

## 1 导论

## 2 燃烧与热化学

### 2.1 概述

### 2.2 热力学参数关系式回顾

#### 2.2.1 广延量和强度量

**广延量**：取决于物质的数量（质量或物质的量），一般大写；**强度量**：单位质量（或物质的量）来表示，数值与物质的量无关。单位物质的量的在本书中会加上划线，如  $\bar{u}$ ，单位质量的则不加划线，如  $u$ 。

#### 2.2.2 状态方程

$$PV = nR_uT \tag{2.1}$$

$$PV = mRT \tag{2.2}$$

$$Pv = RT \tag{2.3}$$

$$P = \rho RT \tag{2.4}$$

$$R_u = 8315 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K}), R = R_u/\text{MW}, \rho = 1/v = m/V.$$

#### 2.2.3 状态热方程

$$u = u(T, v) \tag{2.5}$$

$$h = h(T, P) \tag{2.6}$$

$$\text{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \text{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \text{d}v \tag{2.7}$$

$$\text{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \text{d}P \tag{2.8}$$

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{2.9}$$

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \tag{2.10}$$

对于理想气体， $(\partial u/\partial v)_T$  和  $(\partial h/\partial P)_T$  都为 0。所以理想气体的状态热方程为：

$$u(T) - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_v \text{d}T \tag{2.11}$$

$$h(T) - h_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p \text{d}T. \tag{2.12}$$

#### 2.2.4 理想气体混合物

组份  $i$  的摩尔分数  $\chi_i$ ：

$$\chi_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots} = \frac{N_i}{N_{\text{tot}}} \tag{2.13}$$

组份  $i$  的质量分数  $Y_i$ ：

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_i + \cdots} = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \tag{2.14}$$

他们之间存在着如下的换算关系：

$$Y_i = \chi_i \text{MW}_i / \text{MW}_{\text{mix}} \tag{2.15}$$

$$\chi_i = Y_i \text{MW}_{\text{mix}} / \text{MW} \tag{2.16}$$

对于混合物的摩尔质量：

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i \text{MW}_i \tag{2.17}$$

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_i (Y_i / \text{MW}_i)} \tag{2.18}$$

混合物的强度量可以用各物质的强度量加权计算得到，对于组份的熵，我们有：

$$s_i(T, P_i) = s_i(T, P_{\text{ref}}) - R \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \tag{2.19}$$

$$\bar{s}_i(T, P) = \bar{s}_i(T, P_{\text{ref}}) - R_u \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}}. \tag{2.20}$$

#### 2.2.5 蒸发潜热

aka 蒸发焓，

$$h_{fg}(T, P) \equiv h_{\text{vapor}}(T, P) - h_{\text{liquid}}(T, P), \tag{2.21}$$

给定温度和压力计算蒸发潜热的方法，Clausius-Claperon 方程，

$$\frac{\text{d}P_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{h_{fg}}{R} \frac{\text{d}T_{\text{sat}}}{T_{\text{sat}}^2}. \tag{2.22}$$

## 2.3 热力学第一定律

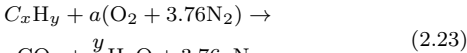
### 2.3.1 第一定律——定质量

### 2.3.2 第一定律——控制体

## 2.4 反应物和生成物的混合物

### 2.4.1 化学计量学

对于碳氢燃料  $\text{C}_x\text{H}_y$ ，



其中，

$$a = x + y/4.$$

化学当量的空-燃比：

$$(A/F)_{\text{stolc}} = \left(\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}}\right)_{\text{stoic}} = \frac{4.76a}{1} \frac{\text{MW}_{\text{air}}}{\text{MW}_{\text{fuel}}}, \tag{2.24}$$

当量比：

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{stoic}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{stoic}}} \tag{2.25}$$

当量空气百分比 =100%/Φ，过量空气百分比 =(1-Φ)/Φ×100%

### 2.4.2 绝对（或标准）焓和生成焓

绝对焓 = 标准生成焓 + 显焓的变化，

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{\text{ref}}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T), \tag{2.26}$$

**参考温度**： $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}(298.15 \text{ K})$ ，**参考压力**： $P_{\text{ref}} = 1\text{atm}(101 \ 325 \text{ Pa})$ 。

对于标准生成焓：元素最自然状态时的生成焓为 0，比如氧气，氮气等。

### 2.4.3 燃烧焓和热值

**燃烧焓**定义为（反应物和产物都处于标准状态下）：

$$\Delta h_R \equiv q_{cv} = h_{\text{prod}} - h_{\text{reac}}, \tag{2.27}$$

**燃烧热**  $\Delta h_c$ （也称为热值）为燃烧焓的相反数。

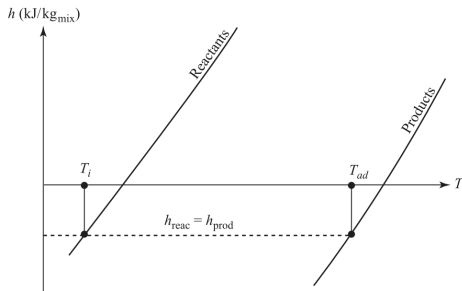
• **高位热值**（HHV）：假设所有的产物都凝结成液化水时的燃烧热。

• **低位热值**（LHV）：没有水凝结成液态的情况下的燃烧热。

## 2.5 绝热燃烧温度

定压绝热燃烧温度：

$$h_{\text{reac}}(T_i, P) = h_{\text{prod}}(T_{ad}, P). \tag{2.28}$$



**定容绝热燃烧温度**：反应前后内能相等，

$$U_{\text{reac}}(T_{\text{init}}, P_{\text{init}}) = U_{\text{prod}}(T_{ad}, P_f), \tag{2.29}$$

写成焓的形式：

$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{init}} - P_f) = 0. \tag{2.30}$$
$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - R_u(N_{\text{reac}}T_{\text{init}} - N_{\text{prod}}T_{ad}) = 0.$$

## 2.6 化学平衡

### 2.6.1 第二定律的讨论

单个组份的熵计算公式：

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^0(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ef}}}^{T_f} \bar{c}_{p,i} \frac{\text{d}T}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P^0}, \tag{2.31}$$

对于封闭系统，反应自发发生的条件为  $\text{d}S \geq 0$ 。平衡条件为： $(\text{d}S)_{U,V,m} = 0$ 。

### 2.6.2 吉布斯函数

单个组份的吉布斯函数的计算：

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^0 + R_uT \ln (P_i/P^o) \tag{2.32}$$

对于开口系统，我们采用吉布斯函数，它的定义为  $G \equiv H - TS$ 。这是第二定律表示为  $(\text{d}G)_{T,P,m} \leq 0$  的形式。在平衡时，开口系统的第二定律可以写作  $(\text{d}G)_{T,P,m} = 0$ 。考虑广延量，理想气体的吉布斯方程为：

$$G_{\text{mix}} = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i [\bar{g}_{i,T}^0 + R_uT \ln (P_i/P^0)]$$

对上面的式子取微分，得到平衡条件，可以写作：

$$\sum \text{d}N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^0 + R_uT \ln (P_i/P^0) \right] + \sum N_i \text{d} \left[ \bar{g}_{i,T}^0 + R_uT \ln (P_i/P^0) \right] = 0.$$

考虑到总压不变，也就是分压变化的和不变，因此式子中的第二项等于零，它可以被简化为：

$$\sum \text{d}N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^o + R_uT \ln (P_i/P^0) \right] = 0$$

对于一个一般的系统，我们将化学反应写作



由于物质的摩尔数变化和化学计量数成正比，因此我们可以将平衡表达式展开写作：

$$\begin{aligned} & -a\left[\bar{g}_{\text{A},\text{T}}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)\right] \\ & -b\left[\bar{g}_{\text{B},\text{T}}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)\right]-\cdots \\ & +e\left[\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)\right] \\ & +f\left[\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)\right]+\cdots=0. \end{aligned}$$

合并整理一下不难得到：

$$\begin{aligned} & -\left(e\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+f\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+\cdots-a\bar{g}_{\text{A},T}^{\circ}-b\bar{g}_{\text{B},T}^{\circ}-\cdots\right) \\ & =R_uT\ln\frac{\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)^e\cdot\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)^f\cdot\text{etc.}}{\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)^a\cdot\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)^b\cdot\text{etc.}}. \end{aligned}$$

我们定义**标准状态吉布斯函数差**  $\Delta G_T^0$  为：

$$\Delta G_T^0=(e\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+f\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+\cdots-a\bar{g}_{\text{A},T}^{\circ}-b\bar{g}_{\text{B},T}^{\circ}-\cdots)\quad (2.33)$$

**平衡常数**  $K_p$  为：

$$K_p=\frac{\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)^e\cdot\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)^f\cdot\text{etc.}}{\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)^a\cdot\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)^b\cdot\text{etc.}}. \quad (2.34)$$

这时，定压，定温条件下的化学平衡表达式就可以被写作：

$$\Delta G_T^0=-R_uT\ln K_p \quad (2.35)$$

• 如果  $\Delta G_T^0$  大于零，那么  $K_p$  小于 1，反应向左进行（偏向反应物、几乎不反应）。

• 如果  $\Delta G_T^0$  小于零，那么  $K_p$  大于 1，反应向右进行（偏向产物，趋于完全反应）。

如果将  $\Delta G_T^0$  写作：

$$\Delta G_T^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$$

的形式，平衡常数可以被写作：

$$K_p=\text{e}^{-\Delta H^0/R_uT}\cdot\text{e}^{\Delta S^0/R_u}$$

不难发现，

- 当反应的焓变小于零，反应放热，系统能量降低；
- 熵变大于零。

都会导致反应偏向于产物， $K_p>1$ 。

#### 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（ $\Phi\approx1.05$ ）。

## 3 传质引论

### 3.1 概述

### 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：

$$\dot{m}_A''=Y_A(\dot{m}_A''+\dot{m}_B'')-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_A}{\text{d}x}\quad (3.1)$$

 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：

$$\dot{m}_A''=\dot{m}_A/A. \quad (3.2)$$

可以写成更一般的形式：

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

$$\dot{N}_A''=\chi_{\text{A}}\left(\dot{N}_A''+\dot{N}_B''\right)-cD_{\text{AB}}\nabla\chi_{\text{A}}, \quad (3.4)$$

其中 *c* 是混合物的浓度（kmol/m³）。

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：

$$-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}-\rho\mathcal{D}_{\text{BA}}\frac{\text{d}Y_{\text{B}}}{\text{d}x}=0 \quad (3.5)$$

- 扩散的分子基础扩散系数和温度及压强的关系：

$$\mathcal{D}_{\text{AB}}\propto T^{3/2}P^{-1} \quad (3.6)$$

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

$$\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\propto T^{1/2} \quad (3.7)$$

- 与热传导的比较

#### 3.2.2 组分守恒

考虑化学反应：

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

经过整理可以得到：

$$\frac{\partial(\rho Y_{\text{A}})}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[Y_{\text{A}}\dot{m}''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\partial Y_{\text{A}}}{\partial x}\right]+\dot{m}_A''' \quad (3.9)$$

对于稳态的情况：

$$\dot{m}_A'''-\frac{\text{d}}{\text{d}x}\left[Y_{\text{A}}\dot{m}''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}\right]=0. \quad (3.10)$$

把括号里面的东西打包的话其实也可以写作：

$$\dot{m}_A'''-\nabla\cdot\dot{m}_A''=0 \quad (3.11)$$

### 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：

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

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

$$\dot{m}_A''=Y_A\dot{m}_A''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}$$

对之整理并分离变量：

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho D_{\text{AB}}}\text{d}x=\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{1-Y_{\text{A}}}.$$

积分解得：

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

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

就可以写出质量分数的计算公式：

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

#### 3.3.2 液-气界面的边界条件

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

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

认为液-气界面上维持温度的连续性，那么：

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

#### 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  $\rho\mathcal{D}$ ——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：

$$B_Y=\frac{Y_{\text{A},s}-Y_{\text{A},\infty}}{1-Y_{\text{A},s}} \quad (3.15)$$

蒸发速率可以被写作：

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

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：

$$\dot{m}_A''=Y_A\dot{m}_A''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}r}$$

代入蒸发速率的表达式，并且整理，可以得到：

$$\dot{m}=-4\pi r^2\frac{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}{1-Y_{\text{A}}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}r}$$

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

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

再代入  $r\rightarrow\infty$  时， $Y_{\text{A}}=Y_{\text{A},\infty}$ ，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：

$$\frac{\text{d}m_d}{\text{d}t}=-\dot{m} \quad (3.17)$$

液滴的质量可以写作：

$$m_d=\rho_lV=\rho_l\pi D^3/6 \quad (3.18)$$

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：

$$\frac{\text{d}D}{\text{d}t}=-\frac{4\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}{\rho_iD}\ln(1+B_Y). \quad (3.19)$$

或者是：

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

(3.20)

我们将等式的右边定义为**蒸发常数**：

$$K = \frac{8\rho\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}}{\rho_l}\ln(1+B_Y)$$

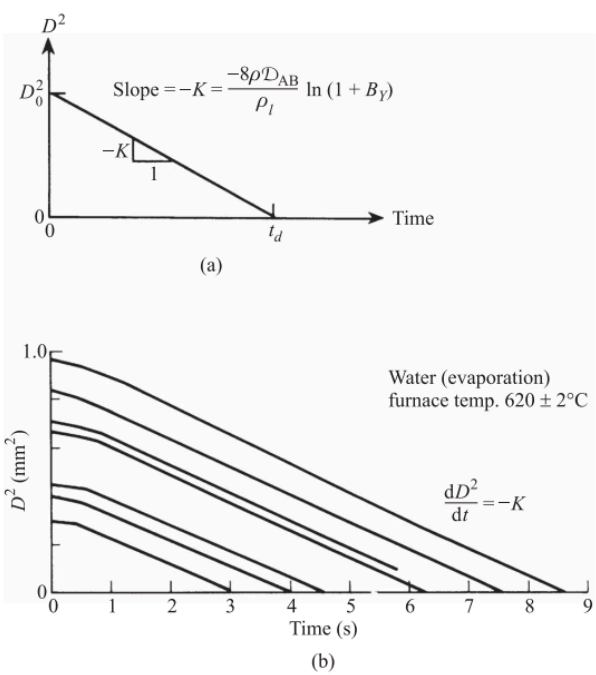
(3.21)

由此可以得到  $D$  随时间  $t$  的关系式：

$$D^2(t) = D_0^2 - Kt$$

(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：

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

(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：

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

(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：

$$k(T) = A \exp(-E_A/R_uT)$$

(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：

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

(4.6)

#### 4.3.2 其他基元反应

**单分子反应**：



或者：



在高压的情况下，这个反应是一阶的，反应速率为：

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

(4.9)

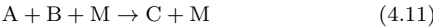
在低压时，它还与任意分子的浓度有关，

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

(4.10)

这里的  $M$  是任意分子。

**三分子反应**



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

$$\sum_{j=1}^N \nu_j' X_j \Leftrightarrow \sum_{j=1}^N \nu_j'' X_j \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, L,$$

(4.12)

净生成率被写作：

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

(4.13)

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

(4.14)

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

(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。

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

(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：

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

(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：

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

(4.18)

经过层层推导可以得到如下的结论：

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

(4.19)

其中  $k_{\text{app}}$  被定义为单分子反应的**表观速率常数**，计算公式为：

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

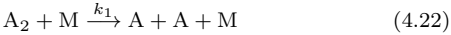
(4.20)

#### 4.4.6 链式反应和链式分支反应

对于总包反应



链的激发反应为：



链的传播反应为：



链的终止反应为：



分析过程太复杂，可以看书 100 页。几个结论：

$$[A] \approx \frac{[A_2]}{[B_2]^{1/2}} \left( \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \right)^{1/2}$$

(4.26)

$$\frac{\mathrm{d}[\text{B}_2]}{\mathrm{d}t} \approx -[A_2][B_2]^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2}.$$

(4.27)

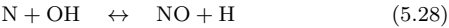
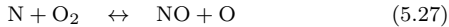
- 链的激发反应速率越大，链的中断反应速率常数越小，自由基的浓度也越大。
- 增大链的传递反应速率常数，会增大  $[B_2]$  的消耗速率。
- 链的传递反应速率常数对自由基的浓度影响不大。因为由于其速率常数具有相同的量级且以一个比值的方式出现。



5.6 氮氧化物的形成

- 1. **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。
- 2. **费尼莫机理**在富燃料燃烧中特别重要。
- 3. **N<sub>2</sub>O-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。
- 4. **NNH 机理**相对上面提到的机理是新提出的。

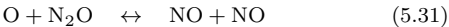
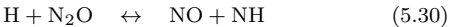
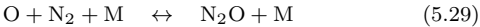
热力型机理, Zeldovich:



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

- 1. 反应尺度够长 → 氮气, 氧气, 氧原子和羟基浓度处于平衡值;
- 2. NO 浓度远小于平衡值 → 逆反应忽略

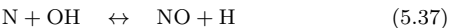
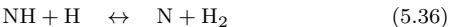
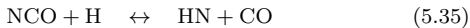
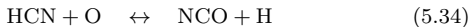
那么 NO 的生成就只和氧原子和氮气相关. 当然在火焰区, 时间尺度小, 平衡假设不成立. 此时 O 处于超平衡浓度, 大大加快了 NO 的形成速率 (有时归结为快速型 NO 机理, 考虑历史, 快速限定为费尼莫尔机理). 由于活化能大, 所以高温下此机理才重要. 又由于时间尺度小于燃料氧化的时间尺度, 因此 NO 往往在火焰后的气体中产生. **N<sub>2</sub>O-中间体机理**在贫燃料 (φ < 0.8) 和低温的条件下, N<sub>2</sub>O-中间体机理很重要 (燃气轮机制造商):



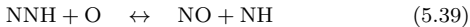
**费尼莫儿机理/快速型 NO** 得名原因: 费尼莫尔最早发现 NO 在层流预混火焰的火焰区域中快速地产生, 且是在热力型 NO 形成之前就已形成.



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 NH<sub>3</sub>. 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:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{dh}{dt} \tag{6.1}$$

$$h = \frac{H}{m} = \sum_{i=1}^N N_i \overline{h_i}$$

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

对于理想气体, 我们可以写出:

$$\frac{d\overline{h_i}}{dt} = \frac{\partial \overline{h_i}}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \overline{c}_{p,i} \frac{dT}{dt},$$

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:

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

其中的焓, 可以用下面的方程来写:

$$\overline{h_i} = \overline{h}_{f,i}^o + \sum_{T_{\text{ref}}}^T \overline{c}_{p,i} dT. \tag{6.3}$$

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:

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

摩尔分数的变化可以写作:

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

综合运用理想气体方程, 消去 dV/dt 项, 我们可以得到:

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

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:

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

对于理想气体, 我们给他写成有关焓的形式:

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

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:

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

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:

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

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:

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

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相同, 亦即:

$$\dot{\omega}_i = f([X_i]_{cv}, T) = f([X_i]_{\text{out}}, T) \tag{6.11}$$

其中质量分数与物质的量的浓度的关系为:

$$Y_i = \frac{[X_i] MW_i}{\sum_{j=1}^N [X_j] MW_j} \tag{6.12}$$

目前, 对于每一个物质, 我们都可以写出一个 6.10, 由此我们就有 N 个方程, 如果我们认为入口流量和反应器体积已知, 那么我们还缺一个额外的方程去确定反应器的能量状态。

$$\dot{Q} = \dot{m} \left( \sum_{i=1}^N Y_{i,\text{out}} h_i(T) - \sum_{i=1}^N Y_{i,\text{in}} h_i(T_{\text{in}}) \right), \tag{6.13}$$

其中,

$$h_i(T) = h_{f,i}^o + \int_{T_i(f),i}^T dT. \tag{6.14}$$

我们常常还会定义**平均停留时间**为:

$$\tau_R = \rho V / \dot{m} \tag{6.15}$$

密度可以利用下面的公式来计算:

$$\rho = PMW_{\text{mix}} / R_u T \tag{6.16}$$



### 6.4.2 反应器模型小结

由于对于全混反应器，实质上是一个稳态问题，所以说我们就不需要求解 ODEs 只需要考虑一些非线性的代数方程了。

## 6.5 柱塞流反应器

### 6.5.1 假设

- 稳态、稳定流动；
- 没有轴向混合：在流动方向上分子扩散和湍流质量扩散都可以忽略；
- 垂直于流动方向的参数都相等，一维问题；
- 理想无粘流动：可以用欧拉方程关联压力和速度；
- 理想气体。

### 6.5.2 守恒定律的应用

方程类型	方程数	包括的变量或导数
守恒：质量、动量、能量、组份	$3+N$	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\rho, v_x, P, h, Y_i)$
化学反应	$N$	$\omega_i$
状态方程	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\rho, P, T, MW_{\mathrm{mix}})$
状态的热方程	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(h, T, Y_i)$
混合物摩尔质量	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(MW_{\mathrm{mix}}, Y_i)$

方程太多，变量太多，经过推导可以最后变成  $N+2$  个方程，一个是密度的导数，一个是温度的导数， $N$  个是质量分数的导数。如果引入停留时间，那就再多一个方程：

$$\frac{\mathrm{d}t_R}{\mathrm{d}x}=\frac{1}{v_x}$$

## 7 反应流的简化守恒方程

## 8 层流预混火焰

### 8.1 概述

### 8.2 物理描述

#### 8.2.1 定义

火焰是一个以亚音速、自维持传播的局部燃烧区域。

- 火焰是局部的，即火焰在任何时候都只占可燃混合物的很小部分；
- 亚音速：
  - 音速传播的不连续的燃烧波称为**缓燃波**；
  - 超音速的燃烧波称为**爆震波**。

#### 8.2.2 重要特征

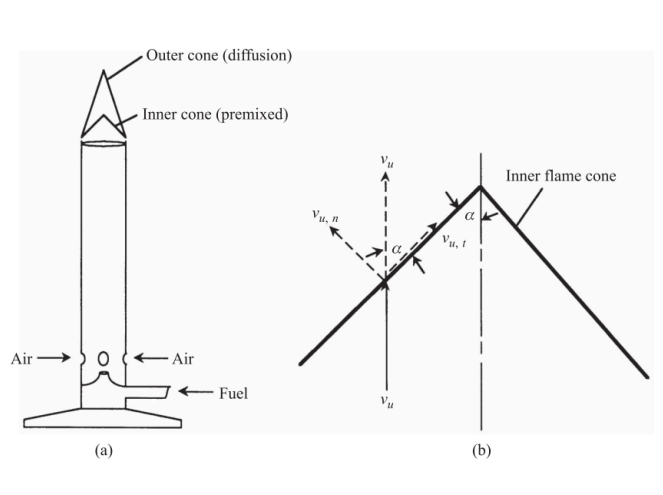
随着火焰移动的观察者可以感受到未燃的混合物以一定的速度向其流动，这个速度就是火焰传播速度  $S_{\mathrm{L}}$ 。

$$\rho_{\mathrm{u}}S_{\mathrm{L}}A\equiv\rho_{\mathrm{u}}v_{\mathrm{u}}A=\rho_{\mathrm{b}}v_{\mathrm{b}}A\tag{8.1}$$

可以把火焰分成两个区域：

- 预热区**几乎没有热量释放出来
- 反应区**释放出大量的化学能。火焰厚度一般在常压下只有毫米级，反应区可以进一步划分为：
  - 快速反应区：极窄、双分子反应，常压下典型厚度小于一毫米，梯度很大。
  - 慢速反应区：三个自由基的合成反应，范围可以延伸到几毫米。

### 8.2.3 典型的实验室火焰



由于火焰传播速度和未燃气流速度在火焰面法线方向的分量处处相等：

$$S_{\mathrm{L}}=v_{\mathrm{u}}\sin\alpha\tag{8.2}$$

## 8.3 简化分析

### 8.3.1 假设

- 一维、等面积、稳态流
- 忽略动能、势能，忽略黏性力做功，忽略热辐射。
- 忽略火焰前后的很小的压力变化，即压力是常数。
- 热扩散和质量扩散分别服从傅里叶定律和菲克扩散定律。假定是二元扩散。
- 路易斯数， $Le=\alpha/\mathcal{D}=k/(\rho c_p\mathcal{D})$  为 1。
- 混合物的比热容与温度及其组成无关。
- 燃料和氧化剂通过一步放热反应生成产物。
- 氧化剂等于化学当量或者过量混合，燃料完全消耗。

### 8.3.2 守恒定律

- 质量守恒；
- 组分守恒，利用总包反应方程式，根据燃料的流量，分别表达燃料、氧化剂和产物三者的守恒方程；
- 能量方程：利用 Shvab-Zeldovich 形式的能量守恒方程，总和利用  $Le=1.0$  的假设，得到方程。

### 8.3.3 求解

假定温度是  $\_/\_$  的形式，即温度在很小的距离  $\delta$  内，从低温到了高温，定义这个距离为火焰厚度。后面就代入到方程里面开始积分吧。主要处理的方程就是：

$$\bar{m}''\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}-\frac{1}{c_p}\frac{\mathrm{d}\left(k\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)}{\mathrm{d}x}=-\frac{\bar{m}_F'''\Delta h_c}{c_p}.\tag{8.3}$$

一共积分两次，一次从  $-\infty\rightarrow\infty$ ，一次从  $-\infty\rightarrow\delta/2$  定义平均反应速度为：

$$\bar{m}_F'''=\frac{1}{T_{\mathrm{b}}-T_{\mathrm{u}}}\int_{T_{\mathrm{u}}}^{T_{\mathrm{b}}}\bar{m}_F'''\mathrm{d}T\tag{8.4}$$

实际计算的时候，也采用下面的方法：

$$\bar{m}_F'''=\bar{\omega}_FMW_{\mathrm{F}}\tag{8.5}$$

计算  $\bar{\omega}_F$  的时候，用平均的温度和浓度就好。

注意，由于我们在推导的过程中是在  $-\infty\rightarrow\delta/2$  这一区间上进行积分的，其中包含了一个假设就是认为  $\bar{m}_F'''$  等于 0，所以我们在计算平均温度时：

$$\bar{T}=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}(T_{\mathrm{b}}+T_{\mathrm{u}})+T_{\mathrm{b}}\right]\tag{8.6}$$

最后的结果是：

$$S_{\mathrm{L}}=\left[-2\alpha(\nu+1)\frac{\bar{m}_F'''}{\rho_{\mathrm{u}}}\right]^{1/2}\tag{8.7}$$

$$\delta=\left[\frac{-2\rho_{\mathrm{u}}\alpha}{(\nu+1)\bar{m}_F'''}\right]^{1/2}\tag{8.8}$$

或者也可以写作：

$$\delta=2\alpha/S_{\mathrm{L}}\tag{8.9}$$

## 8.4 详细分析

## 8.5 影响火焰速度和厚度的因素

- 过量空气系数：稍稍缺氧时 ( $\phi>1$ )，火焰传播速度最大，那个时候往往火焰厚度最薄；
- 燃料化学结构：
  - 烷烃最大火焰传播速度为（0.7 m/s），几乎与烷烃的碳数无关；
  - 非饱和碳氢化合物，碳原子少的火焰传播速度大；
  - 但是碳原子多到一定程度也就基本不下降了。
- 未燃气体温度：提高未燃气体温度可以大大促进化学反应速度，从而增大  $S_{\mathrm{L}}$  的值；
- 压力的影响：不是说  $n$  等于 2 的时候就没有影响了，实际上，这个时候成反比；

$$S_{\mathrm{L}}\propto\bar{T}^{0.375}T_{\mathrm{u}}T_{\mathrm{b}}^{-n/2}\exp(-E_A/2R_{\mathrm{u}}T_{\mathrm{b}})P^{(n-2)/2}$$

## 8.6 选定燃料的火焰传播速度计算式

Metghalhi-Kech 关系式：

$$S_{\mathrm{L}}=S_{\mathrm{L,ref}}\left(\frac{T_{\mathrm{u}}}{T_{\mathrm{u,ref}}}\right)^{\gamma}\left(\frac{P}{P_{\mathrm{ref}}}\right)^{\beta}(1-2.1Y_{\mathrm{dil}})\tag{8.10}$$

具体细节可以看 237 页。

## 8.7 熄火、可燃性、点火

### 8.7.1 冷壁熄火

点火和熄火准则：

- 仅当足够多的能量加入到可燃气体中，使和稳定传播的层流火焰一样厚的一层气体的**温度升高到绝热燃烧温度**，才能点燃。
- 板形区域内化学反应的放热速率必需近似平衡于由于热传导从这个区域散热的速率。

考虑一个间距为  $d$  的平行板，研究它的熄火问题。热量流失依靠导热：

$$\left|\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right|=\frac{T_{\mathrm{b}}-T_{\mathrm{w}}}{d/b}\tag{8.11}$$

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（ $\Phi < 1$ ），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（ $\Phi > 1$ ）。

### 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：

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

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

其中  $R_b = R_u/MW_b$ 。

**压力、温度和当量比的影响**

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

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

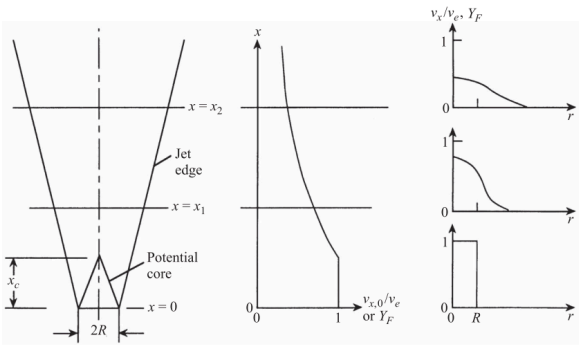
### 9.1 概述

### 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）喷出。

**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，

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

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

#### 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等于 1，施密特数（ $Sc \equiv \nu/\mathcal{D}$ ）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

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

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

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

那么对于氧化剂，有：

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

#### 9.2.4 边界条件

- 中心线的径向速度为 0；
- 中心线的轴向速度在水平方向上变化率为 0；
- 中心线的燃料质量分数在水平方向上变化率为 0；

$$\frac{\partial v_x}{\partial r}(0, x) = 0$$

$$\frac{\partial Y_F}{\partial r}(0, x) = 0$$

- 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；

$$\begin{aligned} v_x(r \leq R, 0) &= v_e, \\ v_x(r > R, 0) &= 0, \\ Y_F(r \leq R, 0) &= Y_{F,e} = 1, \\ Y_F(r > R, 0) &= 0. \end{aligned}$$

#### 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  $\xi$  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：

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

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

我们还可以把轴向的速度写成无量纲的形式：

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

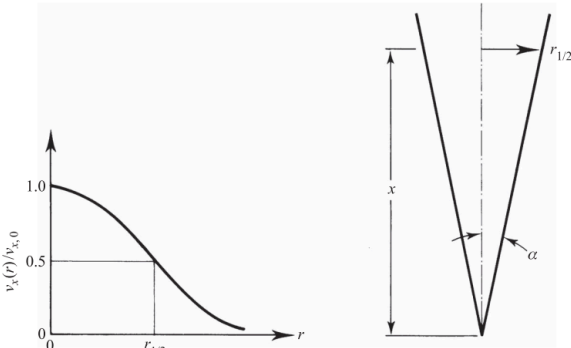
那么对于中心线的速度，代入  $\xi = 0$ ，可以得到：

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

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。



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

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

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：

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

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

上面这些式子的适用范围为：

$$x/R > 0.375 Re_j \quad (9.16)$$

- 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（ $\mu/\rho$  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：

$$\Phi(r = 0, x = L_f) = 1.0 \quad (9.17)$$

- 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：

$$L_f \approx \frac{3}{8\pi} \frac{Q_F}{\mathfrak{D} Y_{F,\text{stoic}}} \quad (9.18)$$

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（ $Le = \alpha/\mathfrak{D}$  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：
$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r \rho v_r)}{\partial r} + \frac{\partial (\rho v_x)}{\partial x} = 0. \quad (9.19)$$
- 轴向动量守恒：
$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_x v_r) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \mu \frac{\partial v_x}{\partial r} \right) = (\rho_\infty - \rho) g. \quad (9.20)$$

- 组分守恒：燃料一个、氧化剂一个，然后直接算出产物：
$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x Y_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r Y_i) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = 0, \quad (9.21)$$
$$Y_{Pr} = 1 - Y_F - Y_{Ox} \quad (9.22)$$
- 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。
$$\frac{\partial}{\partial x} \left( r \rho v_x \int c_p dT \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho v_r \int c_p dT \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho \mathfrak{D} \frac{\partial \int c_p dT}{\partial r} \right) = 0 \quad (9.23)$$

### 9.4.3 附加关系式

状态方程：

$$\rho = \frac{PMW_{\text{mix}}}{R_u T} \quad (9.24)$$

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

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  $f = f_{\text{stoic}}$  的位置，就能确定火焰面的位置。 $f_{\text{stoic}} = \frac{1}{\nu + 1}$ 。

- 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  $Sc = \mu/\rho \mathfrak{D}$  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。

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

这里的  $\xi = v_x^* = f = h^*$ ，雷诺数  $Re = \rho_e v_e R / \mu$ 。

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 圆口和槽型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：

$$L_{f,\text{thy}} = \frac{Q_F (T_\infty / T_F)}{4\pi \mathfrak{D}_\infty \ln(1 + 1/S)} \left( \frac{T_\infty}{T_f} \right)^{0.67} \quad (9.27)$$

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

其中  $S$  是化学当量氧化剂-燃料摩尔比； $\mathfrak{D}_\infty$  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：

$$L_{f,\text{thy}} = \frac{Q_F (T_\infty / T_F)}{16 \mathfrak{D}_\infty [\text{inverf}((1 + S)^{-0.5})]^2} \left( \frac{T_\infty}{T_f} \right)^{0.67} \quad (9.28)$$

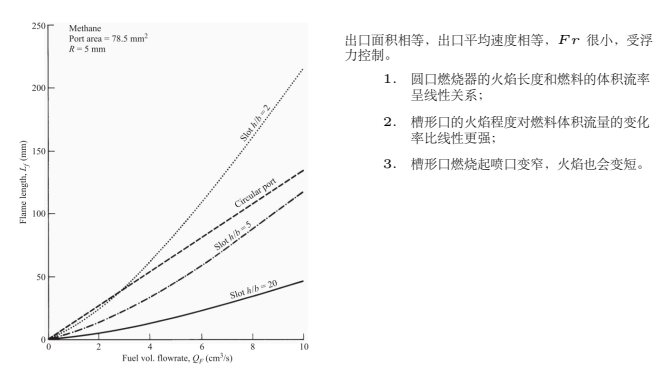
$$L_{f,\text{expt}} = 1045 \frac{Q_F (T_\infty / T_F)}{[\text{inverf}((1 + S)^{-0.5})]^2},$$

- 槽形口-浮力控制：浮力的作用通过平均浮力加速度来估计， $a \approx 0.6g(T_f/T_\infty - 1)$ ，在  $T_f = 1500\text{K}$  时，火焰长度和  $a$  的-1/3 次方成正比。
- 槽形口-过渡区控制；

流动为何种控制利用下面的标准来判断：

- $Fr_f \gg 1$ ：动量控制；
- $Fr_f \approx 1$ ：混合（过渡区）；
- $Fr_f \ll 1$ ：浮力控制。

### 9.5.2 流量和几何形状的影响



- 圆口燃烧器的火焰长度和燃料的体积流量呈线性关系；
- 槽形口的火焰程度对燃料体流量的变化率比线性更强；
- 槽形口燃烧起喷嘴变窄，火焰也会变短。

### 9.5.3 影响化学当量的因素

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

- 燃料类型： $S = (x + y/4)/(\chi_{\text{O}_2})$ 。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： $S = (1 - \psi_{\text{pri}})/(\psi_{\text{pri}} + (1/S_{\text{pure}}))$ 。 $\psi_{\text{pri}}$  是一次风量占所需空气的百分比，即一次风率； $S_{\text{pure}}$  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： $S = (x + y/4)/(\chi_{\text{O}_2}/(1 - \chi_{\text{dil}}))$



## 9.6 碳烟的形成和分解

1. 前体物的形成：多环芳烃（PAH）与乙炔反应长大；
2. 开始形成颗粒：形成临界尺寸（3000~10000 原子质量单位）的小颗粒；
3. 颗粒的长大和聚合；
4. 颗粒被氧化。
5. 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

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

#### 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。

1. 质量守恒；
2. 能量守恒；
3. 液-气两相界面能量平衡：

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

这里需要定义个斯波尔丁数（**传递数**） $B$  为：

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

#### 10.3.3 液滴寿命

$$\frac{dD^2}{dt} = -\frac{8k_g}{\rho_l c_{pg}} \ln(B_q + 1) \quad (10.1)$$

定义蒸发常数  $K$  为：

$$K = \frac{8k_g}{\rho_l c_{pg}} \ln(B_q + 1) \quad (10.2)$$

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：

$$t_d = D_0^2 / K \quad (10.3)$$

这里面需要用到的物性参数近似方法为：

$$c_{pg} = c_{pF}(\bar{T}) \quad (10.4)$$

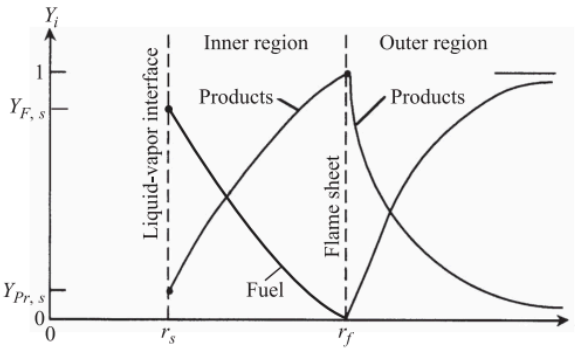
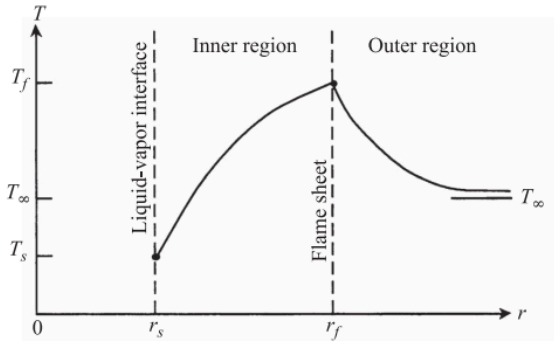
$$k_g = 0.4k_F(\bar{T}) + 0.6k_{\infty}(\bar{T}) \quad (10.5)$$

$$\bar{T} = (T_{\text{boil}} + T_{\infty})/2 \quad (10.6)$$

## 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， $Le = \alpha/\mathcal{D} = k_g/\rho_c p_g \mathcal{D}$  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  $\nu$  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：

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

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：

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

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

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

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

**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，如果我们将算出来的“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

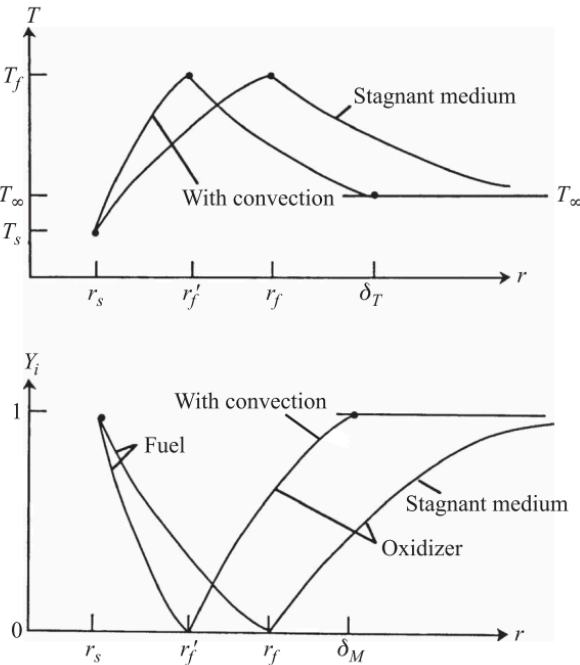
**薄膜理论**的本质是将无穷远处的传热、传质边界条件用所谓的薄膜半径的边界条件替代，且其值相同。利用努赛尔数  $Nu$  定义传热薄膜半径，舍伍德数  $Sh$  定义传质薄膜半径。

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

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

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

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



我们相当于借此修改了边界条件的定义：

$$Y_{Ox}(\delta_M) = 1 \quad (10.28)$$

$$T(\delta_T) = T_\infty \quad (10.29)$$

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：

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

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

#### 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.  $\ell_0$ ——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.  $\ell_\lambda$ ——泰勒微尺度：这一尺度与平均应变率有关，数量级在  $\ell_0$  和  $\ell_K$  之间。它是黏性耗散开始影响漩涡的长度尺度。
4.  $\ell_K$ ——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

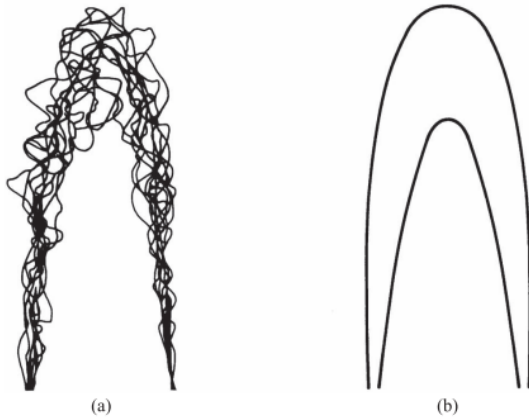
#### 12.3 湍流火焰传播速度定义

$$S_t = \frac{\dot{m}}{\bar{A}\rho_u} \quad (12.1)$$

其中  $\dot{m}$  是反应物的质量流量； $\rho_u$  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

- 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 (DamkGhler) 判据。
- 漩涡小火焰模式：  $\ell_0 > \delta_L > \ell_K$ 。

利用  $\ell_K/\delta_L$  和  $\ell_0/\delta_L$ ，湍流雷诺数  $Re_{t_0}$  和丹姆克尔数  $Da$ ，来进行分析。