物是低温氧化过程的一个共同特点)。

5.6 氮氧化物的形成

- 热力型机理**在高温燃烧中起支配作用，当量比可以在很宽的范围内变化。
- 费尼莫机理**在富燃料燃烧中特别重要。
- N₂O-中间体机理**在很贫的燃料和低温燃烧过程中对 NO 的产生有很重要的作用。
- NNH 机理**相对上面提到的机理是新提出的。

热力型机理, Zeldovich:

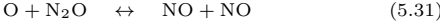
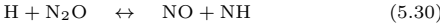
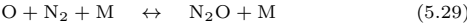


按理说这个反应会通过氧气, 羟基和氧原子与燃烧发生耦合. 但是由于一般只有在燃烧完全后, NO 的形成才会明显, 所以他们一般不耦合. 在此情况下, 如果认为

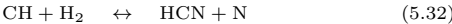
- 反应尺度够长 \rightarrow 氮气, 氧气, 氧原子和羟基浓度处于平衡值;

- NO 浓度远小于平衡值 \rightarrow 逆反应忽略

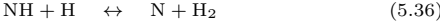
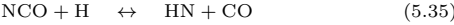
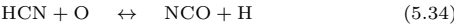
那么 NO 的生成就只和氧原子和氮气相关. 当然在火焰区, 时间尺度小, 平衡假设不成立. 此时 O 处于超平衡浓度, 大大加快了 NO 的形成速率 (有时归结为快速型 NO 机理, 考虑历史, 快速限定为费尼莫尔机理). 由于活化能大, 所以高温下此机理才重要. 又由于时间尺度小于燃料氧化的时间尺度, 因此 NO 往往在火焰后的气体中产生. **N₂O-中间体机理**在贫燃料 ($\phi < 0.8$) 和低温的条件下, N₂O-中间体机理很重要 (燃气轮机制造商):



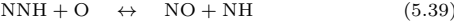
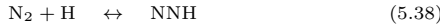
费尼莫尔机理/快速型 NO 得名原因: 费尼莫尔最早发现 NO 在层流预混火焰的火焰区域中快速地产生, 且是在热力型 NO 形成之前就已形成。



在当量比小于 1.2 时, HCN 由下面的方法产生 NO:



当量比大于 1.2 时, 会比较复杂. 如果上面的反应不快速的时候, NO 会形成 HCN, 然后反应就倒过来了, 氧化变成了还原. **NNH 机理**: 对氢的燃烧, 大碳氢比燃料的燃烧很重要:



燃料氮: 燃料中含有的氮, 这些氮形成的 NO 是燃料氮, 也是一个重要的途径. 煤里面的氮比较多, 可能会生成 HCN 和 NH₃. 后面的机理和快速型 NO 机理差不多. 一氧化氮进入大气以后的事儿, 和在进入以前就形成 NO₂ 可以看看书 146.

6 反应系统化学与热力学分析的耦合

6.1 概述

6.2 定压-定质量反应器

6.2.1 守恒定律的应用

考虑焓的变化:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{dh}{dt} \quad (6.1)$$

$$h = \frac{H}{m} = \sum_{i=1}^N N_i \bar{h}_i$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{m} \left[\sum_i \left(\bar{h}_i \frac{dN_i}{dt} \right) + \sum_i \left(N_i \frac{d\bar{h}_i}{dt} \right) \right].$$

对于理想气体, 我们可以写出:

$$\frac{d\bar{h}_i}{dt} = \frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \bar{c}_{p,i} \frac{dT}{dt},$$

对于物质的量的变化:

$$N_i = V[X_i] \\ \frac{dN_i}{dt} \equiv V\dot{\omega}_i$$

由此, 把上面这些式子互相放在一起互相代一下, 我们可以得到, 关于温度的方程:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i (\bar{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] \bar{c}_{p,i})}, \quad (6.2)$$

其中的焓, 可以用下面的方程来写:

$$\bar{h}_i = \bar{h}_{f,i}^o + \sum_{T_{\text{ref}}}^T \bar{c}_{p,i} dT. \quad (6.3)$$

对于体积的关系, 我们需要运用质量守恒, 首先, 体积和摩尔浓度之间的关系是:

$$V = \frac{m}{\sum_i ([X_i] MW_i)}. \quad (6.4)$$

摩尔分数的变化可以写作:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i - [X_i] \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (6.5)$$

综合运用理想气体方程, 消去 dV/dt 项, 我们可以得到:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i - [X_i] \left[\frac{\sum \dot{\omega}_i}{\sum_j [X_j]} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right]. \quad (6.6)$$

6.2.2 反应器模型小结

除了公式 6.2, 6.6以外, 我们再补上两个初始条件, 这个问题就完全闭合了. **柴油机 vs. 汽油机**: 按理说, 定压定质量的反应容器温度应该更低, 因此柴油机的效率看起来会比汽油机要更低一些, 但是不能忘记的是, 考虑到爆震/敲缸的问题, 柴油机的压缩比能做到比汽油机高很多, 所以综合考虑下来柴油机的效率会更加高一些。

6.3 定容-定质量反应器

6.3.1 守恒定律的应用

过程和上次类似, 不过是考虑内能的变化:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i (\bar{u}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] \bar{c}_{v,i})}.$$

对于理想气体, 我们给他写成有关焓的形式:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) + R_u T \sum \dot{\omega}_i - \sum_i (\bar{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i [[X_i](\bar{c}_{p,i} - R_u)]}. \quad (6.7)$$

关于摩尔浓度的变化, 定容的反应器是不必多说的. 压力的变化是一个我们很关心的问题, 同样根据理想气体状态方程, 压力的变化可以被写作:

$$\frac{dP}{dt} = R_u T \sum_i \dot{\omega}_i + R_u \sum_i [X_i] \frac{dT}{dt}, \quad (6.8)$$

6.3.2 反应器模型小结

除了上面的 6.7以外, 摩尔浓度的变化可以被写作:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i = f([X_i], T) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.9)$$

我们再补两个初始条件, 就完事儿了. **敲缸**: 在电火花点火发动机中, 如果在火焰到达之前, 未燃燃料-空气混合物就发生均相反应, 会引起敲缸, 也就是自动点火。

6.4 全混反应器

6.4.1 守恒定律的应用

如果我们忽略任何的扩散通量, 对于某一特定物质流入流出的质量流的变化应当等于反应器内化学反应生成的该物质, 亦即:

$$\dot{\omega}_i MW_i V + \dot{m}(Y_{i,\text{in}} - Y_{i,\text{out}}) = 0 \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, N \text{ species} \quad (6.10)$$

对于化学反应部分, 由于反应器内部组份处处相等, 因此出口的部分应当和内部

这里的 *b* 显然是一个至少比 2 大的数字，而且实际上大不少。后面经过数学上的一番倒腾，可以得到：

$$d=\sqrt{b}\delta \tag{8.12}$$

不难发现，熄火距离是要比火焰厚度要大的。

8.7.2 可燃极限

可燃下限是允许稳态火焰传播的燃料含量最低的混合气体（Φ < 1），而**可燃上限**则指允许火焰传播的燃料含量最高的混合气体（Φ > 1）。

8.7.3 点火

着火分类：

- 化学自燃：不需外界加热，靠自身化学反应就可着火；
- 热自燃：混合气加热到一定温度在整个容积中着火。

简化的点火分析：

- 确定临界半径；
- 确定最小点火能量。

这里也是利用傅立叶导热定律进行分析，结论是：

$$R_{\mathrm{crit}} \quad = \quad (\sqrt{6}/2)\delta \tag{8.13}$$

$$E_{\mathrm{ign}} \quad = \quad 61.6P\left(\frac{c_p}{R_b}\right)\left(\frac{T_b-T_u}{T_b}\right)\left(\frac{\alpha}{S_L}\right)^3, \tag{8.14}$$

其中 *R_b* = *R_u* / *MW_b*。
压力、温度和当量比的影响

$$E_{\mathrm{ign}} \propto P^{-2} \tag{8.15}$$

增大压力或者初始温度，最小点火能量都会降低。

8.7.4 火焰稳定

回火：火焰进入燃烧器和喷口内继续传播而不熄灭；发生在燃料气流减小或关闭时。危害：损坏燃烧设备，甚至爆炸。回火通常是瞬态的，发生在燃料气流减小或关闭时。局部火焰传播速度超过局部气流速度。当燃料气流停止时，火焰就会通过任何比熄火距离大的管子或喷口而发生回火。所以说火焰传播速度大的燃料比较容易发生回火，In comparison with 人工煤气 and 甲烷，后者回火稳定性更加好。

推举：火焰与燃烧器管子或喷口不接触，而是稳定在离喷口一定距离的位置；容易形成未燃气体逃逸。

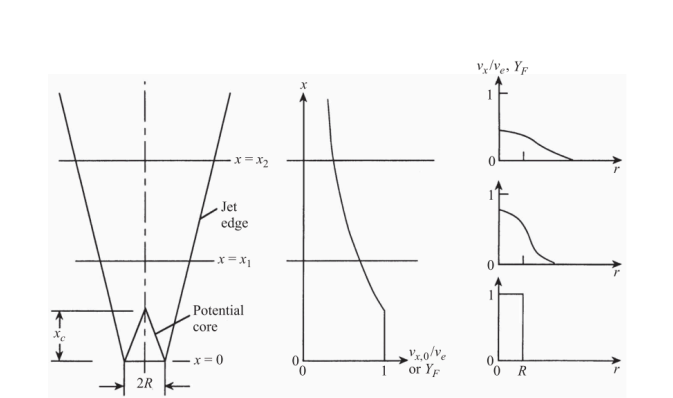
9 层流扩散火焰

9.1 概述

9.2 无反应的恒定密度层流射流

9.2.1 物理描述

无限大的容器里面充满着静止的流体（氧化剂），一股无反应的流体（燃料）喷入。**气流核心**：黏性力和扩散还不起作用，流体的速度和射流流体的质量分数保持不变，等于喷嘴出口的值。如果这个情况在管内流动那就完全不同了，根据质量守恒，显然它会加速。



显然存在着两个守恒：动量守恒和质量守恒，

$$2\pi\int_0^\infty \rho(r,x)v_x^2(r,x)r\mathrm{d}r \quad = \quad \rho_e v_e^2 \pi R^2 \tag{9.1}$$

$$2\pi\int_0^\infty \rho(r,x)v_x(r,x)Y_F(r,x)r\mathrm{d}r \quad = \quad \rho_e v_e \pi R^2 Y_{F,e} \tag{9.2}$$

9.2.2 假设

- 射流和周围流体的摩尔质量相等。基于理想气体的性质，可以认为压力和温度都是常数，即整个流场内流体的密度为常数。
- 菲克扩散定律的简单二元扩散。
- 动量和组份扩散率为常数且相等于于 1，施密特数（*Sc* ≡ *ν* / *ℳ* 等于 1。
- 只考虑径向的动量和组分扩散，忽略轴向扩散。由于出口处轴向扩散很重要，所以下面的分析不适用于那里。

9.2.3 守恒定律

$$\text{Mass:} \qquad \qquad \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v,r)}{\partial r} = 0$$

$$\text{Axial momentum:} \qquad v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_r \frac{\partial v_x}{\partial r} = v \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_x}{\partial r} \right) \tag{9.3}$$

$$\text{Species:} \qquad \qquad v_x \frac{\partial Y_F}{\partial x} + v_r \frac{\partial Y_F}{\partial r} = \mathfrak{D} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y_F}{\partial r} \right)$$

$$Y_{Ox} = 1 - Y_F \tag{9.4}$$

那么对于氧化剂，有：

9.2.4 边界条件

- 中心线的径向速度为 0；

$$v_r(0,x) = 0$$
- 中心线的轴向速度在水平方向上变化率为 0；

$$\frac{\partial v_x}{\partial r}(0,x) = 0$$
- 中心线的燃料质量分数在水平方向上变化率为 0；

$$\frac{\partial Y_F}{\partial r}(0,x) = 0$$
- 轴向速度在径向的无穷远处为 0；

$$v_x(\infty,x) = 0$$
- 燃料质量分数在径向无穷远处为 0；

$$Y_F(\infty,x) = 0$$
- 在出口处，速度和燃料质量分数都均匀且相等，出口外侧都为 0；

$$v_x(r \leq R, 0) = \qquad \qquad v_e,$$

$$v_x(r > R, 0) = \qquad \qquad 0,$$

$$Y_F(r \leq R, 0) = \qquad Y_{F,e} = 1,$$

$$Y_F(r > R, 0) = \qquad \qquad 0.$$

9.2.5 求解

利用相似理论来进行求解，定义包含了 *r* / *x* 的相似变量 *ξ* 为：

$$\xi = \left(\frac{3\rho_e J_e}{16\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\mu} \frac{r}{x} \tag{9.5}$$

再定义初始流体动量为：

$$J_e = \rho_e v_e^2 \pi R^2 \tag{9.6}$$

轴向和径向速度可以表示为：

$$v_x \quad = \quad \frac{3}{8\pi} \frac{J_e}{\mu x} \left[1 + \frac{\xi^2}{4} \right]^2 \tag{9.7}$$

$$v_r \quad = \quad \left(\frac{3J_e}{16\pi\rho_e} \right)^{1/2} \frac{1}{x} \frac{\xi - \xi^3/4}{\left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^2} \tag{9.8}$$

我们还可以把轴向的速度写成无量纲的形式：

$$v_x/v_e = 0.375(\rho_e v_e R/\mu)(x/R)^{-1} [1 + \xi^2/4]^{-2} \tag{9.9}$$

那么对于中心线的速度，代入 *ξ* = 0，可以得到：

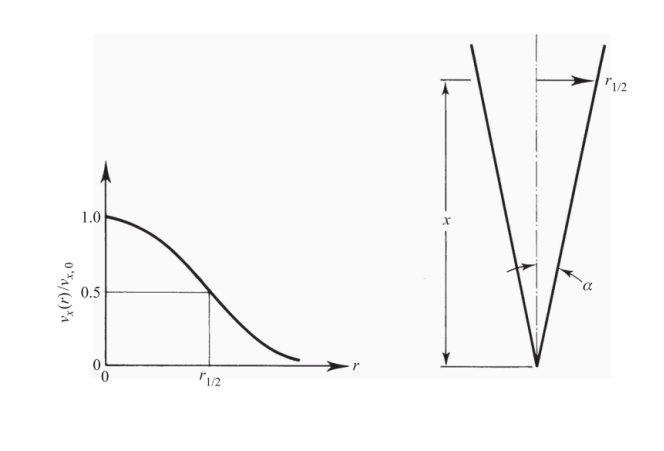
$$v_{x,0}/v_e = 0.375(\rho_e v_e R/\mu)(x/R)^{-1} \tag{9.10}$$

中间那一坨也可以写成射流雷诺数：

$$Re_j \equiv \frac{\rho_e v_e R}{\mu} \tag{9.11}$$

如前文所述，靠近喷口的地方这个式子是不合适的。

入射流半宽*r*_{1/2}：在射流的某一轴向距离处，当射流速度减小到该轴向距离处中心线速度一半时的径向距离为此轴向距离处的射流半宽。**扩张率**：射流半宽和轴向距离的比值。**扩张角**：正切值等于扩张率的角度。



$$r_{1/2}/x \quad = \quad 2.97 \left(\frac{\mu}{\rho v_e R} \right) = 2.97 Re_j^{-1} \tag{9.12}$$

$$\alpha \quad \equiv \quad \arctan(r_{1/2}/x) \tag{9.13}$$

对于浓度场，由于我们有施密特数等于 1 的假设，所以他无量纲的形式实质上 and 速度完全相同：

$$Y_F \quad = \quad 0.375 Re_j (x/R)^{-1} (1 + \xi^2/4)^{-2} \tag{9.14}$$

$$Y_{F,0} \quad = \quad 0.375 Re_j (x/R)^{-1} \tag{9.15}$$

上面这些式子的适用范围为：

$$x/R > 0.375 Re_j \tag{9.16}$$

- 低速射流的燃料浓度衰减到与高速射流（相差 10 倍）相同的值时，其轴向距离只是高速射流时的 1/10。
- 对于给定的燃料（*μ* / *ρ* 为常数），燃料质量分数的空间分布只与初始的体积流量有关。

9.3 射流火焰的物理描述

在流场中，燃料和氧化剂之比为化学当量的点就构成了火焰面。对于富氧燃烧，火焰长度 *L_f* 定义为：

$$\Phi(r = 0, x = L_f) = 1.0 \tag{9.17}$$

- 发生化学反应的区域通常是很窄的，到达顶部以前，高温区域是环状的。
- 按说应该考虑浮力，但是考虑到拉长之后，扩散作用也会变强，所以两个可以近似认为是抵消了。
- 对于圆口火焰，火焰长度和初始速度及管径都无关，粗略估算：

$$L_f \approx \frac{3}{8\pi} \frac{Q_F}{\mathfrak{D} Y_{F,\mathrm{stoic}}} \tag{9.18}$$

火焰长度确实是和体积流量成正比，而且还和燃料的化学当量质量分数成反比。

9.4 简化理论描述

9.4.1 基本假设

- 流动为稳定的轴对称层流，燃料由半径为 *R* 的圆形喷嘴喷出，在静止、无限大、充满氧化剂的空间里燃烧。

- 火焰内部只有燃料和产物，火焰外部只有产物和氧化剂。
- 在火焰表面，燃料和氧化剂按化学当量比进行反应。化学动力学速度无限快，火焰只存在于一个无限薄的薄层里。**火焰面近似**。
- 服从菲克扩散定律的简单二元扩散。
- 路易斯数（*Le* = α/​*ℳ*​ 等于 1。
- 忽略辐换热。
- 只考虑径向的动量、热量和物质扩散，而忽略轴向的各种扩散。
- 火焰的轴线垂直向上。

9.4.2 基本守恒方程

- 质量守恒：

$$\frac{1}{r}\frac{\partial (r\rho v_r)}{\partial r}+\frac{\partial (\rho v_x)}{\partial x}=0. \tag{9.19}$$

- 轴向动量守恒：

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}(r\rho v_xv_x)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v_xv_r)-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\mu\frac{\partial v_x}{\partial r}\right)=(\rho_\infty-\rho)g. \tag{9.20}$$

- 组分守恒：燃料一个、氧化剂一个，然后直接算出产物：

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}(r\rho v_xY_i)+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\rho v_rY_i)-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho D\frac{\partial Y_i}{\partial r}\right)=0, \tag{9.21}$$

$$Y_{Pr}=1-Y_F-Y_{Ox} \tag{9.22}$$

- 能量守恒：Shvab-Zeldovich 形式。式子在火焰面内、外都适用，但是在火焰面处不连续。反应放出的热量必将以边界条件的形式给出。在这里，边界指的是火焰面。

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(r\rho v_x\int c_p\mathrm{d}T\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho v_r\int c_p\mathrm{d}T\right)-\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho\mathfrak{D}\frac{\partial \int c_p\mathrm{d}T}{\partial r}\right)=0 \tag{9.23}$$

9.4.3 附加关系式

状态方程：

$$\rho=\frac{PMW_{\mathrm{mix}}}{R_uT} \tag{9.24}$$

$$MW_{\mathrm{mix}}=\left(\sum Y_i/MW_i\right)^{-1} \tag{9.25}$$

这些是偏微分方程，而且我们还不知道火焰面的位置，不好弄，我们要考虑守恒标量。

9.4.4 守恒标量的推导

- 混合物分数：

$$f=Y_F+\left(\frac{1}{\nu+1}\right)Y_{Pr}$$

实际求解完之后，只需要找到 *f* = *f*_{stoic} 的位置，就能确定火焰面的位置。*f*_{stoic} = 1/​*ν*​+1。

- 标准焓；
- 无量纲方程：无量纲轴向距离、无量纲径向距离、无量纲轴向速度、无量纲径向速度、无量纲标准焓、无量纲密度。基于这些变量可以写出无量纲的连续性、轴向动量、混合物分数、无量纲焓的方程和对应的边界条件。具体内容看书 271。其中，混合物分数和无量纲焓的方程及边界条件是完全相同的，那么我们其实解一个就可以了。
- 附加假设：认为施密特数 *Sc* = μ/​*ρ*​*ℳ*​ 等于 1，那么这样的话：轴向动量、混合物分数、焓方程都统一了。

$$\frac{\partial}{\partial x^*}(r^*\rho^*v_x^*\xi)+\frac{\partial}{\partial r^*}(r^*\rho^*v_x^*\xi)-\frac{\partial}{\partial r^*}\left(\frac{1}{Re}r^*\frac{\partial \xi}{\partial r^*}\right)=0 \tag{9.26}$$

这里的 *ξ* = *v*_{*}^{*} = *f* = *h*^{*}，雷诺数 *Re* = ρ*e**v**e**R*/​*μ*​。

当然，速度和密度还需要满足连续性方程，密度和焓还需要满足状态关系式

- 状态关系式。
- 进行最后的一些简化：

- 各组分的比热容均为常数。
- 氧化剂和产物的生成焓均为零：燃料的生成焓和燃烧热相等。

9.4.5 各种不同的解法

9.5 圆口和槽口燃烧器的火焰长度

9.5.1 罗帕关联式

对于圆口和方口燃烧器，可以用下面的表达式来计算火焰长度。这些结果适用于富氧燃烧的情况，而不管燃烧中动力因素和浮力因素哪个占的地位更重，也不管燃料喷射进入的是静止的氧化剂空间还是和燃料氧化剂同轴射流。

- 圆口：
$$L_{f,\mathrm{thy}}=\frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{4\pi\mathfrak{D}_\infty\ln(1+1/S)}\left(\frac{T_\infty}{T_f}\right)^{0.67}$$

$$L_{f,\mathrm{expt}}=1330\frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{\ln(1+1/S)}$$

其中 *S* 是化学当量氧化剂-燃料摩尔比；ℳ​*∞*​ 是氧化剂的平均扩散系数；F 代表燃料，f 代表火焰。注意，在这个式子中并没有出现燃烧器直径。

- 方口：

$$L_{f,\mathrm{thy}}=\frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{16\mathfrak{D}_\infty\left[\mathrm{inverf}((1+S)^{-0.5})\right]^2}\left(\frac{T_\infty}{T_f}\right)^{0.67}$$

$$L_{f,\mathrm{expt}}=1045\frac{Q_F(T_\infty/T_F)}{[\mathrm{inverf}((1+S)^{-0.5})]^2},$$

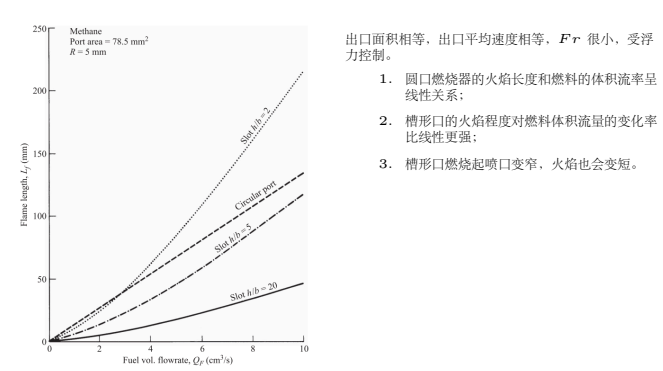
- 槽形口-浮力控制：浮力的作用通过平均浮力加速度来估计，*a* ≈ 0.6*g*(*T*_{*f*}/*T*_∞ − 1)，在 *T*_{*f*} = 1500K 时，火焰长度和 *a* 的 -1/3 次方成正比。

- 槽形口-过渡区控制：

为何种控制利用下面的标准来判断：

- Fr**f* ≫ 1：动量控制；
- Fr**f* ≈ 1：混合（过渡区）；
- Fr**f* ≪ 1：浮力控制。

9.5.2 流量和几何形状的影响



9.5.3 影响化学当量的因素

$$S=\left(\frac{\mathrm{moles\ ambiet\ fluid}}{\mathrm{modles\ nozzle\ fluid}}\right)_{\mathrm{stoic}}. \tag{9.29}$$

- 燃料类型：*S* = (*x* + *y*/4)/(χ_{O2})。碳氢比越高，火焰长度越长，高碳烃之间大家大差不差。
- 一次风：*S* = (1 − *ψ*_{pri})/(*ψ*_{pri} + (1/*S*_{pure})). *ψ*_{pri} 是一次风量占所需空气的百分比，即一次风率；*S*_{pure} 是纯燃料对应的化学当量摩尔比。引入一次风，火焰长度变短，防止碳烟形成。
- 氧化剂的含氧量：含氧量越高，火焰长度越短。以甲烷在纯氧中和空气中燃烧为例，前者的火焰长度只有后者的四分之一左右。有两幅图可以看看 284.
- 燃料中加入惰性气体来稀释：*S* = (*x* + *y*/4)/(χ_{O2}/(1 − χ_{dil}))

9.6 碳烟的形成和分解

- 前体物的形成：多环芳烃（PAH）与乙炔反应长大；
- 开始形成颗粒：形成临界尺寸（3000~10000 原子质量单位）的小颗粒；
- 颗粒的长大和聚合；
- 颗粒被氧化。
- 碳烟总是在火焰下的反应区内形成，并且其流动的流线在接近焰舌时才能和反应区相交。

发烟点：逐渐增大燃料的流量，直到焰舌处开始出现烟为止。

10 液滴的蒸发和燃烧

10.1 概述

10.2 一些应用

10.3 液滴蒸发的简单模型

10.3.1 基本假设

- 液滴在静止、无穷大的介质中蒸发。
- 蒸发过程是准稳态的。
- 燃料是单成分液体，且其气体溶解度为零。
- 液滴内各处温度均匀一致，并假定该温度是燃料的沸点。
- 路易斯数为 1。
- 物性参数为常数。

10.3.2 气相分析

这里的分析和第三章的分析是不同的，在这里，蒸发的驱动力是外在的传热，而在第三章中，驱动力主要是扩散。

- 质量守恒；
- 能量守恒；
- 液-气两相界面能量平衡：

$$\dot{Q}_{\mathrm{cond}}=\dot{m}(h_{\mathrm{vap}}-h_{\mathrm{liq}})=\dot{m}h_{\mathrm{fg}}$$

这里需要定义个斯波尔丁数（**传递数**）*B* 为：

$$B_q=\frac{c_{pg}(T_\infty-T_{\mathrm{boil}})}{h_{\mathrm{fg}}}$$

10.3.3 液滴寿命

$$\frac{\mathrm{d}D^2}{\mathrm{d}t}=-\frac{8k_g}{\rho lc_{pg}}\ln(B_q+1) \tag{10.1}$$

定义蒸发常数 *K* 为：

$$K=\frac{8k_g}{\rho lc_{pg}}\ln(B_q+1) \tag{10.2}$$

式子在形式上 3.20是差不多的，如果考虑路易斯数等于 1，传热传质效果一样，那就完全一样了。当然，不管路易斯数是不是 1，他都是需要满足 *D*² 定律的：

$$t_d=D_0^2/K \tag{10.3}$$

这里面需要用到的物性参数近似方法为：

$$c_{pg}=c_{pF}(\overline{T}) \tag{10.4}$$

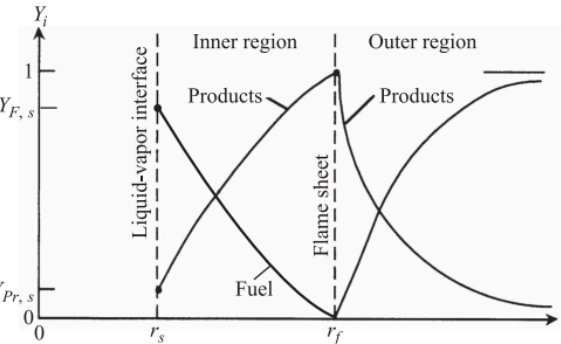
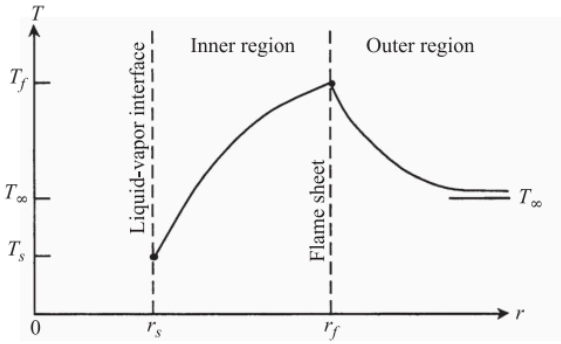
$$k_g=0.4k_F(\overline{T})+0.6k_\infty(\overline{T}) \tag{10.5}$$

$$\overline{T}=(T_{\mathrm{boil}}+T_\infty)/2 \tag{10.6}$$

10.4 液滴燃烧的简化模型

10.4.1 假设

1. 环境精致，液滴之间不互相影响；
2. 准稳态；
3. 燃料为单组份，不会互相溶解，液气交界处存在着相平衡；
4. 压力均匀且为常数；
5. 气相中只有燃料蒸汽、氧化剂和燃烧产物。气相内部区域只有燃料和产物，外部区域只有氧化剂和产物；
6. 化学当量比反应，反应无限快，火焰无限薄；
7. 路易斯数， $Le = \alpha/\mathcal{D} = k_g/\rho_{c,pg}\mathcal{D}$ 为 1；
8. 忽略辐射；
9. 物性参数都为常数；
10. 液体燃料液滴是唯一的凝结相，没有碳烟和液体水存在。



10.4.2 问题的表述

求解 5 个未知数，求解 5 个关系式：

1. 液滴表面的能量平衡
2. 火焰面处的能量平衡
3. 外区的氧化剂分布
4. 内区的燃料蒸汽分布
5. 液-气界面的相平衡，比如使用克劳修斯-克拉珀龙方程。

10.4.3 质量守恒

总流量在任何地方都等于燃料流量，也就是燃烧速率。

$$\dot{m}(r) = \dot{m}_F = \text{constant.} \quad (10.7)$$

10.4.4 组份守恒

内区：遵守菲克定律进行扩散。定义：

$$Z_F = 1/4\pi\rho\mathcal{D} \quad (10.8)$$

$$Y_{F,s} = 1 - \frac{\exp(-Z_F\dot{m}_F/r_s)}{\exp(-Z_F\dot{m}_F/r_f)}. \quad (10.9)$$

外区：交界处考虑菲克扩散定律的质量通量矢量，如果流入 ν kg 的氧化剂，那么就一定会流出 $\nu + 1$ kg 的产物，由此我们就可以写出菲克定律，然后根据边界条件，最后解得：

$$Y_{Ox}(r) = \nu \left[\frac{\exp(-Z_F\dot{m}_F/r)}{\exp(-Z_F\dot{m}_F/r_f)} - 1 \right]. \quad (10.10)$$

这里还可以得到燃烧速率和火焰半径之间的关系：

$$\exp(+Z_F\dot{m}_F/r_f) = (\nu + 1)/\nu \quad (10.11)$$

10.4.5 能量守恒

还是用 Shvab-Zeldovich 形式的能量方程，定义

$$Z_T = c_{pg}/4\pi k_g \quad (10.12)$$

1. 温度分布：代入能量方程直接解酒完事儿了；
2. 液滴表面能量平衡方程：热是从火焰通过气相导热传到液滴表面的。这些能量一部分用来蒸发燃料，其余的传到液滴内部。
获得向液滴内部导热的集中方法：
 - (a) 将液滴分为两个区，一个处于初始温度区，一个处于表面温度的表面薄层区
 - (b) 集总参数法；
 - (c) 忽略液滴的热惯性。
3. 火焰面处的热量平衡：火焰处的焓变等于向液滴和无穷远处的能量传递；
4. 液-气平衡。

如果我们让 $T_f \rightarrow T_\infty$ 以及 $r_f \rightarrow \infty$ 那么这就是一个纯纯的蒸发模型，但是由于我们考虑热量传递和质量传递的影响，所以这和前面忽略这两者的简单模型是不同的。

10.4.6 总结和求解

定义传递数：

$$B_{o,q} = \frac{\Delta h_c/\nu + c_{pg}(T_\infty - T_s)}{q_{i-l} + h_{fg}}, \quad (10.13)$$

燃烧速率为：

$$\dot{m}_F = \frac{4\pi k_g r_s}{c_{pg}} \ln(1 + B_{o,q}). \quad (10.14)$$

火焰温度为：

$$T_f = \frac{q_{i-l} + h_{fg}}{c_{pg}(1 + \nu)} [\nu B_{o,q} - 1] + T_s \quad (10.15)$$

火焰半径为：

$$r_f = r_s \frac{\ln[1 + B_{o,q}]}{\ln[(\nu + 1)/\nu]}. \quad (10.16)$$

液滴表面的燃料质量分数为：

$$Y_{F,s} = \frac{B_{o,q} - 1/\nu}{B_{o,q} + 1}. \quad (10.17)$$

如果不知道液滴表面的温度，那么我们就需要结合下面的式子进行迭代求解：

$$T_s = \frac{-B}{\ln \left[\frac{-Y_{F,s} PMW_{Pr}}{A(Y_{F,s} MW_F - Y_{F,s} MW_{Pr} - MW_F)} \right]}. \quad (10.18)$$

但是如果认为燃料已经处于沸点了，那么这个时候我们升值连 $Y_{F,s}$ 的公式都可以不用，因为那个时候它等于 1。

10.4.7 燃烧速率常数和液滴寿命

燃烧速率常数 K 为：

$$K = \frac{8k_g}{\rho_l c_{pg}} \ln(1 + B_{o,q}) \quad (10.19)$$

在表面温度稳定不变时，这是一个常数。后面就用 D^2 定律就好。对于物性参数的选取：

$$c_{pg} = c_{pF}(\bar{T}) \quad (10.20)$$

$$k_g = 0.4k_F(\bar{T}) + 0.6k_{Ox} \quad (10.21)$$

$$\rho_l = \rho_l(T_s) \quad (10.22)$$

$$\bar{T} = 0.5(T_s + T_f) \quad (10.23)$$

计算差异：采用上面的方法计算会有下面这些差异

1. 实际计算的火焰温度会比一开始估计的火焰温度低好多（因为 c_{pg} 不合适）；
2. 计算出来的燃烧速率还可以；
3. 计算出来的无量纲火焰直径比实验值大很多（因为燃料蒸汽积累效应）；
4. 如果我们把环境温度设计成我们估计的火焰温度，按理说在这种纯蒸发的情况下，火焰寿命应该变长，但是实际计算出来却变短了，这是由于“理论”温度低于环境温度，如果我们把算出来的“理论”温度作为环境温度代入，这个时候算出来的纯蒸发的液滴寿命就会比燃烧的液滴寿命要更加长了。

10.4.8 扩展到对流条件

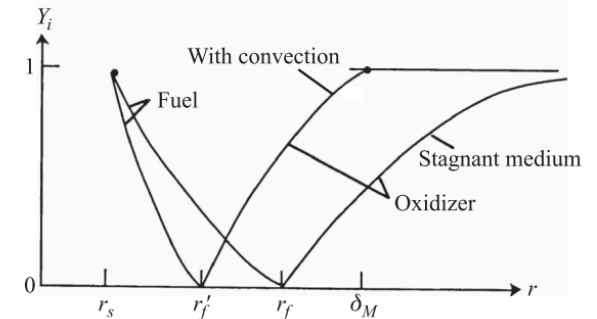
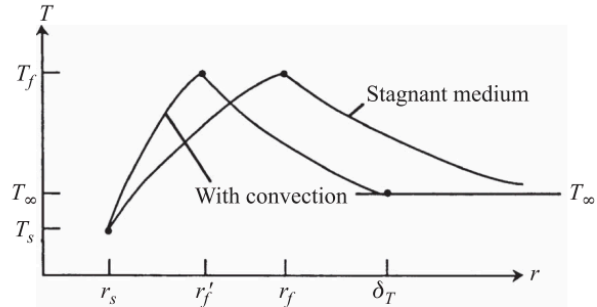
薄膜理论的本质是将无穷远处的传热、传质边界条件用所谓的薄膜半径的边界条件替代，且其值相同。利用努赛尔数 Nu 定义传热薄膜半径，舍伍德数 Sh 定义传质薄膜半径。

$$\frac{\delta_T}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2} \quad (10.24)$$

$$\frac{\delta_M}{r_s} = \frac{Sh}{Sh - 2} \quad (10.25)$$

$$Nu = \frac{hd}{k} \quad (10.26)$$

$$Sh = \frac{hd}{\mathcal{D}} \quad (10.27)$$



我们相当于借此修改了边界条件的定义：

$$Y_{\text{O}\times}(\delta_M) = 1 \tag{10.28}$$

$$T(\delta_T) = T_\infty \tag{10.29}$$

在 $Nu = 2$ 时，我们认为没有对流出现，在考虑路易斯数 =1 的情况，传热传质相同，可以得到：

$$Nu = 2 + \frac{0.557 Re^{1/2} Pr^{1/3}}{[1 + 1.232/(Re Pr^{4/3})]^{1/2}}, \tag{10.30}$$

$$\dot{m}_F = \frac{2\pi k_g r_s Nu}{c_{pg}} \ln(1 + B_{o,q}), \tag{10.31}$$

10.5 其他因素

当环境温度或压力大于蒸发液体的热力学临界点时，只有用变物性才能获得守恒方程的正确表达式。

11 湍流概论

11.1 概述

11.2 湍流的定义

11.3 湍流的几何尺度

11.3.1 4 个几何尺度

1. L ——流动的特征宽度或宏观尺度：系统中最大的一个尺度，而且也是最大可能旋涡的上边界。定义平均流速下的雷诺数。
2. ℓ_0 ——湍流的积分尺度或宏观尺度：大旋涡的平均尺寸，这些涡的频率低、波长大。和 L 的数量级相同。可以看成是流体中脉动速度不再相关的两点间的距离。
3. ℓ_λ ——泰勒微尺度：这一尺度与平均应变率有关，数量级在 ℓ_0 和 ℓ_K 之间。它是黏性耗散开始影响漩涡的长度尺度。
4. ℓ_K ——柯尔莫哥洛夫（Kolmogorov）微尺度：代表了湍流动能耗散为流体内能的尺度。

12 湍流预混火焰

12.1 概述

12.2 一些应用

12.2.1 电火花点火发动机

12.2.2 燃气轮机

12.2.3 工业气体燃烧器

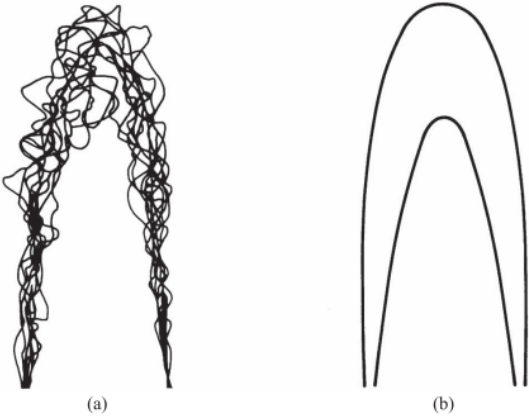
12.3 湍流火焰传播速度定义

$$S_t = \frac{\dot{m}}{\bar{A}\rho_u} \tag{12.1}$$

其中 \dot{m} 是反应物的质量流量； ρ_u 是未燃气体密度； \bar{A} 是时间平滑后的火焰面积。这一速度也被称为**通用消耗速度**。

12.4 湍流预混火焰结构

12.4.1 实验观察



我们称这一有明显厚度的反应区为**湍流火焰刷**。瞬时的图像说明，实际的反应区像层流预混火焰一样，相对是很薄的。这些反应区有时也称为**层流火焰片**。

12.4.2 三种火焰模式

模型判据：

- 褶皱层流火焰模式： $\delta_L \leq \ell_K$ ：威廉斯-克里莫夫（Williams-Klimov）判据。
- 分布反应模式：反应区内的输运现象就不仅受分子运动的控制，同时也受湍流运动的控制，或者至少要受湍流运动的影响。 $\delta_L > \ell_0$ ：丹姆克尔（Damköhler）判据。
- 漩涡小火焰模式： $\ell_0 > \delta_L > \ell_K$ 。

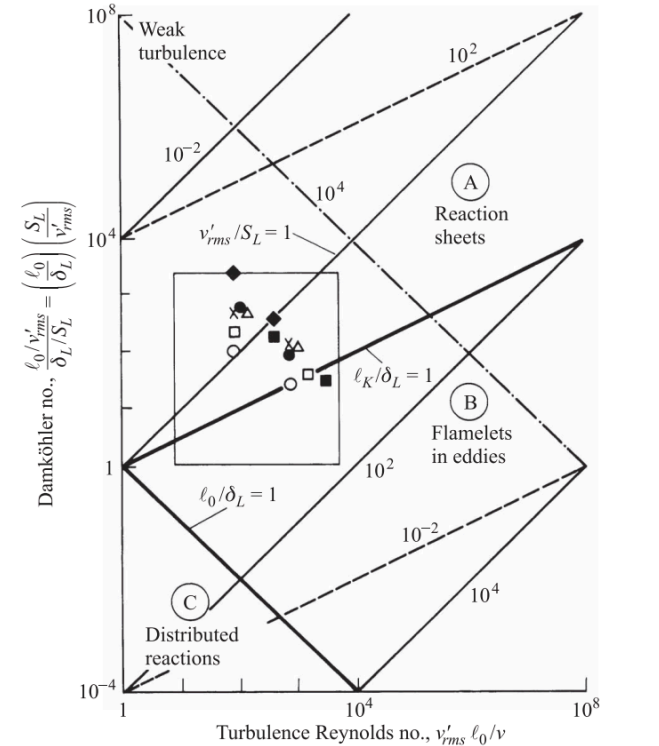
利用 $\ell_K \delta_L$ 和 ℓ_0/δ_L ，湍流雷诺数 Re_{t_0} 和丹姆克尔数 Da ，来进行分析。丹姆克尔数：

$$Da = \frac{\tau_{\text{flow}}}{\tau_{\text{chem}}} \tag{12.2}$$

是流体的流动特征时间或混合时间与化学特征时间的比值。流体中最大漩涡的存在时间： $\tau_{\text{flow}} \equiv \ell_0/v'_{\text{rms}}$ 和化学特征时间 $\tau_{\text{chem}} \equiv \delta_L/S_L$ 。这两个数字的比值就是丹姆克尔数。

$$Da = \frac{\ell_0/v'_{\text{rms}}}{\delta_L/S_L} = \frac{\ell_0}{\delta_L} \frac{S_L}{v'_{\text{rms}}} \tag{12.3}$$

快速化学反应模式：化学反应速率比流体的混合速度快时， $Da \geq 1$ 。



1. 两根粗线把空间分成了三个区域，代表了湍流火焰的三种模式；
2. 两根粗线分别代表了层流火焰厚度等于湍流的积分尺度和层流火焰厚度等于柯尔莫哥洛夫微尺度的时候；
3. 在 $\ell_K/\delta_L = 1$ 的粗线上方，反应发生在很薄的片内，也就是褶皱层流火焰模式；
4. 在 $\ell_0/\delta_L = 1$ 的粗线下方，反应发生在空间分布相对较厚的区域内，也就是分布反应模式；
5. 两条粗线中间就是漩涡小火焰模式。

12.5 褶皱层流火焰模式

湍流唯一的作用就是使得火焰面褶皱，从而增大火焰面积。湍流火焰传播速度与层流火焰传播速度的比值就相当于褶皱火焰面积与时间平均火焰面积之比。

$$S_t/S_L = A_{\text{flamelets}}/\bar{A} \tag{12.4}$$

1. 丹姆克尔模型： $S_t/S_L = 1 + v'_{ms}/S_L$ ；
2. 克拉文和威廉斯模型： $S_t/S_L = \left\{ 0.5 \left[1 + \left(1 + 8C v'^2_{\text{rms}}/S_L^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2}$ ；其中 C 是接近 1 的常数，如果 v'_{rms}/S_L 比较小，那么这个式子可以被简化为： $S_t/S_L = 1 + C v'^2_{\text{rms}}/S_L^2$ ；
3. 克里莫夫模型： $S_t/S_L = 3.5(v'_{\text{rms}}/S_L)^{0.7}$ 。这个式子在 $v'_{\text{rms}}/S_L \gg 1$ 时成立。
4. 三个模型的 S_t/S_L 都只与 v'_{rms}/S_L 有关。

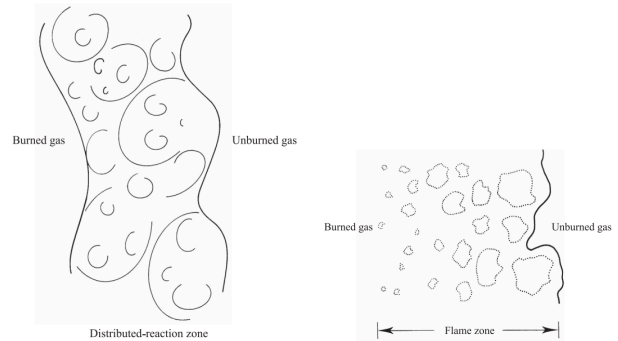
12.5.1 分布反应模式

这个模式在实际的设备中很难实现

1. ℓ_0/δ_L 且 $Da < 1$ 的时候火焰进入分布反应模式；
2. ℓ 很小，但是 v'_{rms} 很大，也就是流道小，速度大；
3. 压力损失大；

4. 火焰难以维持。

这个东西很难求解。



(a) 湍流火焰在分布反应模式下 (b) 湍流火焰在漩涡内小火焰模式中传播的概念图

12.6 漩涡内小火焰模式

- 中等大小的 Da 和很高的湍流强度 $v'_{rms}/S_L \gg 1$;
- 电火花点火发动机就是处于这一范围。

旋涡破碎模型的理论:

1. 燃烧速率取决于未燃气团破碎成更小微团的速率;
2. 破碎使得未燃混合物与已燃热延期之间有足够的界面进行反应;
3. 完全由湍流混合速度控制着燃烧过程。

单位体积燃料的质量燃烧速率为:

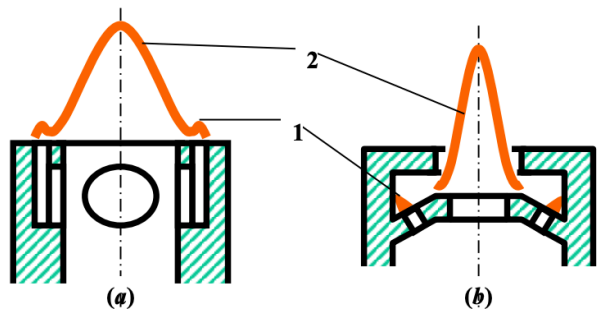
$$\overline{m_F'''} = -\rho C_F Y_{F,rms}' \epsilon_0 / (3v_{rms}'^2/2) \quad (12.5)$$

ϵ_0 时湍流耗散率, 如果我们认为湍流个像同性, 将所有常数归入 C_F , 可以得到:

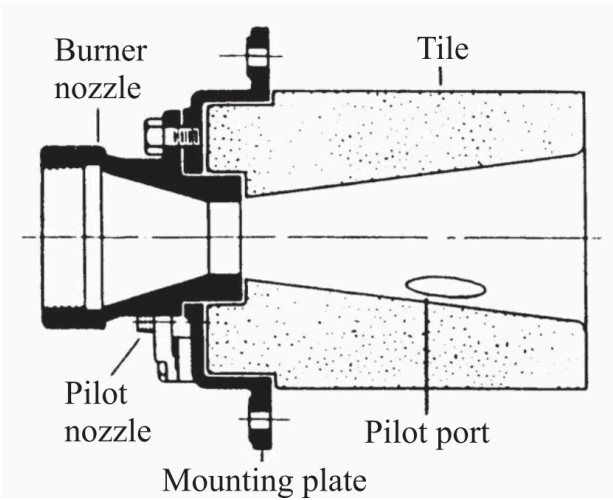
$$\overline{m_F'''} = -\rho C_F Y_{F,rms}' v_{rms}' / \ell_0 \quad (12.6)$$

12.7 火焰稳定

12.7.1 旁路喷嘴



12.7.2 燃烧器耐火口



1. 火焰被稳定在一个耐火的通道;
2. 口形成绝热边界, 将热量辐射回火焰中, 火焰温度接近绝热燃烧温度, 这样能提高湍流燃烧速度;
3. 口的扩张叫很大, 使得边界层可能分离而在口内形成回流区, 使得高温烟气回流到上游, 进一步促进未燃混合物着火。

12.7.3 钝体

在钝体后面形成强烈的回流区, 下图亮区所示。回流区由均匀的接近绝热燃烧温度的燃烧产物组成。火焰稳定点接近稳燃器的边缘。

12.7.4 旋流和射流诱导回流流动

在来流中运用旋流元件或者在燃烧空间中引入一股射流都可以形成回流区, 使火焰稳定。

12.7.5 其他

1. 突扩燃烧室: 在突扩处形成回流区;
2. 壁面凹槽: 在凹槽处产生回流区;
3. 逆向射流稳定火焰: 在高速可燃气流中射入一股逆向射流 (空气或混合气) 来稳定火焰的
 - (a) 在主流中射入一股逆向射流后, 射流将逐渐减速, 直到在射流顶部形成一个滞止区, 从这里开始, 射流部分结构特性象一个钝体, 在滞止区与喷口之间形成环流区和回流区;
 - (b) 滞止区里主流及逆向射流的混合气在回流的炽热气体的点燃下, 成为一个稳定的点火区, 初始火焰在这里产生并向外传播, 在主流的作用下, 火焰呈抛物面形。

13 湍流非预混火焰

13.1 概述

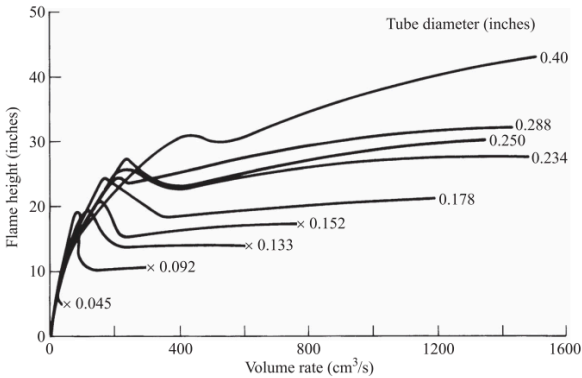
涉及任何一种燃烧设备, 需要考虑的最终要的几个问题:

1. 火焰形状和尺寸;
2. 火焰维持与稳定;
3. 传热;
4. 污染排放。

13.2 射流火焰

13.2.1 总论

初始射流直径和燃烧速率对火焰尺寸的影响:



1. 流率小、火焰为层流时: 火焰高度与初始射流直径无关, 只与流率有关;
2. 当流率增加时, 湍流逐渐影响火焰高度, 出现过渡区;
3. 在过渡区的最后, 随着流率的增加, 湍流程度不断增加, 最后在曲线的极小值点形成比初始层流火焰要短得多的完全湍流火焰;
4. 当流速进一步增加, 火焰高度可能维持不变、也可能不断增加但斜率越来越小, 增加的原因是随着燃料流率增加夹带进的空气量和混合速率也会近似成比例增加;
5. 湍流时火焰高度明显受到初始射流直径的影响。

- 附着火焰: 在足够低的流速下, 火焰根部与燃烧器管子的出口非常接近 (只有几个毫米);
- 推举火焰: 当燃料流率增加时, 在火焰底部开始形成孔隙, 当进一步增大流率时, 会形成越来越多的孔隙, 直到燃烧器喷口上没有连续的火焰;
- 推举距离: 管子出口与火焰根部之间的距离;
- 推举和吹熄。
- 火焰稳定性:
 - 避免推举火焰的产生: 可以用火花或者小火焰引燃进行准确的点火并保证火焰位置。但在某些应用条件下, 可能需要形成一定的推举量以避免关键的燃烧器部件过热。
 - 避免接近吹熄极限操作: 在接近极限的情况下向很大的炉膛充入空燃混合物是非常危险的, 一旦无法及时点燃, 混合物在炉内淤积, 很可能达到爆炸极限而突然爆炸, 造成危险。

13.2.2 简化分析

与冷态射流的对比

1. 在速度和坐标都无量纲化之后, 速度场方程时普适的;
2. 射流扩张角时常数, 与射流出口速度和直径无关;
3. 漩涡年度与流场位置无关, 正比于喷嘴出口速度和直径。

当然燃烧后就不能像层流非预混一样和冷态射流那么相似了。浮力的作用使得射流火焰与等温射流之间的相似不再适用这也正好可以解释对于更大直径的喷管, 湍流阶段的火焰长度将不恒定。

守恒量回顾:

守恒标量-混合物分数 f

$$f = \frac{\phi}{(A/F)_{stoic} + \phi} \quad (13.1)$$

$$f_s = \frac{1}{(A/F)_{stoic} + 1} \quad (13.2)$$

$$\phi = \frac{(A/F)_{stoic}}{(A/F)} \quad (13.3)$$

f 的重要特性:

1. 火焰边界处的 f 值 f_s 用来定义火焰边界;
2. f 只与 ϕ 有关;
3. 方程没有源项, f 在整个流场中保持守恒。

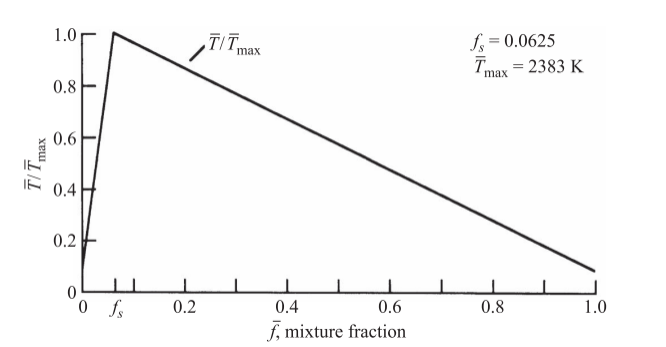
假设： 还有一些细节可以翻翻书。

- 稳态、轴对称的时均流场，即燃料由半径为 **R** 的圆管射出，在静止、无限大的空气中燃烧。
- 与湍流输运相比，动量、组分和能量的分子输运相对不重要。
- 湍流动量扩散系数，即湍流黏度，在整个流场中守恒，且 $\epsilon = 0.0285 v_e R$ 。通过忽略密度的脉动，将 11 章提出的恒密度射流的混合长度假设扩展到变密度反应射流。
- 忽略所有关于密度脉动的相关项。
- 动量、组分和能量的湍流输运都相等：施密特数 ν/\mathfrak{D} 、普朗特数 ν/α 和路易斯数 α/\mathfrak{D} 都相等。
- 忽略浮力。
- 忽略辐射传热。
- 只考虑径向的动量、组分和能量的湍流扩散，忽略轴向的。
- 喷嘴出口处燃料射流速度相同，即帽式分布。
- 混合物性质由燃料（假想燃料）、氧化剂和产物三种组分决定。
- 在采用状态关系式确定平均密度时，忽略混合物分数的脉动。

守恒定律的应用湍流雷诺数的定义：

$$Re_T \equiv \frac{v_e R}{\epsilon} \tag{13.4}$$

根据假设 10 和假设 11，温度的状态参数式是 \bar{T} 的简单分段线性方程：



模型解

- 火焰的高度是喷嘴直径的 45 倍；
- 长宽比（火焰高度和宽度的比值）约 11:1，该值比用碳氢射流火焰实验测定的 7:1 要大一些。
- 尽管对湍流射流火焰模型作了大量简化，火焰的总体特征还是能够得到良好的预测，只是精度差些。忽略密度脉动的变化可能对计算准确性影响最大。

13.2.3 火焰长度

火焰的可视长度要大于靠温度或浓度测量所得出的长度。

影响火焰长度的因素

- 火焰中射流初始动量与作用在火焰上浮力的比： Fr_f ；
- 化学当量值 f_s ；
- 射流密度与环境气体密度的比 ρ_e/ρ_∞ ；
- 初始射流直径 d_j 。

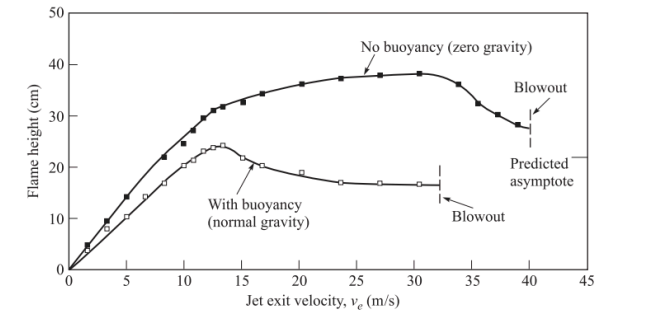
湍流射流火焰弗劳德数 Fr_f 的定义：

$$Fr_f = \frac{v_e f_s^{3/2}}{\left(\frac{\rho_e}{\rho_\infty}\right)^{1/4} \left[\frac{\Delta T_f}{T_\infty} g d_j\right]^{1/2}} \tag{13.5}$$

其中 $\Delta T_f = T_f - T_\infty$ ，表示因燃烧产生的特征温升。

- Fr_f 很小，火焰受浮力控制；
- Fr_f 很大，初始射流动量决定混合及火焰中的速度场。

浮力对射流火焰的影响：



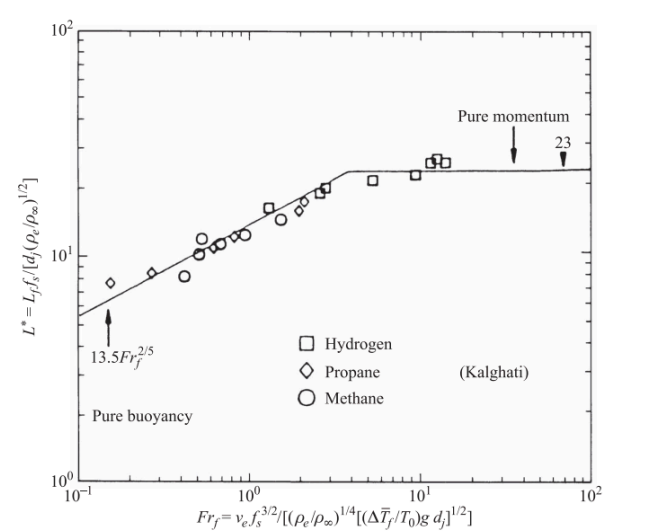
- 由于浮力引起的流动，增强了火焰中各成分混合，导致火焰长度比无浮力情况下的长度要短很多；
- 如果火焰一直没有吹熄现象发生，随着射流速度的增加，火焰长度最终接近同一渐近值。

当量值： f_s 比较小的燃料需要更多的空气才能达到燃烧的化学当量； f_s 越小，火焰越长；丙烷需要的当量空气质量是一氧化碳的 6 倍，所以丙烷火焰的长度大概是一氧化碳火焰长度的 7 倍。

动量直径组合了第三和第四个因素的影响：

$$d_j^* = d_j (\rho_e/\rho_\infty)^{0.5} \tag{13.6}$$

关联性



无量纲火焰长度：

$$L^* = \frac{L_f f_s}{d_j (\rho_e/\rho_\infty)^{0.5}} \tag{13.7}$$

- 浮力控制：

$$L^* = \frac{13.5 Fr_f^{0.4}}{(1 + 0.07 Fr_f^2)^{0.2}}, \quad Fr_f < 5.0 \tag{13.8}$$

- 动量控制：

$$L^* = 23, \quad Fr_f \geq 5.0 \tag{13.9}$$

13.2.4 火焰辐射

辐射分数 χ_R ：

$$\chi_R = \frac{\dot{Q}_{\text{rad}}}{\dot{m}_F \Delta h_c} \tag{13.10}$$

其中 \dot{m}_F 是供给燃料的质量流率； Δh_c 是燃料的热值

- 燃料的辐射分数与发烟点相对应；
- 辐射分数的大小由火焰尺寸和释热率决定：当固定燃烧速率而减小火焰尺寸，或固定火焰尺寸而增大燃烧速率时，都会使辐射分数减小。

13.2.5 推举和吹熄

有三种理论可以解释推举火焰：

- 层流火焰速度最大处的局部气流速度恰好与湍流预混火焰的燃烧速度相等： $\overline{v}(S_{L,\text{max}}) = S_T$ ；
- 流场局部的应变速率超过了层流扩散火焰面的临界熄火应变速率： $\epsilon > \epsilon_{\text{crit}}$ ；
- 大尺度流场结构中高温产物与未燃混合物的有效返混时间小于点火的临界化学反应时间： $\tau_{\text{local-mixing}} < \tau_{\text{chem,crit}}$ 。

- 推举高度与烧嘴直径之间没有多少相关性；
- 层流火焰速度越大，推举高度 h 曲线增加的斜率越大。

火焰吹熄的原因：当流速增加时，推举高度不断上升。火焰根部的流速和湍流燃烧速度都随推举距离的增加而减小。在某个临界点之后，湍流燃烧速度的减小速率 > 局部流速的减小速率（最大层流燃烧速度处），再也找不到可以平衡的点，两者差距越来越大，发生吹熄。有关系式可以计算射流火焰吹熄速度，具体可以看 416 页。当燃料固定，吹熄速度将随射流直径的增加而增加。这也是为什么油井熄火十分困难的原因（通常油井直径比较大）。

13.3 其他结构下的非预混火焰

应用旋流主要有两个原因：第一，当旋流足够大时，可以产生回流区来稳定火焰；第二，旋流的程度还可以控制火焰的长度。旋流数 S 的定义： $S = M/(I r_0)$ ，其中 M 是切向动量矩， I 是轴向动量， r_0 为特征尺寸。当 $S \geq 0.6$ 时为强旋流。

旋流火焰的作用：

- 稳定火焰；
- 控制火焰长度：旋流大大加强了空气与燃料的混合。

14 固体的燃烧

14.1 概述

14.2 燃煤锅炉

14.3 非均相反应

- 反应物分子通过对流和（或）扩散作用到达固体表面；
- 反应物分子在固体表面被吸附；
- 包含被吸附分子、固体表面自身及气相分子的多种化合作用的基元反应；
- 产物分子在固体表面的解吸附；
- 产物分子通过对流和（或）扩散作用离开固体表面。

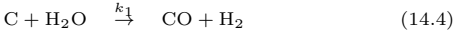
三种反应模式：

- 如果反应物分子 A 的吸附能力较弱： $\mathfrak{R} = k(T)[A]$ ；
- 如果 A 强吸附： $\mathfrak{R} = k(T)$ ；
- 如果 A 弱吸附、B 强吸附： $\mathfrak{R} = k(T) \frac{[A]}{[B]}$ 。

14.4 碳的燃烧

14.4.1 概述

碳反应的总包反应，Power-law：



反应生成的主要产物 CO 扩散出去之后燃烧产生 CO_2 。在一定的条件下，颗粒内部扩散在碳的燃烧中发挥着重要的作用。但是在下面的分析中假定扩散无法通过固体表面。

14.5 单模模型

假设：

- 1. 燃烧过程为准稳态；
- 2. 球形碳颗粒在无限大的、静态的环境中燃烧；
- 3. 在碳颗粒表面，碳与化学当量的氧气反应，产生二氧化碳；
- 4. 气相仅由氧气、二氧化碳和惰性气体组成；
- 5. $k, c_p, \rho \mathfrak{D}$ 都为常数，路易斯数为 1；
- 6. 颗粒内部扩散可被忽略；
- 7. 碳颗粒温度均匀，以灰体形式和外界环境辐射换热，而且没有中间介质的参与。

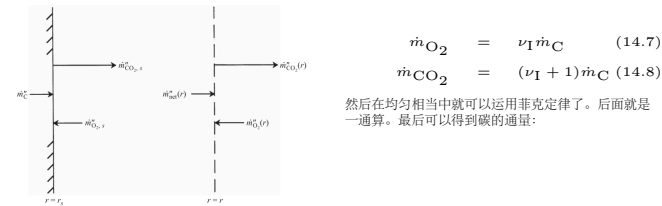
问题描述：求出碳的质量燃烧速率 \dot{m}_C 、表面温度 T_s 。这边只考虑组份及能量平衡方程。
总的质量和组分守恒：
流出去的质量流率恰好等于碳的燃烧速率。

$$1\text{ kgC} + \nu_1\text{ kgO}_2 \rightarrow (\nu_1 + 1)\text{kgCO}_2$$

(14.5)

$$\nu_1 = \frac{21.999\text{kgO}_2}{12.01\text{kgC}} = 2.664.$$

(14.6)



$$\dot{m}_C = 4\pi r_s \rho \mathfrak{D} \ln \left(\frac{1 + Y_{O_2,\infty}/\nu_1}{1 + Y_{O_2,s}/\nu_1} \right)$$

(14.9)

表面化学动力学：认为碳和氧气的反应时一级的，可以进行一些计算，详见 436 电路比拟

$$\dot{m}_C = \frac{Y_{O_2,\infty} - 0.0}{R_{\text{kin}} + R_{\text{diff}}}$$

(14.10)

$$R_{\text{kin}} \equiv 1/K_{\text{kin}} = \frac{\nu_1 R_u T_s}{4\pi r_s^2 MW_{\text{mix}} k_c P}$$

(14.11)

$$R_{\text{diff}} \equiv \frac{\nu_1 + Y_{O_2,s}}{\rho \mathfrak{D} 4\pi r_s}$$

(14.12)

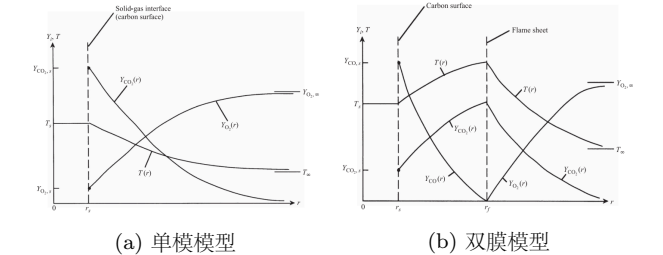
碳燃烧控制情况

- 1. 扩散控制： $R_{\text{kin}}/R_{\text{diff}} \ll 1$: $r_s \uparrow, T_s \uparrow, P \uparrow$;
 - (a) 在 k_c 很大，快速的表面反应；
 - (b) 根据阿仑尼乌斯，这个时候温度很高；
 - (c) 也可能是碳表面上氧气浓度很小，接近于 0.0，导致化学动力学参数中没有一个可以影响到燃烧速率。
- 2. 化学动力学控制： $R_{\text{kin}}/R_{\text{diff}} \gg 1$: $r_s \downarrow, T_s \downarrow, P \downarrow$.
 - (a) R_{diff} 很小；
 - (b) $Y_{O_2,s}$ 和 $Y_{O_2,\infty}$ 基本相等，表面氧气浓度比较大；

$$\frac{R_{\text{kin}}}{R_{\text{diff}}} \equiv \left(\frac{\nu_1}{\nu_1 + Y_{O_2,s}} \right) \left(\frac{R_u T_s}{MW_{\text{mix}} P} \right) \left(\frac{\rho \mathfrak{D}}{k_c} \right) \left(\frac{1}{r_s} \right)$$

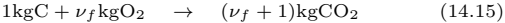
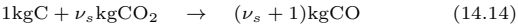
(14.13)

能量守恒：一通算可以得到温度的分布，具体可以看 440。



14.5.1 双模模型

化学计量学



其中

$$\nu_s = \frac{44.01}{12.01} = 3.664$$

(14.16)

$$\nu_f = \nu_s - 1$$

(14.17)

然后我们就可以把各个组份的质量通量和碳的质量通量联系起来。
组分守恒方程：应用非克扩散定律可以获得分别描述内部区域和外部区域 CO_2 分布的微分方程。单靠这个也不够，还需要利用化学动力学方程来对之进行封闭。
表面化学动力学：燃烧速率可以表达成与单膜反应中相同的形式，不过他这儿是和二氧化碳反应生成一氧化碳。**封闭性**

14.5.2 碳颗粒燃烧时间

依然是 D^2 定律，这里的燃烧速率：

$$K_B = \frac{8\rho \mathfrak{D}}{\rho_c} \ln(1 + B)$$

(14.18)

这里的传递数 B 对于单模选择 $B_{O,m}$ ，对于双模选择 $B_{CO_2,m}$ 。具体的计算可以看 444 页的例题。
忽略表面的化学动力学将会使燃烧速度有 16.8 % (=100%(2.22-1.9)/1.9) 的误差。表面温度（或压力）越低，动力学的影响就越大。另外，随着燃烧的进行，颗粒直径也将不断减小，同样会使得动力学因素变得重要。
对流环境：第十章的膜理论。

14.6 煤的燃烧

14.6.1 煤的工业和元素分析

- 1. 收到基（应用基）：以实际使用的煤为基准而测出的煤各元素的质量百分组成。
- 2. 空气干燥基（分析基）：以实验室使用的风干煤样（用温度为 20°C，相对湿度为 70% 的空气）为基准而测出的煤各元素的质量百分组成。
- 3. 干燥基：以无水的煤为基准而测出的煤各元素的质量百分组成。
- 4. 干燥无灰基（可燃基）：以无水、无灰的煤为基准而测出的煤各元素的质量百分组成。

14.6.2 煤的种类及特点

- 1. 褐煤：外观褐色，光泽黯淡。水分含量高，热值低，密度较小，含氧量高，化学反应强，极易氧化和自然。常作为加压气化燃料，锅炉燃料；
- 2. 烟煤：挥发份含量高、灰分及水分较少，发热量高。可划分贫煤、焦煤、气煤。
- 3. 无烟煤：挥发份含量低，燃点较高，燃烧时无粘结性。

15 污染物排放

15.1 概述

15.2 污染物的危害

- 1. 改变大气和降水的特性；
- 2. 对植被有害；
- 3. 污染和破坏了各种材料；
- 4. 可能提高人类的发病率和死亡率。

15.3 排放的量化描述

15.3.1 排放因子

$$EI_i = \frac{m_{i,\text{emitted}}}{m_{F,\text{burned}}}$$

(15.1)

对于碳氢化合物在空气中的燃烧，排放因子可以由指定测量的组分浓度（摩尔分数）和所有含碳组分的浓度来决定。

$$EI_i = \left(\frac{\chi_i}{X_{CO} + X_{CO_2}} \right) \left(\frac{x MW_i}{MW_F} \right)$$

(15.2)

排放因子的测量与任何（比如）空气稀释效果无关。

15.3.2 折算浓度

实际应用中，通常将排放浓度折算为燃烧产物中特定含氧量下的值。目的在于排除各种稀释情况的影响，从而能够对污染物排放进行客观的比较。

15.3.3 各种特定的排放测量

比质量排放 = 污染物的质量流量/制动力。

15.4 预混燃烧过程的排放

15.4.1 氮氧化物

- 1. 当量比为 1 的层流预混燃烧火焰中，压力的影响大：低压下 NO 的形成由快速 NO 机理中的费尼莫尔（HC-N2）以及 O 和 OH 超平衡路径来控制。高压条件下（如 10atm）热力型机理产生了一半以上。
- 2. 富燃料层流预混火焰，当量比的影响大。随着混合物中燃料逐渐增多，快速 NO 机理起主导作用，当量比为 1.32 时形成了约 95%NO。（总的 NOx 也少）。
- 3. 全混流反应器（完全混合的反应器）。在反应物和产物发生强烈的返混时，快速 NO 机理中的超平衡 O 和 OH 的反应路径控制贫燃混合物的反应；快速 NO 机理中的 Fenimore 控制化学当量下以及富燃混合物的燃烧。

控制策略：对于热力型 NO，需要很高的活化温度。

- 降低峰值温度：将废气（烟气）与新鲜空气或燃料混合。废气（烟气）再循环的作用：在给定的热释放量的条件下，增加燃气的比热容，降低燃烧温度。
- 推迟火花点火时间：较晚的点火时间可改变燃烧过程，使最高压力刚好出现在发动机的上止点，从而降低压力和温度。但是这样会牺牲燃油经济性。
- 分级燃烧：当然实际不是这样的。

- 1. 利用富燃燃烧的高稳定性和低 NOx 特性完成初步过程
- 2. 在贫焰燃烧阶段将产生的 CO 和 H2 完全燃烧完

- 催化后处理技术。

15.4.2 一氧化碳

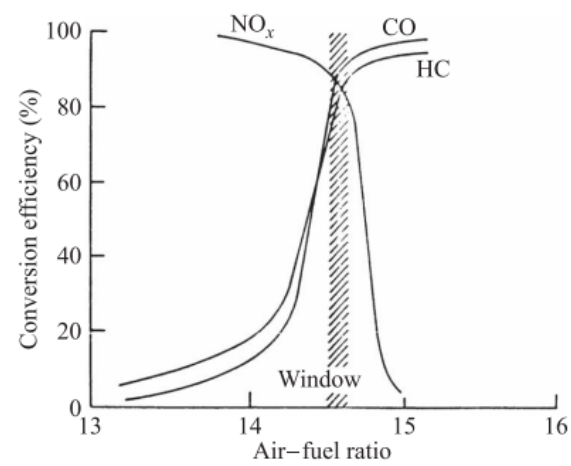
生成机理：

- 1. 特定的燃烧温度下 CO₂ 的离解；
- 2. 冷壁面熄火；
- 3. 未燃尽燃料部分氧化过程。

15.4.3 未燃烃

- 1. 壁面熄火产生的碳氢化合物绝大多数最终都会与高温气体混合并被氧化掉，但是在缝隙的入口和里面都会产生未燃碳氢化合物，例如在活塞端环槽脊上、环形密封处、螺旋火花塞的缝隙中；
- 2. 壁面上油层对燃料的吸附和解吸附；
- 3. 气缸内火焰的不完全传播；
- 4. 燃料高温热解及部分氧化。

15.4.4 催化后处理技术



实际情况是不太好控制的。

15.4.5 颗粒物

预混燃烧，各种燃料形成碳烟的趋势不仅与燃料结构有关，还与火焰温度有关。

15.5 非预混燃烧的排放

15.5.1 氮氧化物

氮氧化物-工业燃烧设备控制策略

- 低过量空气：只能有限的降低 NOx 排放，因为过量空气减少使 CO 排放增加；
- 分级燃烧：上游燃烧器在富燃料状态下运行，下游燃烧器只提供空气；这项技术可使 NOx 的减排达到 10% 40%；
- 降温：在燃气工业锅炉中，用烟气再循环后，NOx 的减排效果可达 50% 85%。也可以向燃烧器中喷水来降低火焰温度。
- 低 Nox 燃烧器：还是分级燃烧的原理。
- 富氧燃料燃烧：加入足够大量的氧气，使氮气浓度的降低超过了燃烧温度增加的影响。
- 再燃：燃料总量的 15% 将被直接送往贫燃区域的下游进行再燃。在再燃区内（当量比 >1），NO 将会和碳氢化合物及中间物质（如 HCN）反应而使其降低。最后加入额外的空气，保证再燃燃料最终能燃烧完全。运用再燃技术的锅炉一般都能将 NOx 的排放量减小 60%。
- 选择性非催化还原（SNCR）-“喷氨法”。

- 选择性催化还原（SCR）。NOx 的减排可以更大，而且操作温度更低。但是几乎是多有脱硝技术中最昂贵的，因为初期投资和运行过程中催化剂的更换成本都很高。

15.5.2 未燃烧和一氧化碳

未燃碳氢化合物和 CO：主要途径

1. 存在过度贫燃区域难以支持快速的燃烧反应。火焰不会在过度贫燃区域内传播，在这个区域燃料发生高温热解形成部分氧化的产物，如醛类和 CO。
2. 火焰中形成过度富燃料的区域，而且没有额外的空气补充进来，或者没有足够的时间使氧化反应进行完全。

其他途径包括：壁面熄火（柴油机）、由二次风或稀释空气的射入引起的熄火（燃气轮机）、喷管段残留燃料的滴入（柴油机）、未充分雾化的燃料液滴（燃气轮机，偶然发生）。

颗粒物：燃煤产生的矿物质飞灰可以通过静电除尘等手段从尾部烟气中去除。非预混燃烧产生的主要颗粒物是碳烟。碳烟在扩散火焰的富燃区域内进行，形成的碳烟是否会从火焰中放出取决于碳烟的生成和氧化过程的平衡关系。设计燃烧系统时，使碳烟在形成前先被氧化和增加氧化速度都可以降低碳烟的排放。柴油机，燃烧后进行颗粒捕集。

硫化物 SOx

SOx 的产生：在燃烧过程中，燃料中的硫都以 SO2 或 SO3 的形式被排出，统称为 SOx。控制 SOx 的途径：去除燃料中的硫，或去除烟气中的 SOx。