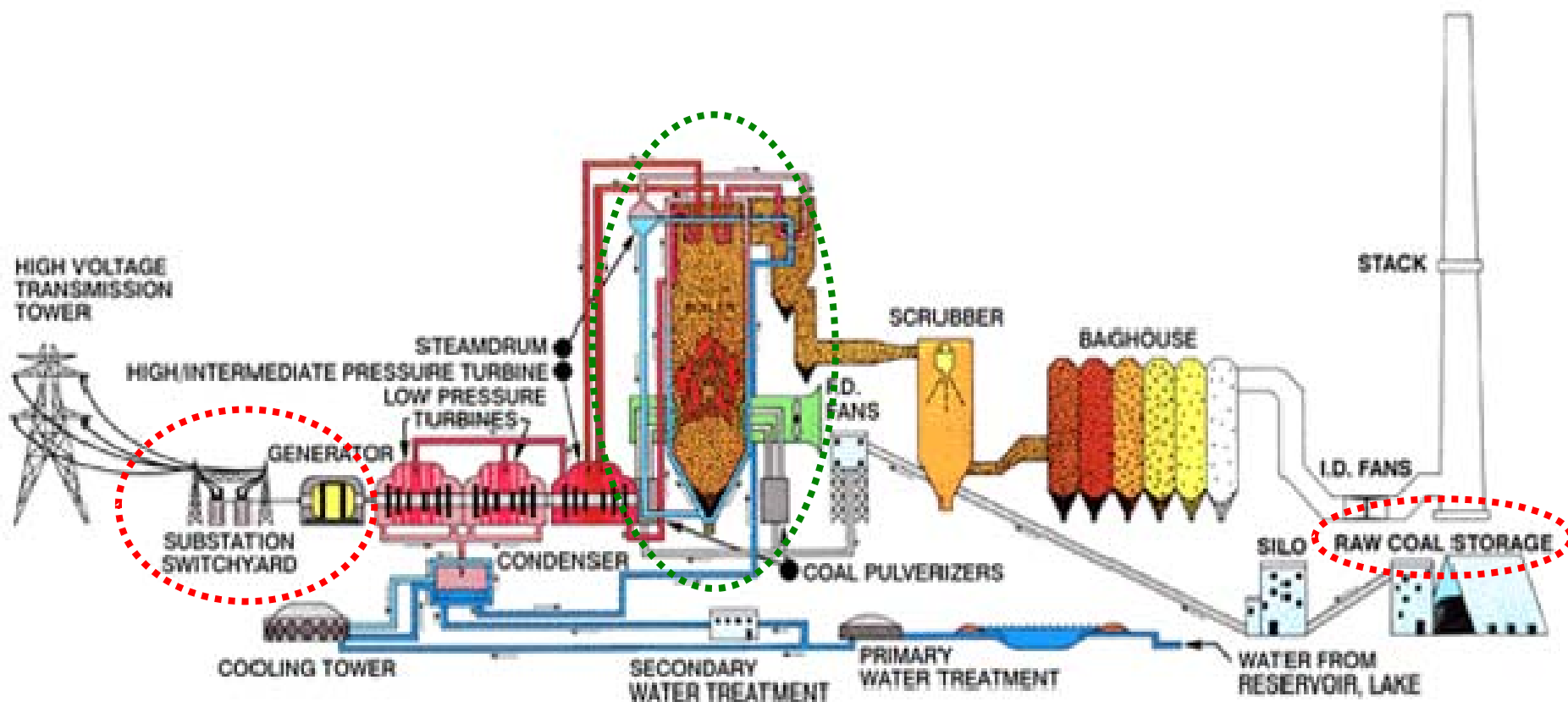


第一章 绪论

(一) 化学键与能量变化

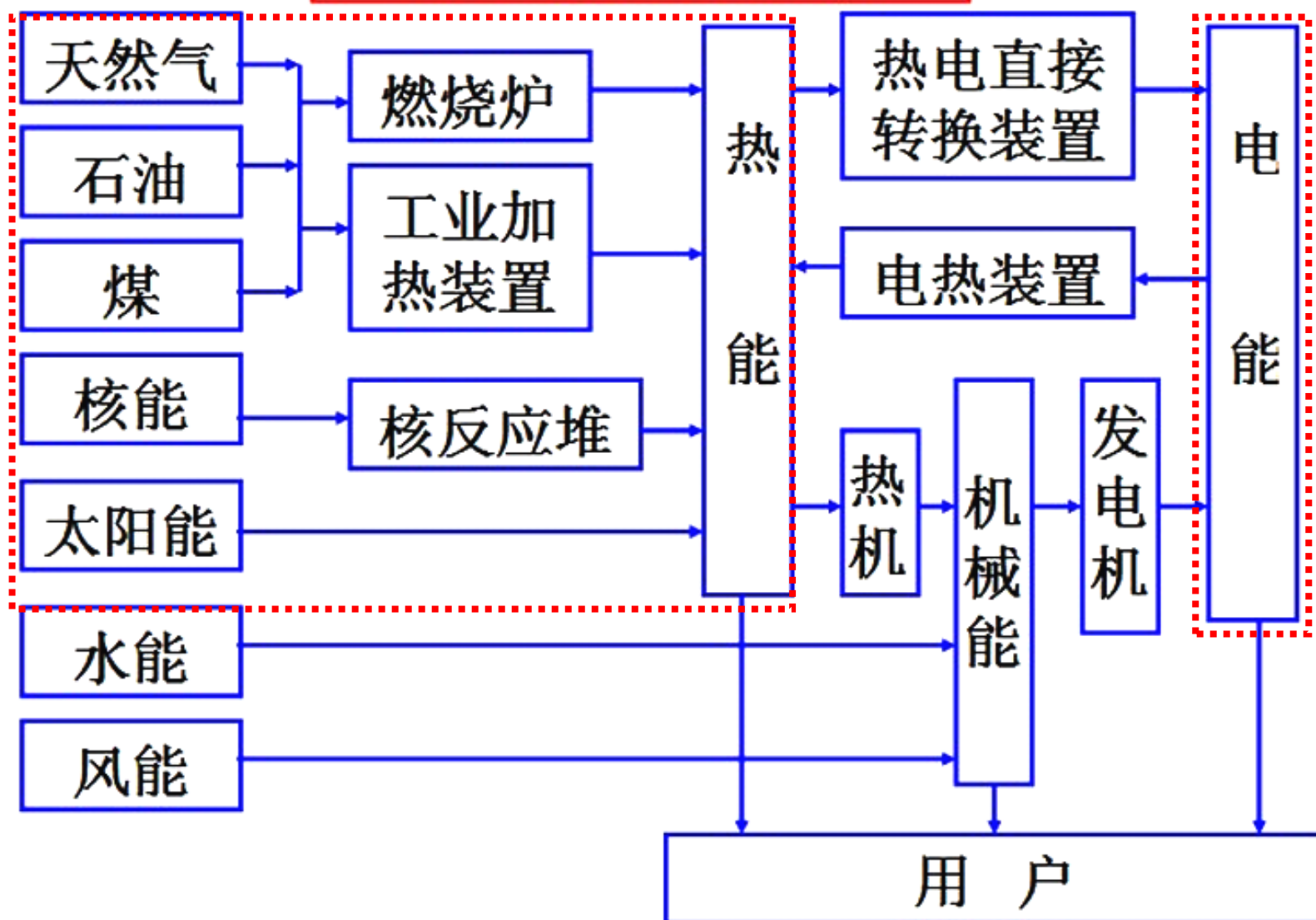
能源转换成有效能量，主要包括**燃料**、**热能**和**电力**三种方式。



不同形式的能量之间的转化

	热能	化学能	电能	光能	动能	势能
热能		吸放热反应	热过程	白炽灯	内燃机	
化学能	燃烧		电池	萤火虫	肌肉	
电能	电阻	电解		电致发光	电发动机	抽水蓄能
光能	太阳能集热器	光合作用	光伏		太阳帆	
动能	摩擦	辐射反应	发电机	加速电子		目标上升
核能	核裂变(聚变)	电离	电池	核武器	放射衰变	
势能					水轮机	

能量转换及利用图



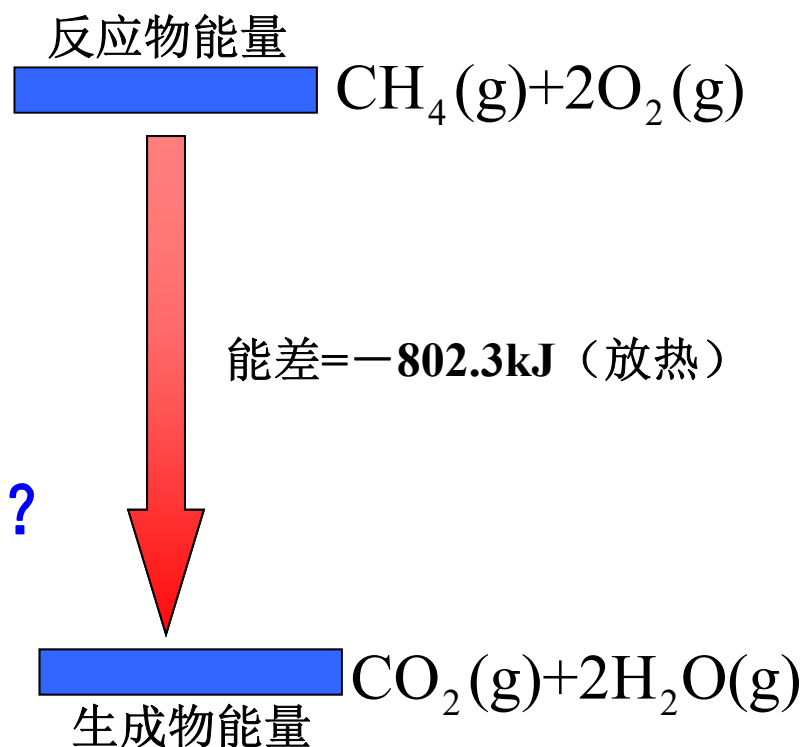
化学反应的特征：通过**化学反应**可以**获得新物质**，也可以**获得能源**（化学反应中伴随着能量变化）。

化学反应的过程可以看成能量的“贮存”或“释放”的过程

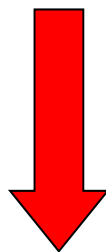
煤、石油、天然气等常规能源一般是通过燃烧将化学能转变为热能。



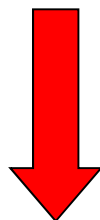
如何表示化学反应中的能量变化呢？



化学反应的本质是什么？



化学键的断裂和形成



旧键断裂需要 吸收 能量，

新键形成会 放出 能量。

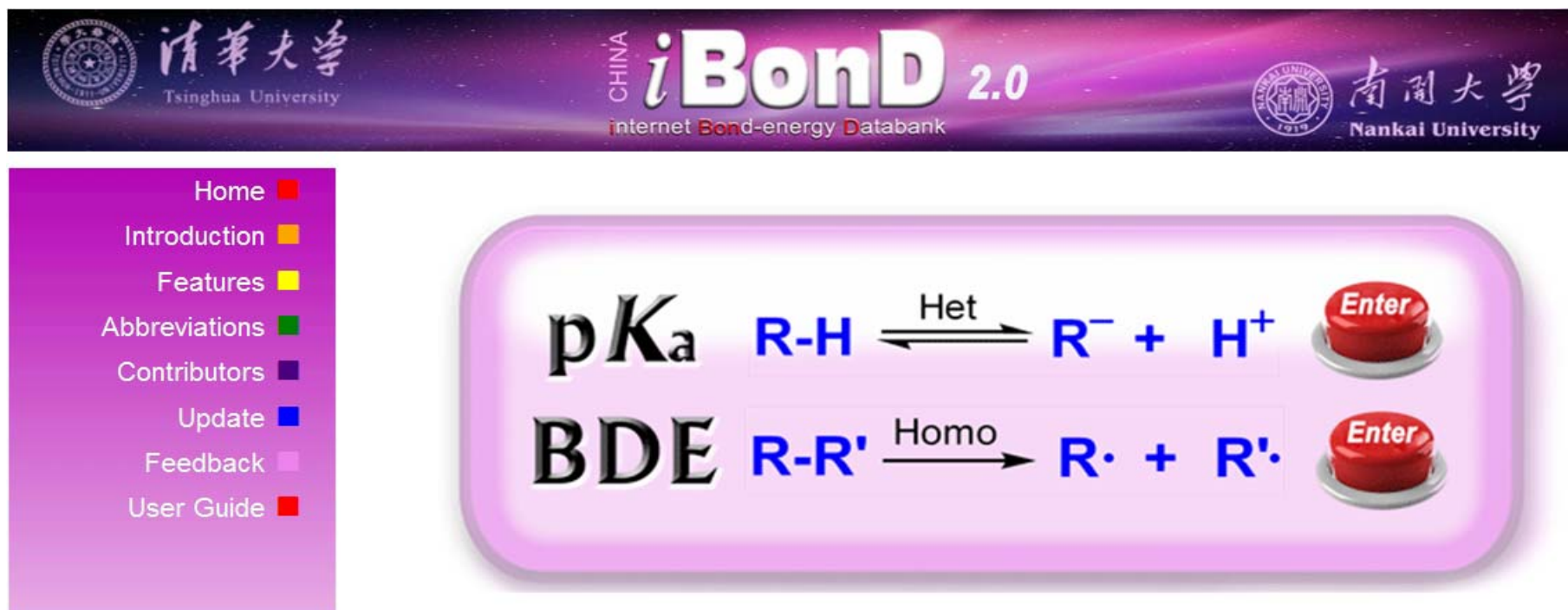
键能：是表征化学键强度的物理量，可以用键断裂时所需的能量大小衡量。



一些常见的化学键能 (kJ/mol)

键	键能	键	键能
H—H	436	C—H	413
Cl—Cl	247	O—H	465
Br—Br	193	N—H	391
I—I	151	H—Cl	431
C—C	346	H—I	299
C—O	336	C=O	803
C=C	598	O=O	498
C≡C	813	N≡N	946

化学反应的本质是反应物中特定化学键的断裂和生成。
因此，表征化学键强度的物理量——键能既是理解和调控化学反应最基本的定量判据，也是物理、生物、能源、材料、医药等相关领域不可或缺的重要参数。免费开放的网络版键能数据库-**i BonD** (<http://ibond.nankai.edu.cn> 或 <http://ibond.chem.tsinghua.edu.cn>)



The image shows the banner and navigation menu for the iBonD 2.0 database. The banner features the logos of Tsinghua University and Nankai University, along with the text "CHINA iBonD 2.0 Internet Bond-energy Databank". The navigation menu on the left includes links for Home, Introduction, Features, Abbreviations, Contributors, Update, Feedback, and User Guide, each with a corresponding colored square. The main content area displays two chemical reaction schemes: one for pK_a (R-H ⇌ R⁻ + H⁺) and one for BDE (R-R' → R· + R'·), both with "Enter" buttons.

Home ■
Introduction ■
Features ■
Abbreviations ■
Contributors ■
Update ■
Feedback ■
User Guide ■

pK_a $R-H \xrightleftharpoons{\text{Het}} R^- + H^+$ Enter
BDE $R-R' \xrightarrow{\text{Homo}} R\cdot + R'\cdot$ Enter

$\Delta H = \text{反应物键能} - \text{生成物键能}$

化学反应	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2\uparrow + 1/2 \text{O}_2\uparrow$
断裂旧化学键 吸收的能量	$436\text{kJ} + 249\text{kJ} = 685\text{kJ}$	930kJ
形成新化学键 释放的能量	930kJ	$436\text{kJ} + 249\text{kJ} = 685\text{kJ}$
结论	$685\text{kJ} < 930\text{kJ}$ 此反应释放能量	$930\text{kJ} > 685\text{kJ}$ 此反应吸收能量

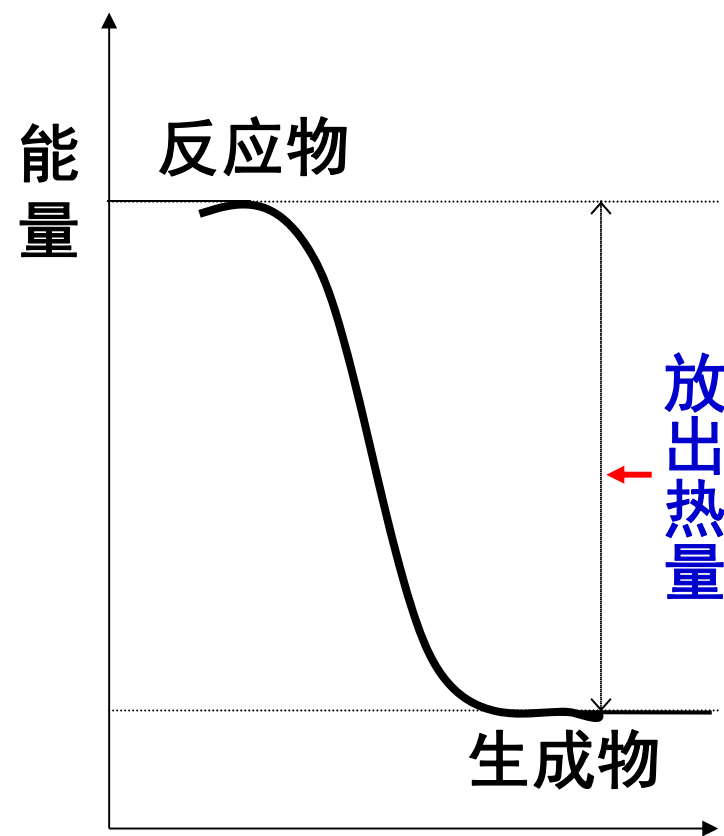
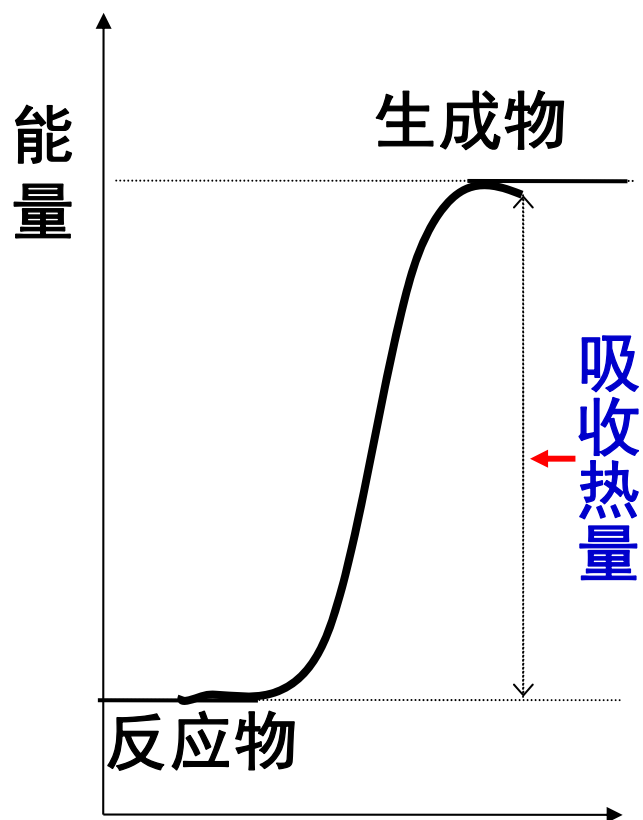
反应热与焓变

化学反应过程中，当反应物和生成物具有相同温度时，所吸收或放出的热量称为化学反应的反应热。

在恒温、恒压的条件下，化学反应过程中吸收或释放的热量称为反应的焓变。

符号： ΔH ， 单位： kJ/mol 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

反应过程中能量变化曲线图



- (1) 若 $E_{\text{反}} < E_{\text{生}}$, 吸收能量 吸热反应
- (2) 若 $E_{\text{反}} > E_{\text{生}}$, 放出能量 放热反应

反应热: $\Delta H = E_{\text{生}} - E_{\text{反}}$

吸热反应: $\Delta H > 0$ 或者值为 “+”

放热反应: $\Delta H < 0$ 或者值为 “-”

化学反应 {

- 吸热反应: 化学反应中 吸收 热量的反应
- 放热反应: 化学反应中 放出 热量的反应

常见的放热反应和吸热反应

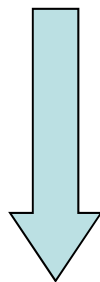
放热反应

{ 燃料的燃烧
中和反应
金属与酸
大多数化合反应

吸热反应

{ $\text{C} + \text{CO}_2$, $\text{H}_2 + \text{CuO}$
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$
 CaCO_3 高温分解
大多数分解反应

一个化学反应是放热还是吸热取决于



取决于所有断键吸收的总能量与所有形成新键放出的总能量的相对大小

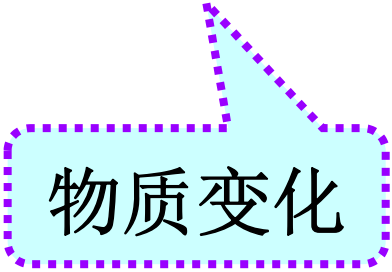
$$\Delta H = E(\text{生成物}) - E(\text{反应物})$$

$$\Delta H = \text{反应物键能} - \text{生成物键能}$$

热化学方程式

能表示参加反应物质的量和反应热的关系的化学方程式





物质变化



能量变化

（二）燃料与燃烧

燃料：凡是在**燃烧时**（剧烈地氧化）能够**放出大量的热**，并且**热量能有效地被利用在工业或其他方面**的物质称为**燃料**。

所谓**有效地被利用**是指利用这些热源在**技术上是可能的、在经济上是合理的**。

对燃料的要求

- (1) 在当今技术条件下，单位质量（体积）燃料燃烧所放出的热可以**有效地利用**。
- (2) **燃烧生成物是气体状态**，燃烧后的热量绝大部分含在气体生成物中，而且可以在放热地点以外利用生成物中所含的热量。
- (3) 燃烧产物的性质**对熔炼（加热）设备不起破坏作用**，无毒、无腐蚀作用。
- (4) 燃烧过程**易于控制**。
- (5) 有**足够多的蕴藏量**，便于开采。

燃料的种类

按物态可分为**固体燃料**、**液体燃料**和**气体燃料**三类

按来源可分为天然产品和加工产品两种。

工业用燃料一般分类

燃料的物态	燃料来源	
	天然产品	加工产品
固体燃料	木柴、煤、油页岩等	木炭、焦炭、粉煤
液体燃料	石油	焦油、重油、煤油、汽油
气体燃料	天然气	高炉煤气、焦炉煤气、发生炉煤气等

燃料的化学组成

(1) 气体燃料的化学组成

气体燃料是由简单气体化合物与气体单质所组成的机械混合物。其中 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_mH_n 、 H_2S 等是可燃性气体成分，能燃烧放出热量。 CO_2 、 N_2 、 SO_2 、 H_2O 、 O_2 等则是不燃成分，不能燃烧放热，故其含量均不宜过多，以免降低燃料的发热能力。

C_mH_n 总称为重碳氢化合物，包括 C_3H_6 、 C_2H_6 、 C_2H_2 等，每单位体积重碳氢化合物燃烧，约放出71176kJ热量。

气体燃料中的氧，在高温预热的情况下，能与可燃成分作用，从而降低气体燃料燃烧时的放热量。若氧的含量超过一定数量，则有爆炸危险。因此，氧的含量应受到限制，一般应小于0.2%。

(2) 气体燃料成分的表示方法

气体燃料成分的表示方法有两种：即湿成分和干成分。

湿成分（包括水分在内）：

$$\text{CO}_{\text{湿}} + \text{H}_{2\text{湿}} + \text{CH}_{4\text{湿}} + \text{N}_{2\text{湿}} + \dots + \text{H}_2\text{O}_{\text{湿}} = 100\%$$

$\text{CO}_{\text{湿}}$ 、 $\text{H}_{2\text{湿}}$ ……等符号分别代表湿气体燃料中各成分的体积百分含量

干成分（不包括水分在内）：

$$\text{CO}_{\text{干}} + \text{H}_{2\text{干}} + \text{CH}_{4\text{干}} + \text{N}_{2\text{干}} + \dots = 100\%$$

$\text{CO}_{\text{干}}$ 、 $\text{H}_{2\text{干}}$ ……等符号分别代表干燥气体燃料中各成分的体积百分含量

当气体燃料的温度变化时，饱和水蒸气含量发生变化，因而整个燃料的湿成分亦将发生变化。因此，**气体燃料的湿成分只能代表某一固定温度下的气体燃料的成分**。故气体燃料的湿成分不具有代表性，在**一般的情况下气体燃料的化学组成用干成分表示**，而气体燃料在使用时所具有的实际成分为湿成分，所以湿成分是气体燃料的供用成分，在进行**燃烧计算时必须以湿成分为依据**。

湿成分与干成分之间可以相互换算，换算的原则遵循**质量守恒**。

液体和固体燃料的化学组成

(1) 液体和固体燃料的化学组成

固体和液体燃料的基本组成有C、H、O、N、S、W(水分)及A(灰分)，其中C、H、S能燃烧放热构成可燃成分，但S燃烧后生成硫氧化物为有毒气体，所以视硫为有害成分；氧和氮的存在相对降低了可燃成分的含量，属于有害物质；水分(W)的存在不仅相对降低了可燃成分含量，而且水分在蒸发时要吸收大量的热，所以视水为有害物质；灰分的存在不仅降低了可燃成分的含量，而且影响燃烧过程的进行，在燃烧过程中易结块，造成燃料浪费和增加排灰的困难。

(2) 固(液)体燃料的成分分析

碳[C]: 是固体和液体燃料的主要成分。常以其含量评价燃料的质量。在固体燃料中碳的含量变动在50~90%之间。

氢[H]: 是固体和液体燃料的第二主要成分。在燃烧中有两种存在形式：一种叫可燃氢，燃烧时能大量放热；另一种叫化合氢，与氧结合为水，不能燃烧放热。

氮[N]: 氮不参加燃烧反应，不能放热，是燃料中的惰性物质。氮存在时相对降低了碳、氢等可燃物的含量，但因含量较少，通常只有1~2%左右，故危害不大。

氧[O]：氧是固、液体燃料中的有害组成物，它不能燃烧，也不能助燃。因为它已和燃料中的碳、氢等可燃物形成 H_2O 、 CO 等氧化物，使这部分可燃物不能燃烧放热，从而降低了燃料的发热能力。

硫[S]：是有害组成物，在燃料中有三种（有机硫、黄铁矿硫、硫酸盐硫）存在形式。前两种硫能燃烧放热，计算中把它们当作自由存在的硫，并统称挥发硫。最后一种硫不能燃烧，它以各种硫酸盐的形式存在于燃料中。

水分[H_2O]：是有害组成物。本身不能放热，还要吸收大量热以加热其蒸汽至燃烧产物的温度。

灰分[A]：是最有害的组成物。燃料中的灰分就是一些不能燃烧的矿物杂质。

燃料的发热量

单位质量(体积)的燃料完全燃烧时所放出的热量称为**燃料的发热量**，用 Q 表示，单位为 kJ/kg 或 kJ/m^3 。

根据燃烧产物的状态，燃料的发热量有**高发热量 Q_{GW}** (废气中的水均冷却成 0°C 的液态水)和**低发热量 Q_{DW}** (废气中的水均冷却成 20°C 的水蒸气)之分，在燃烧计算时一般用 Q_{DW} ，高、低发热量之间有如下关系：

$Q_{\text{GW}} - Q_{\text{DW}} = 25.1 (9W_{\text{H}} + W_{\text{W}}) \text{ kJ/kg}$ $W_{\text{H}}, W_{\text{W}}$ 分别为燃料中氢和水分的质量百分数

高、低热值数值之差为水蒸气的气化潜热

标准燃料

由于煤、油、气等各种燃料质量不同，所含热值不同，为了便于对各种能源进行计算、对比和分析，必须**统一折合成标准燃料**。

标准燃料是计算能源总量的一种模拟的综合计算单位。在能源使用中主要利用它的热能，因此，习惯上都采用热量来做为能源的共同换算标准。

标准燃料可分为标准煤、标准油、标准气等。国际上一般采用标准煤、标准油指标较多。世界各国都按本国的用能特点确定自己的能源标准量。一些经济发达国家以用油为主，采用标准油；西欧有些国家以用电力为主，采用标准电；**我国以煤为主，采用标准煤为计算基准**，即将各种能源按其发热量折算为标准煤。

标准煤 (GB/T 2589—2008)

国家规定用能单位实际消耗的燃料能源应以其低（位）发热量为计算基础折算为标准煤量。低（位）发热量等于**29307 kJ**，即**7000 kcal**的燃料称为1kg标准煤（1 kgce）。

$$1 \text{ kgce} = 29307 \text{ kJ} = 7000 \text{ kcal}$$

标准煤与标准油的折算 标准煤=标准油×1.5

燃料的发热量与标准燃料发热量的比值称为**燃料的热当量（能源折算系数）**，用以**评价燃料质量的优劣**。

例如：1m³的焦炉煤气，热值为4500kcal，折合标准煤为： $4500\text{kcal/m}^3 \div 7000\text{kcal/kgce} = 0.643 \text{ kgce/m}^3$

生产单位重量或体积的动力介质消耗能源折合标准煤的数值

例如：生产1km³的高炉鼓风，需要75kWh的电，电的折算系数为0.32kgce/kWh，则鼓风的折算系数为：

$75 \text{ kWh/km}^3 \times 0.32 \text{ kgce/kWh} = 24 \text{ kgce/km}^3$

各种能源折标准煤参考系数

能源名称		平均低位发热量	折标准煤系数
原煤		20 908 kJ/kg(5 000 kcal/kg)	0.714 3 kgce/kg
洗精煤		26 344 kJ/kg(6 300 kcal/kg)	0.900 0 kgce/kg
其他洗煤	洗中煤	8 363 kJ/kg(2 000 kcal/kg)	0.285 7 kgce/kg
	煤泥	8 363 ~ 12 545 kJ/kg (2 000 ~ 3 000 kcal/kg)	0.285 7 ~ 0.4286 kgce/kg
焦炭		28 435 kJ/kg(6 800 kcal/kg)	0.971 4 kgce/kg
原油		41 816 kJ/kg(10 000 kcal/kg)	1.428 6 kgce/kg
燃料油		41 816 kJ/kg(10 000 kcal/kg)	1.428 6 kgce/kg
汽油		43 070kJ/kg(10 300 kcal/kg)	1.471 4 kgce/kg
煤油		43 070kJ/kg(10 300 kcal/kg)	1.471 4 kgce/kg
柴油		42 652kJ/kg(10 200 kcal/kg)	1.457 1 kgce/kg
煤焦油		33 435 kJ/kg(8 000 kcal/kg)	1.142 9 kgce/kg
渣油		41 816 kJ/kg(10 000 kcal/kg)	1.428 6 kgce/kg

液化石油气		50 179 kJ/kg(12 000 kcal/kg)	1.714 3 kgce/kg
炼厂干气		46 055 kJ/kg(11 000 kcal/kg)	1.571 4 kgce/kg
油气天然气		38 931 kJ/m ³ (9 310 kcal/m ³)	1.330 0 kgce/m ³
燃气（天然气）		35 544 kJ/m ³ (8 500 kcal/m ³)	1.214 3 kgce/m ³
煤矿瓦斯气		14 636 ~16 726 kJ/m ³ (3 500 ~4 000 kcal/m ³)	0.500 0 ~ 0.571 4 kgce/m ³
焦炉煤气		16 726 ~ 17 981 kJ/m ³ (4 000 ~ 4 300 kcal/m ³)	0.571 4 ~ 0.614 3 kgce/m ³
高炉煤气		3 763 kJ/m ³	0.128 6 kgce/m ³
其他 煤 气	a) 发生炉煤气	5 227 kJ/kg(1 250 kcal/m ³)	0.178 6 kgce/m ³
	b) 重油催化裂解煤气	19 235 kJ/kg(4 600 kcal/m ³)	0.657 1 kgce/m ³
	c) 重油热裂解煤气	35 544 kJ/kg(8 500 kcal/m ³)	1.214 3 kgce/m ³
	d) 焦炭制气	16 308 kJ/kg(3 900 kcal/m ³)	0.557 1 kgce/m ³
	e) 压力气化煤气	15 054 kJ/kg(3 600 kcal/m ³)	0.514 3 kgce/m ³
	f) 水煤气	10 454 kJ/kg(2 500 kcal/m ³)	0.357 1 kgce/m ³

电的当量热值折标系数

指某种能源一个度量单位本身所含热量。

$$1\text{kWh}=1000\text{W}\times 3600\text{s}=1000\text{ J/s}\times 3600\text{s}=3600\text{kJ}=860\text{kcal} \\ =0.1229\text{ kgce}$$

电的等价热值折标系数

是指加工转换产出的某种二次能源与相应投入的一次能源的当量，即获得一个度量单位的某种二次能源所消耗的一次能源量热值

热力（当量值）	—	0.034 12 kgce/MJ
电力（当量值）	3 600kJ/kWh (860 kcal/kWh)	0.122 9 kgce/kWh
电力（等价值）	按当年火力发电标准煤耗计算	

宝钢的供电煤耗在投产初期为0.318 kgce/kWh

燃烧： 燃烧是一种发光发热的剧烈的化学反应。
燃烧是一种重要的能源转化形式。

应用领域

- 能源动力：世界总能源的80%来自于燃烧矿物燃料（煤炭、石油、天然气等）
- 工业生产：钢铁、玻璃、陶瓷、塑料、纳米粒子等
- 日常生活：火锅、壁炉、生日蜡烛、焰火
- 推进技术：高超声速飞行器发动机（如超燃冲压发动机、脉冲爆震发动机等）、大功率舰船燃气轮机



- ◆ 环境污染：绝大部分大气污染物（氮氧化物、硫氧化物、CO、粉尘等）和CO₂也源自于燃烧
- ◆ 安全防范：森林火灾、建筑物火灾、煤矿爆炸…



开发替代燃料、研制高性能燃烧器、防火防爆

燃烧学的发展

- ◆ 远古时代燧人氏钻木取火，50万年以前北京猿人已经学会用火。
- ◆ 希腊神话中，火是普罗米修斯从宙斯手中偷得赠送给人类的礼物。
- ◆ 无论是西方的圣火，还是中国的“火”文化，都体现了对人类进步的尊重与渴望。



- ◆ 火是人类第一次支配的自然力，并逐步成为人类改造自然的强大手段；**汉代（公元前200年）已经开始使用煤；魏晋时期（公元300年）开始用煤冶铁。**但对燃烧现象的本质可以说一无所知。
- ◆ **燃素说（16~17世纪）：**火是由无数细小而活泼的微粒的微粒构成的物质实体。这种微粒既能同其他元素化合而成化合物，也能以游离形式存在。它弥于大气之中，给人以温暖的感觉。由这种火的微粒构成的元素就是“燃素”。按照燃素说解释燃烧现象，认为一切与燃烧有关的化学变化都可以归结为物质吸收燃素与释放燃素的过程。

◆ **燃烧的氧学说**（1756~1777）：法国化学家拉瓦锡 (Lavoisier) 首先提出**燃烧是物质的氧化这一概念**，这被认为是创建燃烧理论的萌芽。

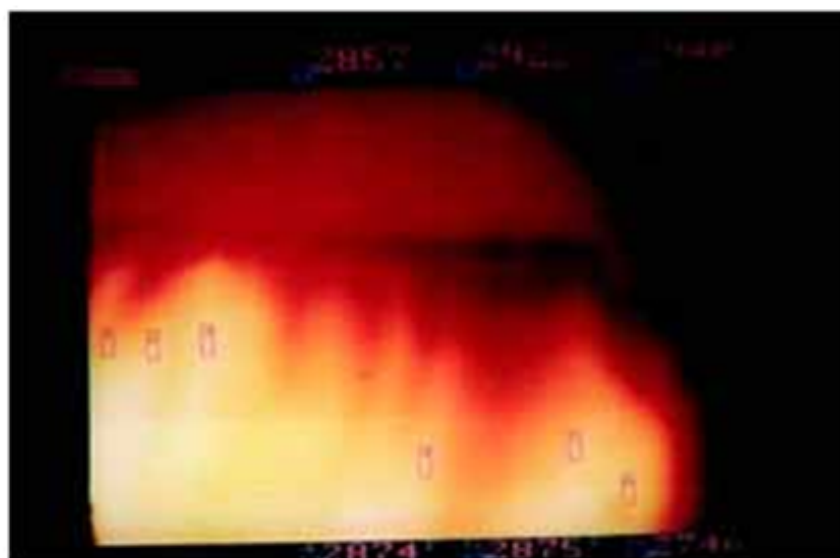
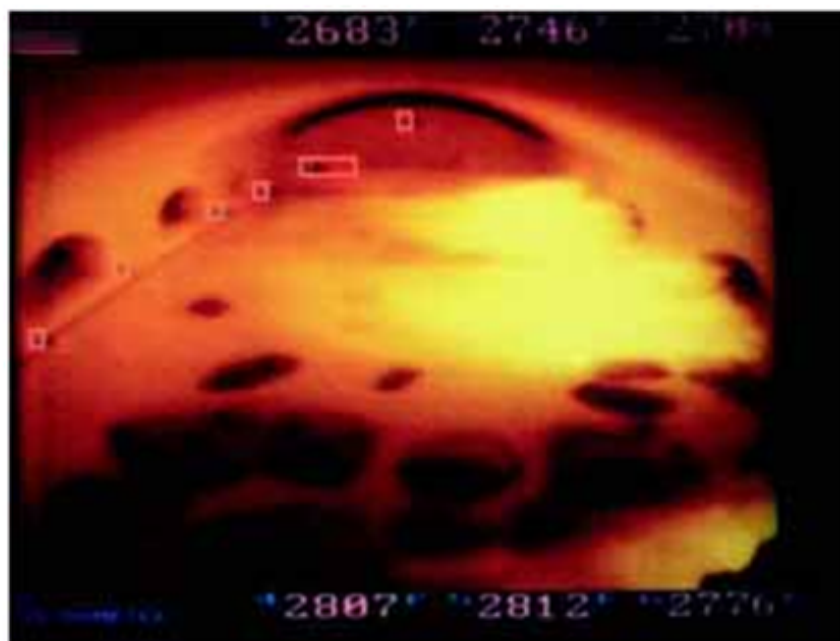
1772年11月1日，法国科学家拉瓦锡发表了第一篇关于燃烧的论文，其要点是由燃烧而引起的重量增加。这种“重量的增加”是由于可燃物同空气中的一部分物质化合的结果。**燃烧是一种化合现象**。拉瓦锡尚未完全弄清楚这空气的一部分是什么物质。

1774年，普利斯特利发现了氧，拉瓦锡很快在实验中证明，这种物质在空气的比例为 $1/5$ ，并命名这一物质为“氧”（原意为酸之源）。

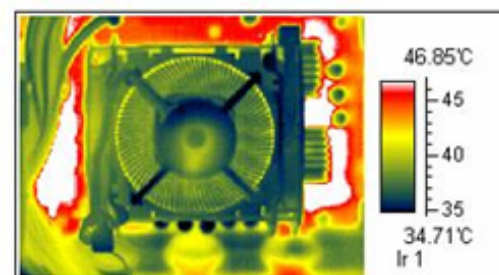
拉瓦锡正确的燃烧学说得到确立，并因此而引起了化学界的一大革新，开始揭开燃烧的本质。

- ◆ **化学热力学**（19世纪）：将燃烧装置作为热力学体系，研究其初态和终态之间的关系，阐明了燃烧热、产物平衡组分及绝热火焰温度的概念。
- ◆ **化学动力学**（20世纪30年代）：阐明了燃烧的链式反应机理，提出了火焰传播及最小点火能等概念，之后又逐步认识到限制燃烧过程的因素不是反应动力学而是传热传质。
- ◆ **反应流体力学、燃烧空气动力学**（20世纪50~60年代）用经典力学方法来研究燃烧过程。冯卡门(Von Karman)、钱学森建立了化学流体力学，首先提出用连续介质力学方法研究燃烧基本现象。

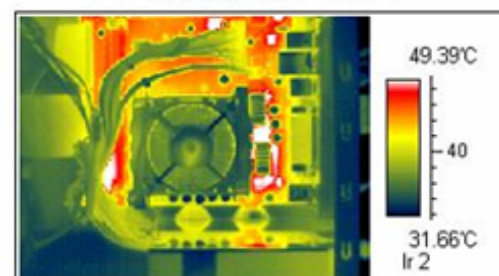
- ◆ **计算燃烧学**（20世纪70年代）：斯波尔丁(Spalding)系统地吧计算流体力学的方法用于有燃烧现象的边界层流动、回流流动及旋流流动，建立了燃烧问题的数值计算方法，并逐渐形成了计算燃烧学。斯波尔丁和哈洛继承普朗特、雷诺和周培源等的工作，将“湍流模型方法”、钱学森建立了化学流体力学，首先提出用连续介质力引入燃烧学的研究，提出了**湍流燃烧模型**。
- ◆ **燃烧测试技术**（20世纪60年代）：燃烧测量技术进展主要反映在喷雾测量、流场测量、火焰测量和燃烧过程产物测量等方面。包括粒子图像测速(PIV)、粒子跟踪测速(PTV)和激光多普勒(LDV)技术、高速摄影和纹影技术、红外测温系统、激光诱导荧光(LIF)技术等。



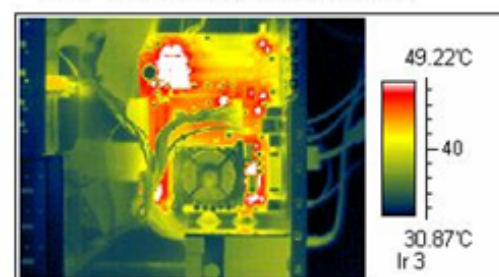
计算机主板由近及远的三幅红外热谱图



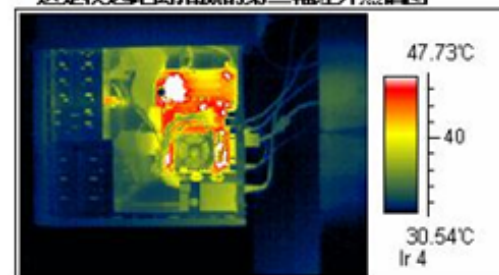
这是近距离拍摄的第一幅热图



这是一幅较远距离拍摄的红外热谱图



这是较远距离拍摄的第三幅红外热谱图



这是再远一点距离拍摄的第四幅红外热谱图

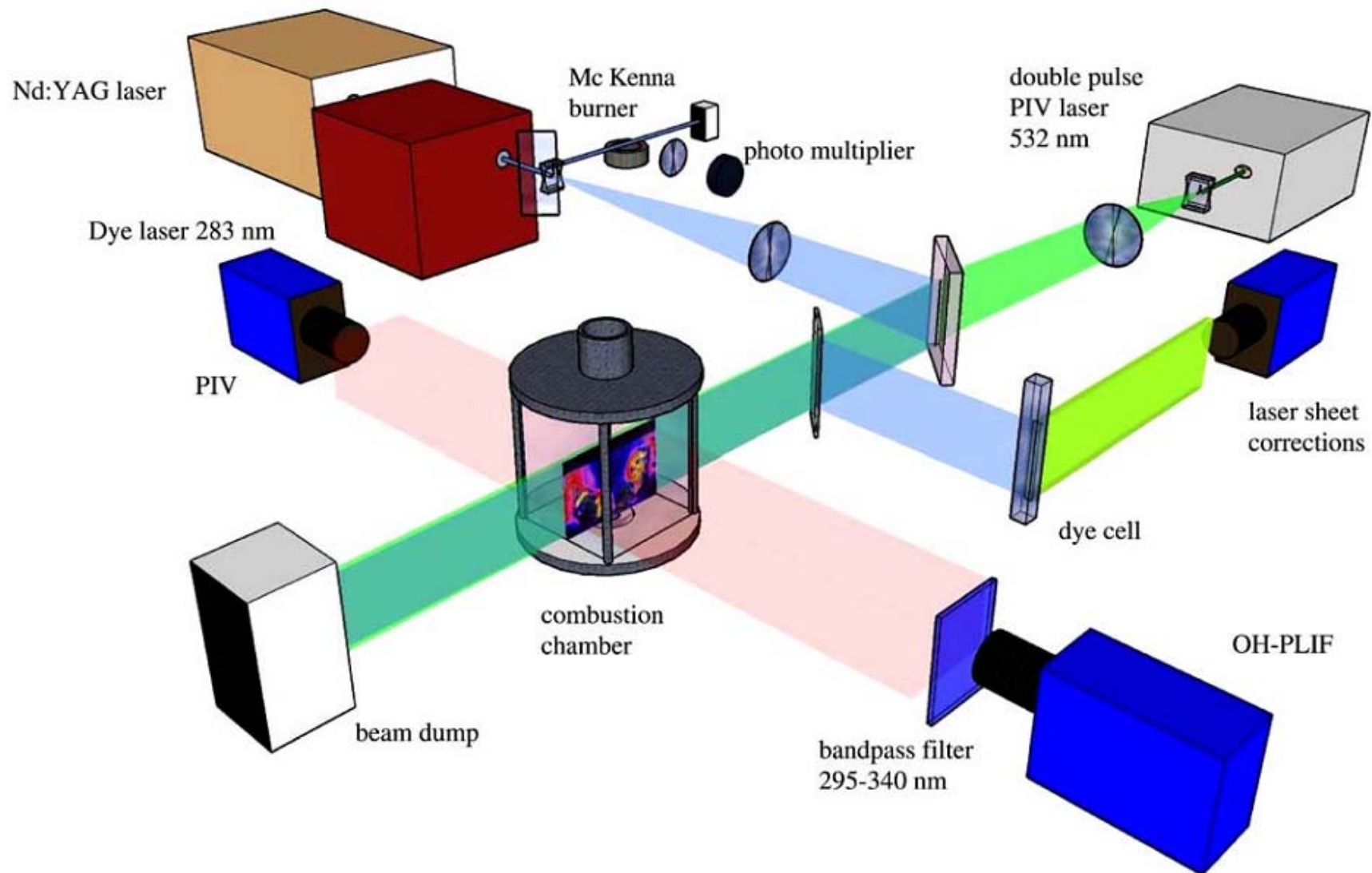


FIGURE 2 Schematics of the optical system used for simultaneous OH-PLIF and PIV measurements

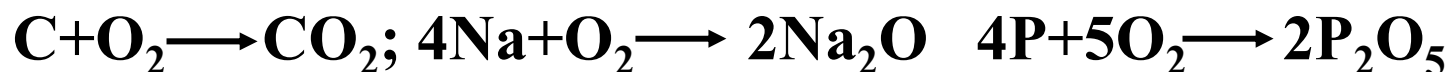
- **particle image velocimetry (PIV)**粒子成像测速场仪；**the imaging of scalars planar laser induced fluorescence (PLIF)**平面激光诱导荧光成像
- 测量气体运动规律、混合气浓度场、燃烧过程NO、OH分布等。

燃烧的本质

◆ 燃烧是一种化学反应

燃烧中化学反应类型大致有三种：

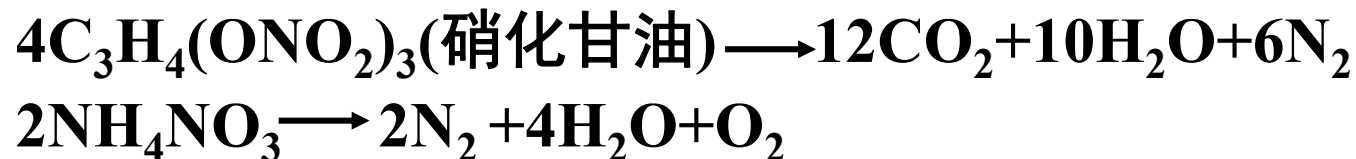
(1) 简单组成的可燃物直接与氧化合（单质化合）



(2) 碳氢化物与氧反应



(3) 含氧化物复杂分解反应



◆ 燃烧必须有放热、发光

- (1) **光**：燃烧区域的温度较高，使其中高热的固体粒子和某些不稳定（或受激发）的中间分子内**电子发生能级跃迁**，从而发出各种波长的光；
- (2) **热**：一切化学反应都伴随有能量变化，表现出在反应中或吸热，或放热。燃烧大部分是氧化反应，在化学反应时有旧键的断裂和新键的生成。断裂时要吸收能量（活化能），成键时又放出能量。在燃烧反应中，断键时吸收的能量要比成键时放出的能量少，所以都是放热反应；
- (3) **火焰**：发出的气相燃烧区域就是火焰，它的存在是燃烧过程中最明显的标志；
- (4) **烟**：由于燃烧不完全等原因，会使产物中混有一些微小颗粒，这样就形成了烟。

燃烧的三种基本现象：化学反应、传热和传质

化学反应是燃烧过程中最主要的基本现象，同时发生许多化学反应。

热量传递是燃烧过程中必然发生的物理现象，包括导热、辐射、对流。

传质广泛存在于燃烧过程中。传质过程包括：形成火焰的部分或所有气体的**对流传质**；火焰中某些组分相对于其他组分的**分子扩散或湍流扩散**。火焰中气体流动：火焰本身流动，也可由浮力作用产生。

扩散现象是由于火焰中气体组分浓度的显著差异而引起的**分子扩散**：因分子无规则热运动使火焰中气体组分由浓度高处传递至浓度较低处的现象。

湍流扩散：湍流火焰中，凭借气体质点的湍流进行质量传递的现象。

燃烧三要素：燃料、助燃物和着火源

- **燃料**：固体燃料、液体燃料、气体燃料
- **助燃物(氧化剂)**：凡是能与可燃物发生反应并引起燃烧的物质称为助燃物。如空气、高锰酸钾、氧、氯、溴、过氧化钠等都是助燃物。
- **着火源**：是指能引起可燃物燃烧的热能源。
常见的：火焰、火星、电火花、高温物体等。
不易被注意的：静电放电、化学反应放热、光线照射、撞击与摩擦等，是间接转化为热能着火源。
着火源可以引起易燃易爆物品燃烧或爆炸，在生产生活实践中，必须加以控制，以免发生火灾或爆炸事故。例如，在高楼上安装避雷针可防雷击；油罐车尾部的金属链条应直拖地面，防止静电积聚，引发燃烧；在火灾、爆炸易发场所（如加油站、液化气站），应禁止吸烟，不穿带钉子的鞋以防止产生火花，引燃可燃物。

燃烧过程

任何燃烧过程都要经历两个阶段，即着火阶段和燃烧阶段。着火阶段是燃烧的预备过程，是燃烧的孕育期，是一种典型的受化学动力学控制的燃烧现象。根据化学动力学的观点，着火机理可分为热自燃机理和链式自燃机理两类。

热自燃机理：是在利用外部热源加热的条件下，使反应混合气达到一定的温度，在此温度下，可燃混合气体发生化学反应所释放出的热量大于器壁所散失的热量，从而使混合气的温度升高，这又促使混合气的反应速率和放热速率增大，这种相互促进的结果，导致极快的反应速率而达到着火状态。

放热因素和散热因素相互作用的结果，大多数燃料的着火特征

放热>散热：着火成功 放热<散热：不成功

可用阿仑尼乌斯公式和质量作用定律解释

链式自燃机理：是由于链的分支使活性中心迅速增殖，从而使反应速率剧烈升高而导致着火。在这种情况下，温度的增高固然能促使反应速率加快，但即使在等温情况下亦会由于活性中心浓度的迅速增大而造成自发着火。金属钠的着火、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 $\text{CO} + \text{O}_2$ 的低压着火及冷焰现象。

实际燃烧过程中，不可能存在纯粹的热自燃或链式自燃，它们同时存在，相互促进

一般来说，在高温下，热自燃是着火的主要原因，而在低温时则支链反应是着火的主要原因

热自燃机理和链式自燃机理的区别

- 共同点

都是在初始的较低的化学反应速率下，利用某种方式（保温或保持活化中心生成的条件），积聚某种可以使得化学反应加速的因素（系统的温度或者系统中总的活性分子数目），从而使得化学反应速率实现自动加速，最终形成火焰。

- 区别

- (1) 外部条件不同

热自燃通常需要良好的保温条件，使得系统中化学反应产生的热量能够逐渐积累，最终引起整个系统温度升高，从而反过来使得化学反应加速；链式自燃一般不需要严格的保温条件，在常温下就能进行，主要依靠合适的活化中心，使得活化中心的生成速率高于销毁率，维持自身的链式反应不断进行，使化学反应自动的加速而着火。

(2) 微观机理不同

热自燃过程中，传递能量（微观动能）并使得化学反应继续进行的载体是系统中**所有的反应物分子**；链式自燃有效的反应能量只在**活化中心之间传递**。

(3) 剧烈程度不同

热自燃过程中系统温度整体上升，所有分子的平均动能整体同步提高，**超过活化能的活化分子数按指数规律增加**，导致整个系统的化学反应速率急剧上升；链式自燃只是系统中的活化中心局部增加并加速繁殖，并不是所有分子的动能整体提高，局限在活化中心的繁殖速率大于销毁速率的区域，而不引起整个系统的温度大幅度升高，形成**“冷焰”**。



一个4mm的十二烷油滴。在相机灯熄灭后，液滴从针头脱离，点火器点燃液滴，用浅蓝色的热火焰燃烧。热火焰振荡后熄灭，形成冷焰（低温燃烧）。在暗房中发出淡蓝色焰光。

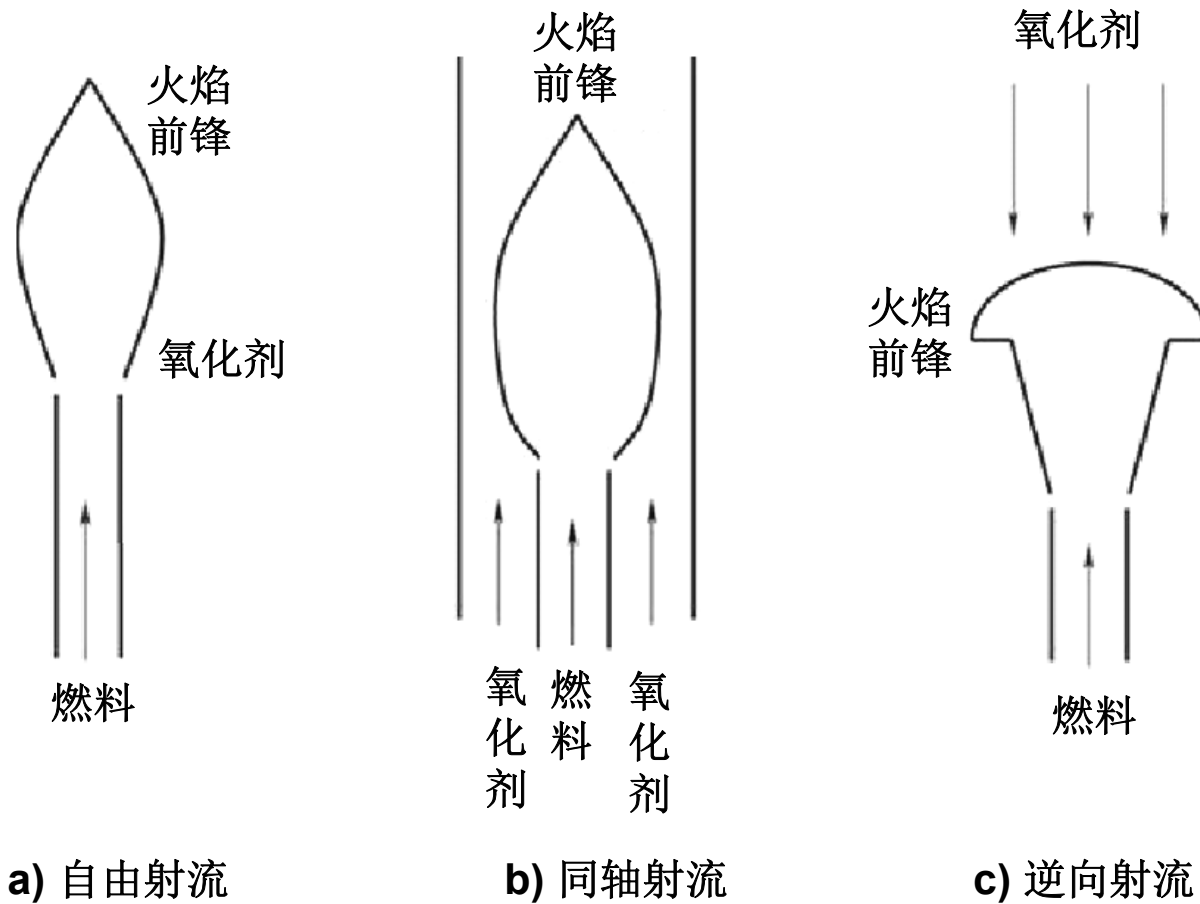
燃气燃烧类型：

气体扩散燃烧、预混气体燃烧、半预混燃烧

气体扩散燃烧：燃气与氧化剂各自通过单独管道进入燃烧室，两者边混合边燃烧，速度受气体扩散混合速度的限制，火焰亮度大，有明显轮廓，又称有焰燃烧。

- a) 自由射流扩散火焰：气体燃料从喷口向大空间的静止空气中喷出后燃烧
- b) 同轴射流扩散火焰：气体燃料与空气流从同一轴线的内外喷管中喷出后燃烧

c) 逆向射流扩散火焰：气体燃料喷出方向与空气流方向相反时燃烧



射流火焰方式

燃烧速度取决于可燃气体的扩散速度。

气体扩散的快，扩散燃烧速度就快；气体扩散多少，扩散燃烧就燃烧多少



管道、容器泄漏口发生的燃烧，天然气井口发生的燃烧-井喷

蜡烛燃烧

石蜡 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}/\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ 、硬脂酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

常温固态， 150°C 以上液化和气化

蒸气分解、燃烧生成 CO_2 和 H_2O

CH原子团形成蓝色火焰

炽热的烟炱颗粒燃烧形成黄色火焰

热传递：光和热辐射

伴有液化、蒸发相变现象

蜡烛芯发生导热、毛细抽吸作用

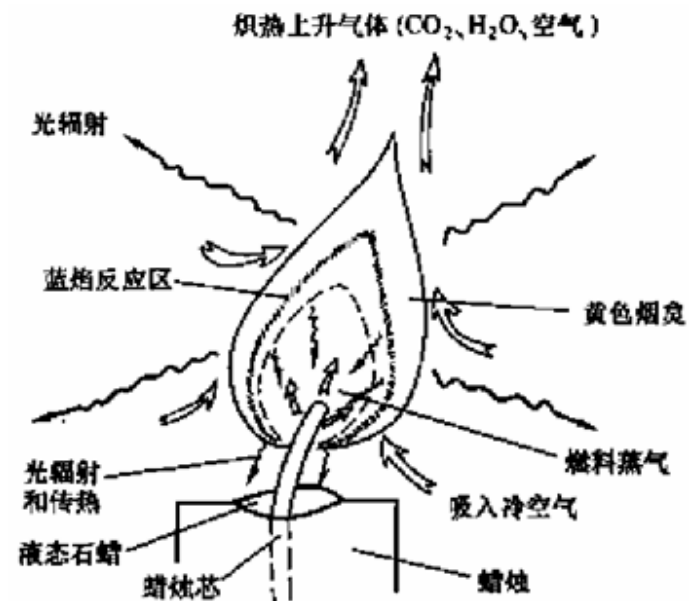
蜡烛火焰由内至外可分为三层：第一层

焰心(淡蓝色，温度最低，也最暗)，

未燃烧的蜡蒸气及其产物碳氢自由基。

第二层 **内焰**(金黄色，最亮) 在焰心的外围，焰心的蜡蒸气及碳氢自由基扩散到内焰，在这里开始燃烧。

第三层 **外焰**(暗红色) 受外界空气影响较大，和外界空气的能量交换剧烈，火焰的温度受到很大的影响，易形成烟炱。



在地球上燃烧的蜡烛，火焰细长明亮。在国际空间站上点燃的蜡烛会是什么样子呢？

圆球形的蓝色火苗虽然漂亮，但照明效果不甚理想。

重力越小燃烧越不剧烈，在国际空间站这种环境下，空气在所有方向密度是相同的，因此可燃气体向四周均匀扩散并且燃烧，所以产生的火焰是圆球形。碳氢化物能够充分燃烧，使火焰呈蓝色。



点蜡烛、烧木材为什么会有黑烟？

——Science论文揭晓答案

早在史前时代，人类就开始使用收集到的火焰烟黑（soot）充当颜料用于洞窑壁画。这些烟黑实际上由高温合成的碳颗粒组成，也称为碳黑（或“炭黑”，carbon black）。时至今日，碳黑已广泛应用于橡胶、油墨、涂料、塑料、冶金、感光材料、电子产品等的工业生产中，与人类的生产和生活息息相关。

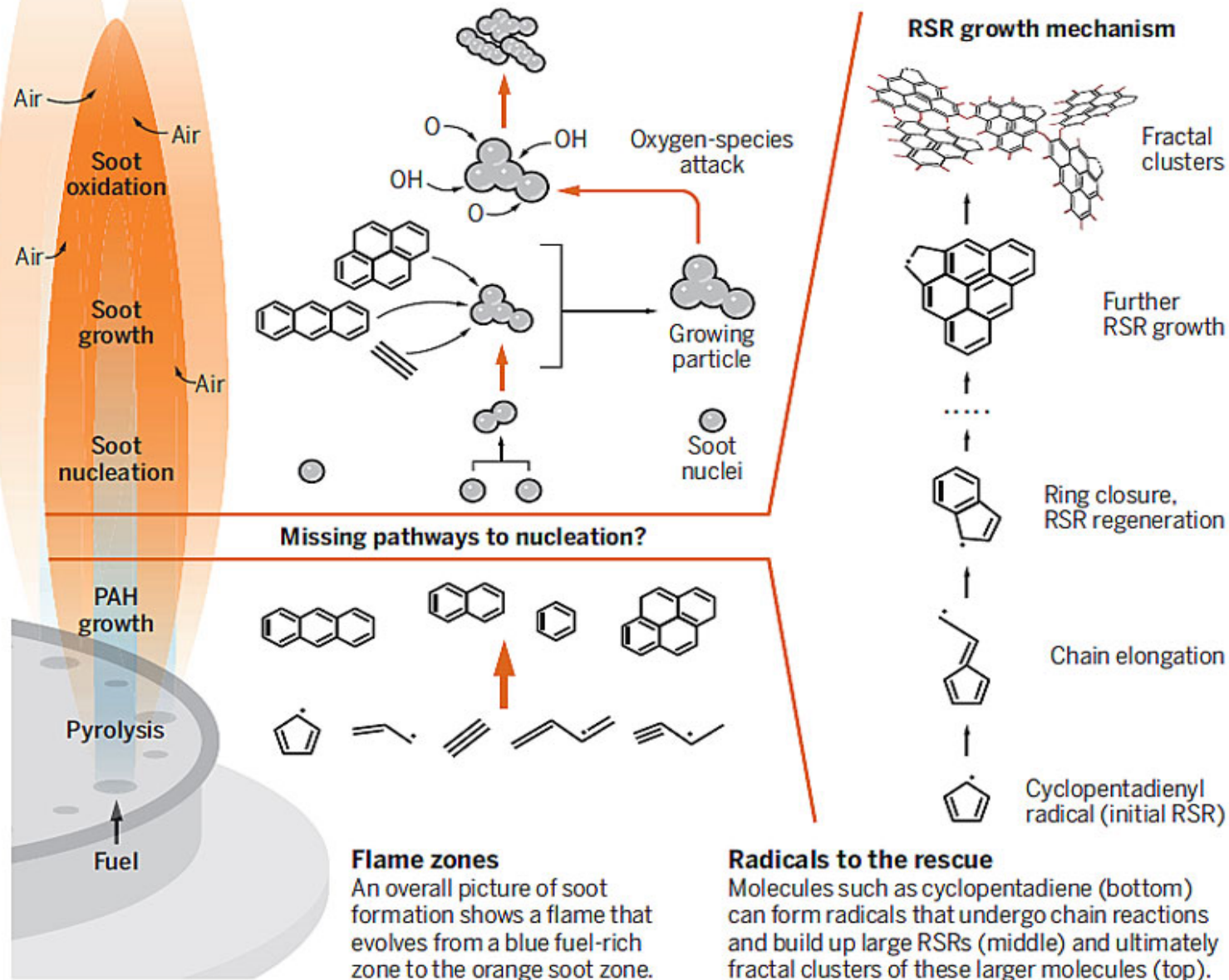
目前碳黑已成为橡胶工业第二大原材料，作为补强填充剂。据统计，全球橡胶用碳黑消费量占碳黑总产量的90%，其中轮胎橡胶工业更是消耗了炭黑生产的70%，碳黑制造企业在世界范围内有着重要的战略地位。

现代碳黑工业中，人类使用碳氢燃料在先进燃烧设备中通过不完全燃烧和热裂解过程生产出各种性能的碳黑。为了提高碳黑制品的产量和质量，降低生产过程中的能源损耗，科学家对燃烧过程中烟黑形成的物理和化学过程进行了大量深入研究。目前普遍认为，烟黑颗粒的生成经历了五个步骤，包括燃料的热裂解（pyrolysis）、烟黑前驱物多环芳烃的生长（PAH growth）、烟黑颗粒的初生成核（soot nucleation）、表面增长（soot growth）和氧化（soot oxidation）。不过迄今为止，烟黑颗粒形成的具体化学机制依然没有统一的定论。

美国桑迪亚国家实验室的研究人员做出了开创性的突破，首次揭开了燃烧过程中气态燃料如何向烟黑颗粒转变的神秘面纱。相关工作发表在近期的Science 杂志上。

From gas to soot

The initial formation of solid nanoparticles from gas molecules is a missing pathway in soot formation. Johansson *et al.* propose a mechanism in which chain reactions of resonance-stabilized radicals (RSRs) account for the growth of polyaromatic hydrocarbons (large RSRs) and their cluster growth.



第一阶段是共振稳定多环芳烃自由基的形成及生长过程。首先由燃料中碳氢化合物在高温下的分解产物形成第一种RSR物质——环戊二烯基（65），随后一个乙炔或乙烯基直接与环戊二烯基加成得到链延长的RSR新物质——乙烯环戊二烯基R91，紧接着另一个乙炔或乙烯基与R91再次加成并异构环化，形成具有一个芳香环结构的RSR物质——茚基（115），通过不断重复C2单元对已有小型RSR物种的加成实现链增长、异构环化，并借助脱氢反应，最终可以促成含有更多碳环的RSR物种生成。

第二阶段是碳氢化合物的聚合过程。第一阶段生成的RSR物种与自身以及其他不饱和脂肪烃、稳定的多环芳香烃、非共轭自由基等物质通过连续的自由基链反应、脱氢反应，形成巨大的共振稳定多环芳烃自由基，随着质量的积累最终由气相物质演变为固相物质，即初生态烟黑颗粒。

第三阶段是烟黑颗粒的表面增长。初生烟黑颗粒一旦形成，其边缘的RSR位点通过化学吸附作用添加气相中的小分子碳氢化合物（如乙炔、PAH）到粒子表面，从而促进颗粒质量的增加。

烟黑形成的关键是共振稳定的自由基。一般来说，自由基分子是非常活泼的，因为它们含有不成对的电子，但共振稳定的自由基却恰恰相反，由于未配对的电子可以参与到 π 化学键中，它们比普通自由基分子更加稳定。当这些自由基与其他分子发生反应时，很容易形成新的共振稳定自由基，随着与未成对电子共享电子密度的化学键增多，自由基会愈发稳定，这便是烟黑形成的主要驱动力。该过程具有快速、不可逆性并符合热力学定律

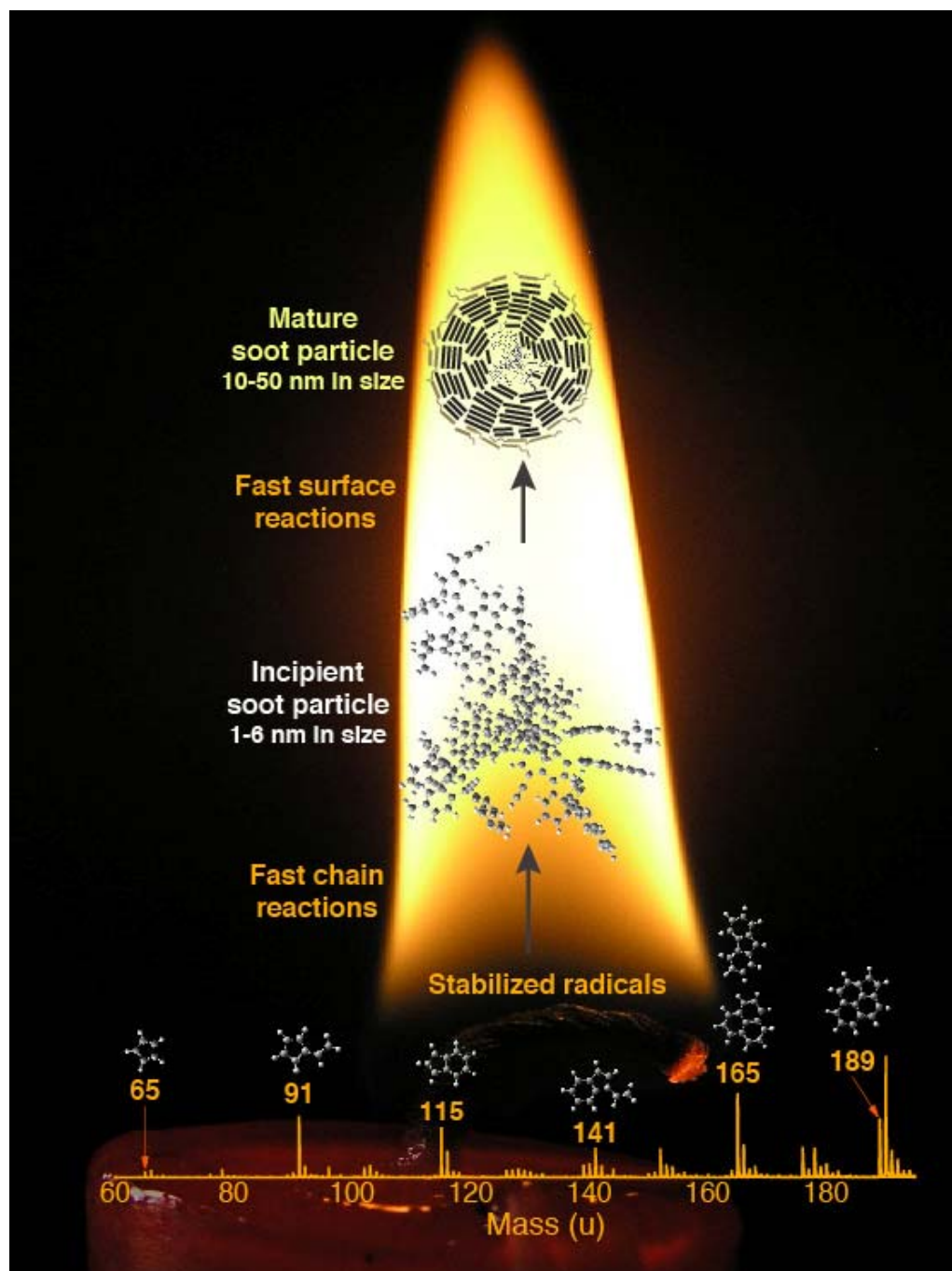
REPORT

Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth

K. O. Johansson^{1,*}, M. P. Head-Gordon^{2,3}, P. E. Schrader¹, K. R. Wilson³, H. A. Michelsen^{1,*}

* See all authors and affiliations

Science 07 Sep 2018:
Vol. 361, Issue 6406, pp. 997-1000
DOI: 10.1126/science.aat3417



结合实验和理论计算等手段证实，这一过程最初由环戊二烯自由基（ C_5H_5 ）和 C_2 烃类物质间的加成反应引起，并通过共振稳定自由基机理（Resonance-stabilized radical mechanism）驱动的一系列自由基链反应（radical-chain reaction）实现从多环芳烃的生长到烟黑颗粒的初生成核、表面增长的整个过程。

预混合燃烧：燃料和氧气(或空气)预先混合成均匀的混合气，预混合气体在燃烧器内进行着火、燃烧的过程，也称动力燃烧。

燃烧过程受可燃气体的浓度、初始温度、管道直径等化学动力学因素的影响。



甲烷空气预混可燃气体燃烧

预混火焰/燃烧：参与燃烧的氧化剂(空气)和还原剂(燃料)在到达反应区之前已经完成混合过程。

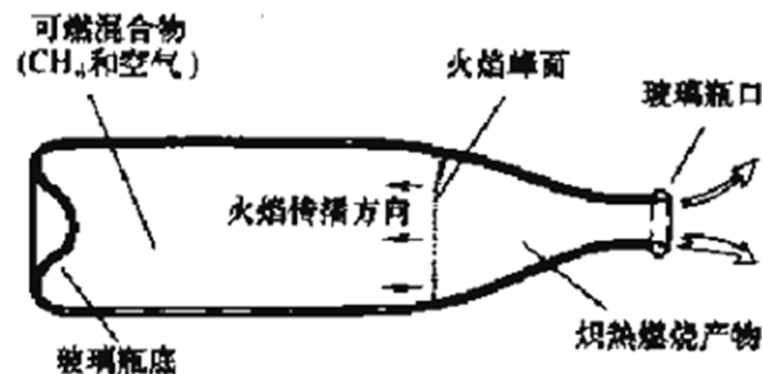
通过导热加热火焰前方可燃混合物并点燃

在充满预混合气的燃烧设备内，通常是在某一局部区域首先着火，接着在着火区形成一层相当薄的高温燃烧区，或称**火焰面**。

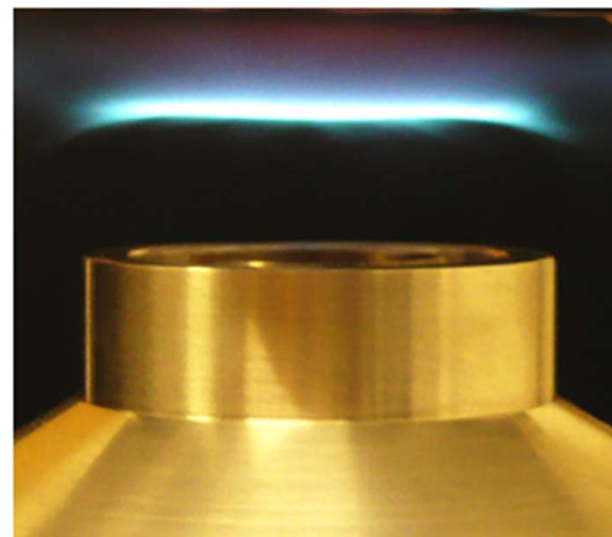
燃烧产物在传热的同时并向锋面前方可燃混合物扩散，加热气体体积膨胀，瓶内气体加速喷出瓶口

火焰锋面向瓶底方向传播

蓝色火焰表明CH原子团存在



预混可燃气体混合物中火焰的传播



可燃气体的爆炸温度：可燃气体与空气按照化学计量比配比、可燃气体完全反应、没有通过容器壁面的散热（即绝热）等条件下，反应放热全部用来加热气体产物使其能达到的最高温度。

爆炸极限

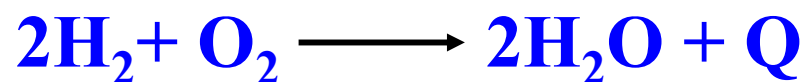
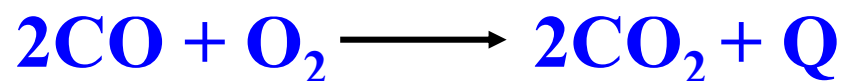
下限：可燃气体或液体蒸气与空气组成的气体混合物能使火焰蔓延的可燃气的最低含量（体积百分数）

上限：可燃气体或液体蒸气与空气组成的气体混合物能使火焰蔓延的可燃气的最高含量

可燃气体爆炸的预防

- 控制火源
- 预防爆炸性预混可燃气体的形成
- 惰性气体保护
- 安全水封及阻火器
- 泄压装置
- 分解爆炸的预防

煤气是一种以煤为原料加工制得的含有可燃组分的气体。主要成分包括一氧化碳、氢气、甲烷。煤干馏法中焦化得到的气体称为焦炉煤气，属于中热值煤气，可供城市作民用燃料。



天津市燃气种类和气质成分（第三季度）

来源： 作者： 时间：2017-09-11

（2017年第三季度）

燃气种类	主 要 成 分 （%）
天然气	甲烷：87.64 乙烷：7.89 丙烷：0.13 正丁烷：0.02 异丁烷：0.01 异戊烷：0.01 二氧化碳：2.74 氮气：1.56
液化石油气	丙烷：99.16 丙烯：0.28 正丁烷：0.09 异丁烷：0.47

以上气质成分数据来源于国家燃气用具质量监督检验中心检验报告

公布日期：2017年9月11日

液体和固体燃料的燃烧特点

液体燃料燃烧

- 燃油的燃烧装置中，几乎都有**燃油雾化装置**（或喷嘴），雾化细度不尽相同，通常油珠平均直径为数十~数百微米
雾化：介质雾化（压缩空气雾化、蒸汽雾化）；机械压力雾化
- 工业燃烧装置大多燃烧重油，这种燃油粘性大，流动性很差，通常**加装预热器**，把重油加热到120-150℃，应对预热器后的管道进行保温。

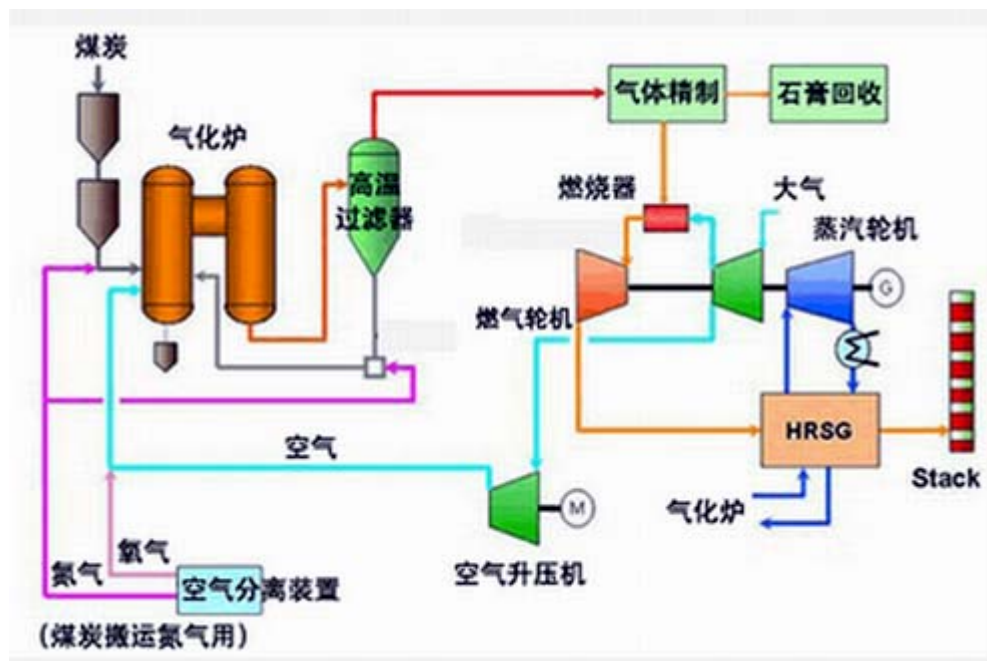
固体燃料（煤）燃烧

- 过程：预热-干燥-挥发分释出与焦炭生成-挥发分燃烧与焦炭燃烧
- 燃烧过程中90%的时间是用在是焦炭燃尽，焦炭的发热量约占煤总发热量的60-95%。因此，起决定性作用的是焦炭的燃烧。

燃烧设备

- 根据燃烧类型和性质组织燃烧设备，如固体燃料、液体燃料、气体燃料。
- 燃料燃烧产生热能，两种利用方式：热机（将热能转化为机械能）或燃烧炉（将热能转化为蒸汽、热水，推动汽轮机输出机械功或用于供暖）；直接利用燃烧产物加热物料。
- 燃烧应用领域：能源、电力、航空航天、化工、冶金、建材工业领域，以及民用照明、餐饮、取暖、娱乐等。

锅炉燃烧燃料获得热能，热能通过转换装置将水变为有一定压力和温度的高温高压蒸汽，蒸汽膨胀获得动能，推动活塞做功是蒸汽机；推动叶轮再带动机械转轴旋转做功是汽轮机



内燃机

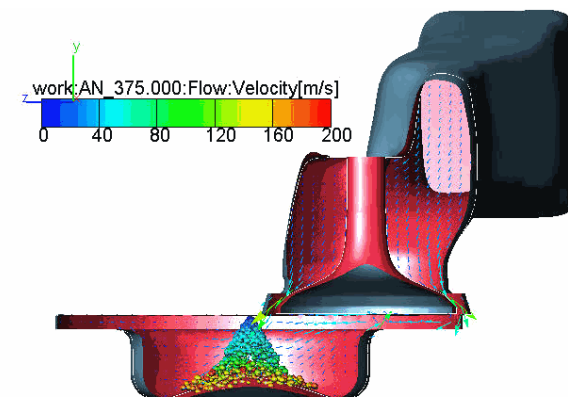
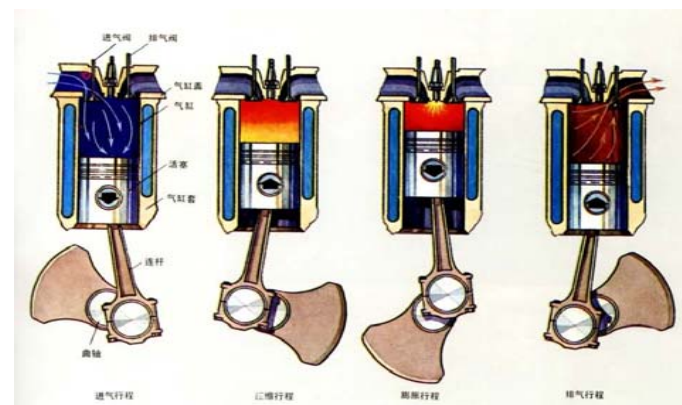
通过燃料在气缸中燃烧产生高温燃气，并依靠燃气膨胀推动活塞往复运送而将燃料燃烧释放出来的热能转换为机械功，是**热效率最高的一种热机**

按燃料分：汽油机、柴油机、天然气(CNG)、乙醇发电机等。

按冲程分：二冲程、四冲程。

按活塞运动方式分：往复式、旋转式。

用于农业、交通运输、电力、国防



传统柴油机与汽油机工作模式比较

1、混合气形成的方法：

汽油机：预制混合气，缸外（化油器及进气管中）混合，较均匀一致。

柴油机：缸内高压喷射形成混合气，燃烧时混合气不均匀。

2、着火和燃烧的方式：

汽油机：点燃式，着火后靠火焰传播燃烧，着火时机、地点均能控制。

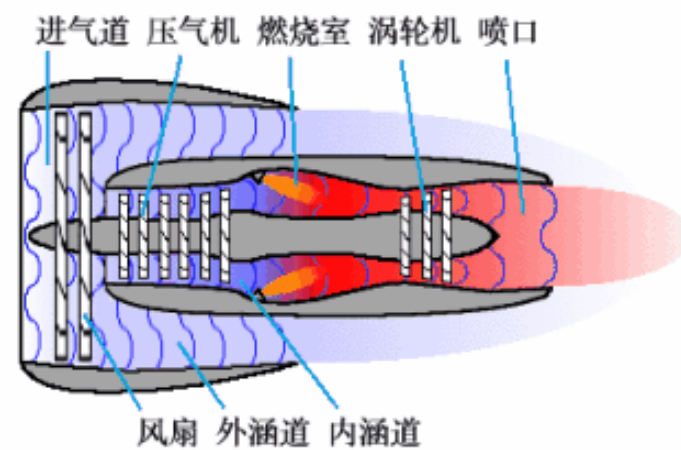
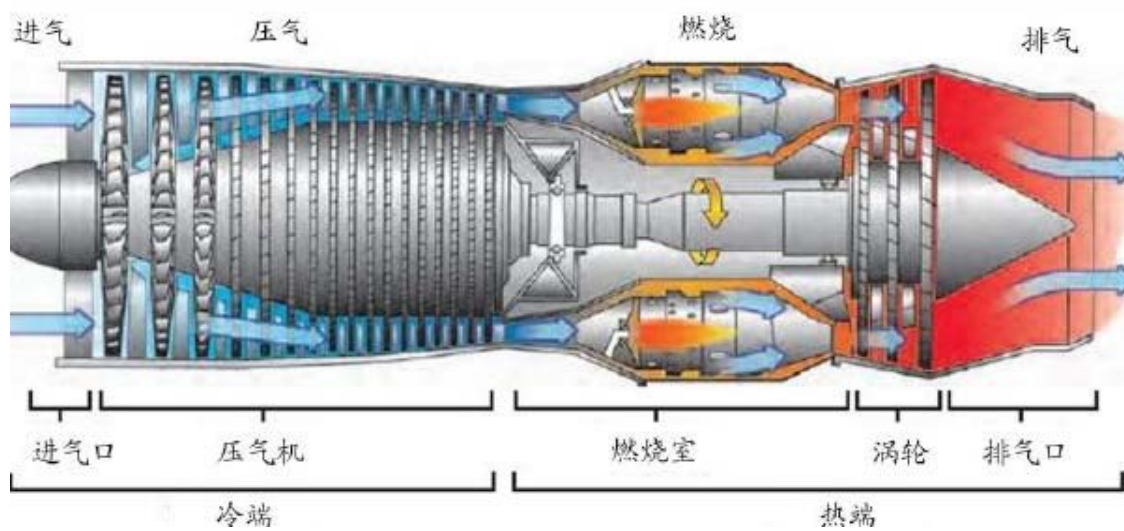
柴油机：压燃式，油滴扩散燃烧，着火时机、地点不能控制。

3、保证及时、完全燃烧的方法：

汽油机：提高火焰传播速度。

柴油机：保证及时形成较均匀的混合气。

现代科技发展，将两者优点结合，互为交叉





燃料：偏二甲肼；氧化剂是四氧化二氮 (N_2O_4)；

燃料：煤油；氧化剂是液态氧(O_2)

燃料：液态氢；氧化剂是液态氧(O_2)



动力系统：主机是8
台TB-12蒸汽轮机，
燃油储量为7800吨。

如果保持航速30节，续航
里程可达4000海里。如果
以航速20节，续航里程可
达12000海里





“尼米兹”号核动力航母：巡航速度30节，续航能力80万至100万海里，燃料可持续使用15年。



“奥运火” “航天芯”

燃烧器、稳压装置和燃料瓶

- 1) 预混火焰与扩散火焰的“双火焰”结合燃烧，确保火焰可靠稳定，较强抗风雨能力；
- 2) 采用气相稳压技术，在0~2500m海拔高度区间内，都能以稳定的压力保证其火焰高度不变；
- 3) 以丙烷作燃料，既符合环保要求，又保证了宽广的温度适应范围；
- 4) 用整体无缝耐高压铝瓶贮存燃料，确保其安全耐用

燃烧：社会发展与科技进步的推动力

世界总能源的 80% 来自于燃烧矿物燃料
绝大部分大气污染物和 CO_2 也源自于燃烧



(Adapted from C. K. Law, 2007)



志存高远， 追求卓越

习题

1. 燃料的种类及基本化学成分包含哪些？
2. 燃烧的本质及要素。
3. 简述燃料的着火机理。