1、2燃烧基本原理和建模

- 燃烧过程的最基本单元
 - (热) 化学反应
 - 化学反应热力学
 - 化学反应动力学
 - 化学反应速率
 - 单位时间内反应物浓度的减少
 - 单位时间内生成物浓度的增加
 - 反应物和生成物的量平衡
 - 反应物浓度的降低正比于生成物浓度的增加
 - 质量作用定律
 - 只适用于基元反应
 - 当温度不变时,基元反应的反应速率与各反应物的浓度的幂的乘积成正比

$\omega = k c_{A_1}^{\alpha_1} c_{A_2}^{\alpha_2} c_{A_3}^{\alpha_3} \cdots$

- k: 反应速率常数,与反应物的浓度无关,取决于反应的温度以及反应物的物理化学性质
- 反应级数
 - $n = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \cdots$
 - 实验测定
 - 一级反应
 - 半衰期
 - 把反应物的浓度降低到初始浓度一半所需经历的时间
 - 二级反应
- 反应速率理论-Arrhenius定律



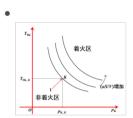
- 由反应特性决定,与反应温度和浓度无关
- :指数前因子,或频率因子; Ea: 活化能
- 参加反应的不是所有分子,而是其中的活化分子,其所具有的能量比系统平均能量Ea大的分子

• 燃料的着火理论

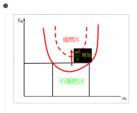
- 燃烧过程阶段划分
 - 着火阶段
 - 缓慢氧化——释放热量——提高可燃物温度和累积活化分子;并没有形成火焰
 - 燃烧阶段
 - 快速反应——发出强烈的光和热——形成火焰
- 热力自燃着火
 - 依靠可燃混合物自身的缓慢氧化反应
 - 逐渐积累热能提高可燃混合物的温度【可燃混合物应有一定的能量储存过程】
 - 【累积活化分子】——从不显著的反应自行加速到剧烈的反应——导致燃烧
- 强迫着火
 - 一外加热源向局部可燃混合物输送热量
 - 提高局部可燃物温度和增加活化分子数量
 - 导致局部可燃混合物发生着火而燃烧
 - 燃烧区域以一定速度向其它未可燃混合物扩展导致全部可燃混合物燃烧

• 爆燃

- 热力爆燃
 - 主要依靠热能的不断积累而自行升温
- 链爆燃
 - 主要依靠链分支而不断积累活化分子
 - 升温而使热力活化得到加强,增加活化分子数目
 - 分支链反应加强而使可燃混合物反应加速
- 热力着火
 - 谢苗诺夫的热力着火理论
 - 热力着火理论
 - 散热强度对着火的影响
 - 散热强度较大时
 - 燃料长期安全存储区
 - 散热强度较小时
 - 临界状态
 - 着火温度
 - T_B
 - 自燃温度
 - T_{OK}
 - 壁温对着火的影响
 - 压力对着火的影响
 - 爆燃临界条件的定量关系
 - 着火临界条件下温度与压力关系

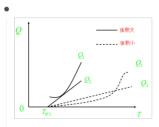


• 爆燃临界条件反应压力的影响

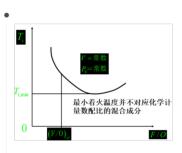


- 在一定温度和压力下,存在着火上下限,可燃物的浓度过浓或者过稀都不会发生爆燃。高于上限或者低于下限的都不能引起爆燃,这个界限就称为爆燃浓度限。
- 当温度或者压力降低到某一数值后,着火界限消失,混合气的任何组成都无法着火---最小的极限着火压力或 温度
- 低压下不宜采用小直径燃烧室
- 当温度或者压力高于某一数值后,着火界限变化不大
- 各种参数对着火温度的影响
 - 着火温度不是参加反应的反应物的物性参数,只对一个完整的有严格定义的系统才有确定的值
 - 装置的形状和材料
 - 混合物的初始温度
 - 反应物的成分
 - 混合物中起控制作用的反应物化学反应的活化能

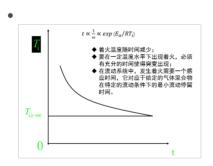
- 时间
- 压力
- 流体元的速度
- 流动中湍流的尺寸和强度
- 体积



- 减少容器的体积会使一个能着火的系统变得不能着火;容器尺寸变小时,热量损失相对于热量生成是增加的。
- 控制壁面温度总是等于容器中的气体温度,就可以模拟无限大的系统。
- 反应物成分



- 因为Q1是反应速率的函数,因此反应物成分对着火温度有影响
- 停留时间



• 链反应与链爆燃 ps:化学反应在低温条件下会自动加速从而着火燃烧

- 链反应
 - 反应本身能创造活化分子,所创造的活化分子本身数目大大超过了由麦克斯韦-泊尔茨曼定律所决定的活化分子数目
 - 由于单元反应所产生的活化分子过程即为链的传递过程,链反应是具有活化分子再生功能的反应
- 链的种类
 - 能量链
 - 物质链
 - 混合链
- 链反应过程
 - 链的激发形成过程
 - 反应物由于热力活化或其他作用而形成初始活化分子的过程
 - 链的传递过程
 - 活化分子与反应物相互化合产生反应产物的同时,又再生新的活化分子
 - 链的断裂过程
 - 活化分子与器壁或与惰性分子相碰撞后而失去能量从而消失的过程
- 不分支的链反应
 - 氯与氢的结合

```
链的激发: Cl_2 \rightarrow 2Cl - 1

链的传递: \begin{cases} Cl + H_2 \rightarrow HCl + H - 2 \\ Cl_2 + H \rightarrow HCl + Cl - 3 \end{cases}

链的终止: \begin{cases} Cl + Cl \rightarrow Cl_2 - 4 \\ H + H \rightarrow H_2 - 5 \end{cases}
```

```
Ob 3 CI+H2 TH+CI TO CI+H2 TH
```

• 一个活化分子在链传递过程中仍形成一个活化分子

• 分支链反应

氢与氧的结合

```
链的酸炭: H_z \rightarrow 2H - 1 

链的传递: \begin{cases} H + O_z \rightarrow OH + O - 71.2kJ/mol & ,75.4KJ/mol & 2 \\ H_z + O \rightarrow OH + H + 2.1kJ/mol & ,25.1KJ/mol & 3 \\ H_z + OH \rightarrow H_zO + H + 50.2kJ/mol & ,42KJ/mol & 4 \\ H + OH \rightarrow H_zO & 5 \\ H + H \rightarrow H_z & 6 \\ O + O \rightarrow O_z & 7 \end{cases}
```

- 化学反应过程中生成的高反应性的中间产物—自由基,针对这种自由基,可以采用稳态近似方式处理
- 自由基的浓度在一个迅速的初始增长后,其消耗与形成的速度就很快趋近,即其生成和消耗速率是相等的

• 活化分子的产生速率超过活化分子的销毁速率,则反应速率会很快增加而引起爆炸

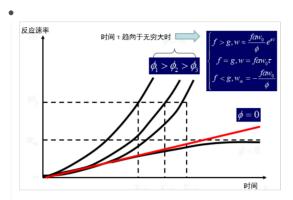


在一定温度工况下,反应速率在达到可能的最大值之前,反应速率的增加是与氯原子及氢原子的浓度在反应初期的增加有关;达到最大值以后,由于反应物质浓度降低,使得链反应速率减慢

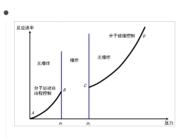
链爆燃

- 分支链反应
 - 分支链反应由于链的分支使得活化分子的增加数目不仅能抵偿链的断裂,同时又能抵偿反应物浓度的减少,活化分子数目将不断增加,使得反应自动加速而引起着火爆炸——链爆燃
- 链反应的反应速度
 - 简单反应的反应速率随着反应物浓度的不断消耗而逐渐减小
 - 基于活化分子是中间产物的理念,链反应随着生成物的增加而自行加速,可以看做广义的内在催化反应,也可称为自动 催化反应
- 链爆燃条件
 - 活化中心浓度的增大
 - 分子热运动
 - 链的激发形成
 - 链反应分支
 - 链的传递
 - 活化中心浓度的减少
 - 链中断反应

- 链反应速率的简单表达
 - W0: 原始活化中心生成速度
 - f: 分支反应速率常数
 - 链分支速率常数由于反应活化能较大,受温度影响非常显著
 - g: 链中断速率常数
 - 链中断速率常数与压力关系密切
 - f-g: 链分支的实际速率常数
- 不同温度下的链反应速度



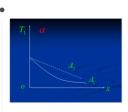
- 链着火条件
 - f=g 代表由稳态反应向自行加速的非稳态链爆燃过渡的临界条件
- 爆燃界限
 - 对应的混合气温度和压力
- 不分支链反应永远不会爆炸
- 分支链反应速率与压力的关系



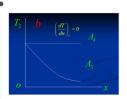
• 压力过大时,碰撞频繁,能量会耗散在活性较小的分子上

• 强迫着火

- 为了加速和稳定着火,由外界对局部可燃混合物进行加热并使之着火,之后火焰传播到整个可燃混合物中
- 主要区别
 - 局部先进行高速的化学反应
 - 局部的热力着火,与点火源的特性有关
 - 局部着火源的火焰向其他可燃物扩散
 - 与火焰传播的特性有关
- 燃料强迫着火过程



• 实线: 惰性气体 虚线: 可燃气体



- 温度T2一般称为临界点燃温度
- 实现强迫着火的临界条件: 在炽热体附件可燃物的温度梯度等于零

 $T_3 = \underbrace{\begin{pmatrix} A_6 \\ \left(\frac{dT}{dn}\right)_i > 0 \end{pmatrix}}_{A_5}$

• 燃料强迫着火特点

- 临界点燃温度T2通常比热力着火理论所求出的临界着火温度高几百度
 - 临界着火温度→炽热体温度
- 炽热体温度达到热力着火临界温度时,炽热体附近的可燃物会着火,但这局部火焰不能传播到整个可燃物内
 - 远离炽热体后温度即迅速下降,没有满足温度梯度=0
 - 反应导致壁面附近可燃物浓度降低到很小的数值,以致火焰不能再往外传播
- 点燃温度和热力着火温度一样不是一个物理常数
 - e.g点燃温度和炽热球体直径的关系

点機温度 1473 1373 1273 1173 1073

• 强迫着火的热理论

•

$N_u = \phi \frac{u_H d}{a} = \phi S$

- 当Nu达到符合上述要求时,可燃物点燃才能成功,火焰才能不断传播
- 稳定准则

•



• 努塞尔数



• 热扩散率



• 火焰正常法线传播速度

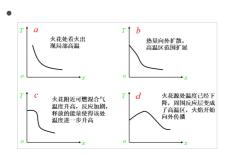


• 炽热体尺寸



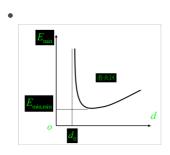
- 强迫着火的典型方法
 - 热球点火
 - 电火花点火
 - 两个阶段
 - 电火花使局部混气着火,形成初始火焰核心
 - 初始火焰核心成长起来并形成稳定的火焰传播
 - 关键
 - 电火花性质

- 混合气状况
- 电火花点燃的机理
 - 着火的热理论
 - 着火的电理论
 - 可燃气的着火是由于靠近火花部分的气体被电离而形成活化中心,提供了产生链锁反应的条件,链锁反应的结果 促使可燃混合气着火燃烧
 - 实验表明,这两种机理同时存在,一般来说,在压力很低时电离的作用是主要的,但当压力提高时,尤其是高于 0.01MPa后,则主要是热的作用
- 电火花通过可燃混合气后混合气温度随时间的变化特征

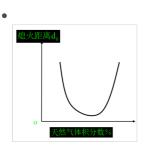


• 数学模型

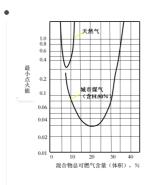
- 当火花间歇内混气比、混气压力、初温、流动状态、混气性质一定时,火花提供的能量必须有一最小极值,放电能量大于该极值,则火焰初始中心能可靠形成
- 最小点火能量与熄火距离的关系



• 熄火距离随天然气/空气混合气组成的变化



• 不同混合物对点火能的影响规律



- 天然气
 - CH4
- 煤气 ps:浓度范围广
 - CO

- 活泼
- 用热金属块点火
- 用辐射能点火
- 电热丝点火
- 热气流点火

3、火焰传播与稳定理论

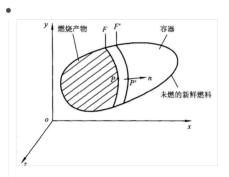
• 火焰传播的基本方式

产物排出方向 火焰 火焰传播方向 管子 燃烧产物 未燃的燃料

- 不稳定的火焰传播
 - 振荡传播
- 稳定的火焰传播
 - 正常火焰传播
 - 小于30m/s
 - 燃烧产物以自由膨胀的方式向管外逸出,管内压力可认为是常数。由于火焰传播速度不大,火焰传播完全依靠气体分子热运动的导热方式将热量从高温的燃烧区(即火焰前沿)传给与火焰临近的低温未燃气体燃料,使未燃气体燃料着火燃烧。燃烧的火焰一层层地传播
 - 爆燃
 - 其火焰的传播速度超过了声速,一般可达1000~4000m/s,爆燃主要是由于气体燃料受冲击波的<u>绝热压缩</u>而引起的

• 可燃气体的火焰正常传播

• 数学表面的传播



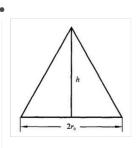
- 参照物
 - 未燃混合气
- 法线方向上的速度





• 本生灯

• 火焰呈锥形:法向速度与气流一致





- 本生灯测量的局限性
 - 火焰前沿各处的速度并不一致。
 - 火焰前沿锥体离喷嘴出口有一段距离,并且宽度略大,火焰速度与喷嘴直径有关,直径越小影响越大。
 - 可燃气体混合物中的含氧量影响火焰锥体的形状。

• 火焰正常传播的理论

• 用于简化近似分析的热理论

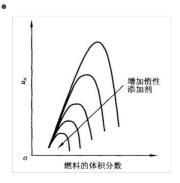
- 一元导热微分方程
- 介质的连续性方程
- 火焰中反应区在空间的运动
 - 反应区放热
 - 向新鲜混气的热传导
- 反应区的温度分布

T, K T_{s} T_{s}

- 泽利多维奇等的分区近似解法
- 火焰传播的精确解法
- 坦福特 (Tanford) 等的扩散理论

• 火焰正常传播速度

- 影响火焰正常传播速度的主要因素
 - 过量空气系数的影响
 - 燃料化学结构的影响
 - 混合可燃物初始温度T0的影响
 - 火焰温度的影响
 - 热扩散率和比压定热容的影响
 - 惰性物质含量的影响



• 添加剂的影响

- 提高着火温度及缓和过早着火和爆震的趋势
- 不是任何添加剂都能提高火焰传播速度,要看是否能激发更多活性离子
- 压力的影响
- 火焰传播界限
- 火焰正常传播速度的测量
 - 本生灯法
 - 圆柱管法
 - 定容球法
 - 肥皂泡法
 - 粒子示踪法
 - 平面火焰燃烧器法

• 可燃气体层流动力燃烧和扩散燃烧

- 动力燃烧火焰
- 扩散燃烧火焰
 - 火焰的形状和表面积大小不再取决于火焰传播的速度,而是取决于气体燃料和空气之间的混合速度。
 - 在层流下,依靠分子热运动的分子扩散进行混合
 - 在湍流下,依靠微团扰动的湍流扩散
 - 部分掺空气的可燃气体的扩散燃烧
 - 一次风
 - 预先和气体燃料相混合好的那部分空气
 - 二次风
 - 由外界扩散入的那部分空气

•

 $egin{align*} E_{n}^{\lambda} = \frac{WR_{c}^{2}}{D} = \frac{q_{r}}{D} \ & =$

• 火焰稳定的基本原理和方法

- 火焰稳定的特征
 - 火焰根部形状
 - 火焰前沿位置
- 火焰稳定的基本方法
 - 小型点火火焰
 - ・ 钝体
 - 用反吹射流
 - 旋转射流
 - 外围区域
 - 旋涡核心区
 - 火焰稳定的其他方法
 - 利用燃烧室器凹槽稳定火焰
 - 利用带孔圆筒稳定火焰
 - 利用流线型物体稳定火焰

4、液体燃料的燃烧

• 液体燃料的特性

- 液体燃料的优点
 - 热值较高
 - 灰分很少
 - 储运方便
 - 使用方便,具有流动性,调节方便
- 石油
 - 元素组成
 - 主要元素
 - 碳氢氧氮硫
 - 微量元素
 - 金属元素
 - 其他非金属元素
 - 石油的组成化合物
 - 碳氢化合物 (烃类)
 - 胶状物质
 - 高分子有机化合物
 - 中性胶质
 - 沥青质
- 燃油种类及石油炼制的方法
 - 基本方法
 - 直接蒸馏法
 - 裂解法
 - 热裂化
 - 催化裂化
 - 产物
 - 汽油
 - 40-180 (沸点)
 - 煤油
 - 150-300
 - 柴油
 - 200-350
 - 重馏分油
 - 重油
- 燃料油品物理和化学性能
 - 闪点
 - 温度
 - 61℃以下_易燃品
 - 燃点
 - 残渣率
- 浆体燃料的主要技术特性

• 液体燃料的燃烧过程概述

- 液体燃料过程基本组成
 - (液体燃料雾化_可控)
 - 燃料液滴的汽化或蒸发
 - 轻质液体
 - 纯物理过程

- 重质液体
 - 化学热裂解
- 燃料与空气的混合
- 燃料液滴燃烧
- 液体燃料的燃烧特点

• 液体燃料的雾化理论及技术

- 液滴的分裂过程
 - 空气阻力(主)
 - 维泊数

.

 $W_o = \frac{\text{作用于液滴表面的外力}}{\text{液滴内力}} \approx \frac{\rho_{\text{g}} \Delta u^2}{\sigma/d_{\text{l}}}$

- 雾化方式和喷嘴
 - 雾化方式
 - 压力式
 - 旋转式
 - 气动式
 - 雾化介质:空气或蒸汽
 - 性能
 - 雾化角
 - 条件雾化角

.

- 雾化角过大,油滴将会穿出湍流最强的空气区域而造成混合不良,增加燃烧不完全损失,降低燃烧效率,还会因燃油喷射到炉墙或燃烧室壁上造成结焦或积灰现象
- 雾化角过小,使燃油液滴不能有效地分布到整个燃烧 室空间,造成与空气的不良混合,致使局部过剩空气 系数过大,燃烧温度下降,着火困难和燃烧不良
- 一般雾化角约在60°~120°范围内
- 在高喷射速度范围内,对于一定的喷口直径,当喷射 速度增加时,雾化角几乎不变
- 雾化液滴细度
 - 索太尔平均直径SMD
 - 质量中间直径MMD
- 雾化均匀度
- 喷雾射程
- 流量密度分布

• 液滴的蒸发

- 液滴蒸发时的斯蒂芬流
- 相对静止环境中液滴的蒸发
- 强迫气流中液滴蒸发的折算膜理论
- 液滴群的蒸发

• 燃料液滴的扩散燃烧

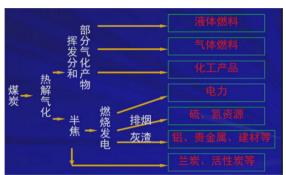
- 主要影响因素
 - 液滴尺寸
 - 燃料成分
 - 周围气体成分
 - 温度
 - 压力

- 液滴和环境气体间的相对速度
- 喷雾燃烧的理论模型
 - 配风
- 工业喷雾燃烧的技术基础

5、煤的热解及其反应动力学模型

• 煤炭资源化利用发电路线图

•



• 煤的特性及组成

- 植物的残体
- 高压、较高温度的缺氧
- 长期分解和化合
- 泥炭化阶段、煤化阶段、变质阶段

• 煤的工业分析

- 四个分析项目
 - 水分
 - 灰分
 - 挥发分
 - 在特定条件下受热分解的产物
 - 固定碳
 - 热分解产物
- ps: 生物质燃料含氧量明显地多于煤炭,因此使得生物质燃料热值较低。

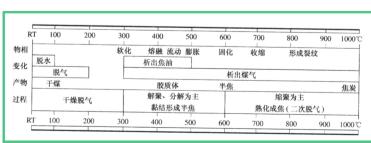
性质

- 煤的粘结性 ps:半焦
 - 粘结指数
- 热塑性
 - 胶质体
- 煤的结焦性
- 煤灰熔融性
 - 熔化温度范围
- 煤的孔结构
 - 孔分类
- 煤最高内在水分
- 煤化学
- 煤焦油

• 煤的热解

• 煤干馏的主要阶段

•



- 影响煤热解的因素分析
 - 煤种
 - 开始热解温度
 - 热解产物
 - 热解反应活性和粘结性
 - 结焦性
 - 加热终温
 - 升温速率
 - 热解压力
 - 热解气氛
 - 颗粒粒径
 - 传热传质
- 煤的热解的试验研究方法
- 煤的热解反应动力学模型

• 单方程模型 考虑总体的热解产物的析出过程

• 一级分解反应

• 双方程模型 考虑总体的热解产物的析出过程

• 两个平行的一级反应控制

• 多方程模型 考虑总体的热解产物的析出过程

- 热解产物的组分模型
- 机理性模型
 - 塑性中间体模型
 - 官能团模型
- 考虑二次反应的竞争反应模型
- 考虑非动力学控制因素的热解模型
- 综合考虑传热、扩散传质、热解动力学、二次裂解反应的热解模型

6、焦炭的燃烧理论

• 焦炭

.

热解脱除排	军发份后剩下来的是由	很多晶粒组成的焦
燃料种类	焦炭占可燃成份的重量%	焦炭占煤发热值的%
无烟煤	96.5	95
	57~58	59.5~83.5
褐 煤	55	66
泥煤	30	40.5
木柴	15	20

• 非均相反应

● 借用催化剂

• 反应活性

- 煤炭与CO2、O2、水蒸气、H2相互作用的反应能力
- 反应活性的测定
- 煤种和反应活性的关系
 - 年轻煤(褐煤)
 - 水分、挥发性含量高
 - 年老煤 (无烟煤)

• 焦炭的燃烧反应

•

- ① 反应气体从气相扩散到固体碳表面(外扩散);
- ② 反应气体再通过颗粒的孔道进入小孔的内表面(内扩散);
- ③ 反应气体分子吸附在固体表面上,形成中间络合物;
- ④ 吸附的中间络合物之间,或吸附的中间络合物和气相分子之间进行反应,这称为表面反应;
- ⑤ 吸附态的产物从固体表面脱附;
- ⑥ 产物分子通过固体的内部孔道扩散出来(内扩散);
- ⑦ 产物分子从颗粒表面扩散到气相中(外扩散)。
- 控制反应的步骤
 - 外扩散
 - 内扩散
 - 表面反应
- 温度对反应速率的影响
 - 低温区-动力区
 - 表面反应
 - 中温区
 - 表面反应
 - 内扩散
 - 高温区
 - 外扩散
- 焦炭燃烧过程中的吸附
 - 分类
 - 物理吸附
 - 分子间吸附,没有选择性
 - 化学吸附 ps:材料再生能耗大,吸附都是放热反应,再生吸热
 - 键位间吸附, 具有选择性
- 外扩散为控制步骤的反应特点 ps:达姆可勒征数——极限反应速率/极限传质速率 强化燃烧——气速
 - 湍流扩散
 - 分子运动

- 滞留边界层的传质
 - 慢
- 内扩散为控制步骤的反应特点 ps:西勒模数

• 碳的燃烧化学反应

- 碳和氧气的反应
- 二氧化碳还原反应
- 水蒸气分解反应
- 甲烷生成反应
- 碳球的燃烧速度
- 考虑二次反应的碳球速度
- 各种因素对焦炭燃烧的影响
 - 煤中挥发分析出对燃烧的影响
 - 灰的存在对煤的燃烧的影响
 - 热效应
 - 辐射特性
 - 颗粒尺寸
 - 催化效应
 - 障碍效应