

本科专业课程

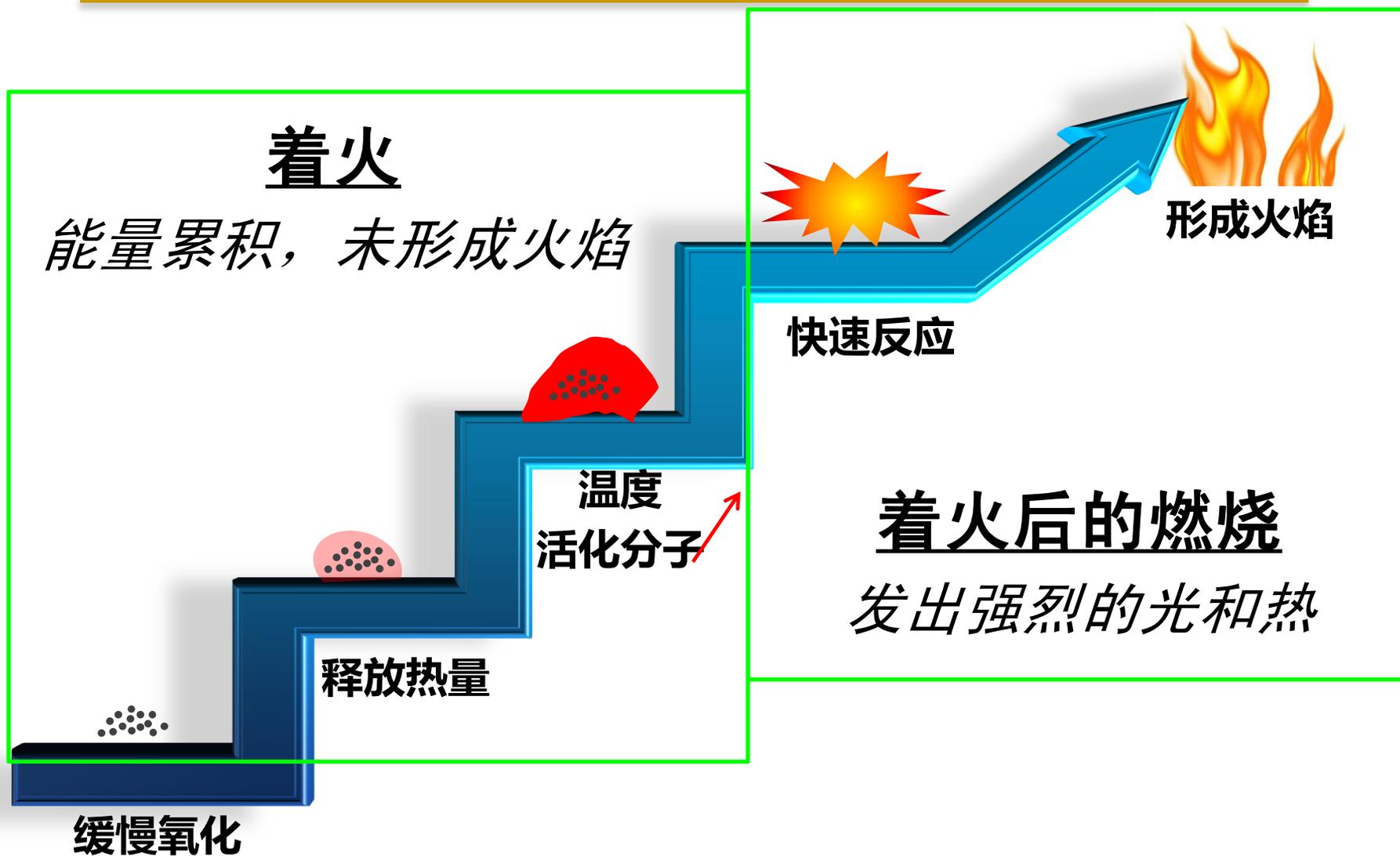
《燃烧基本原理和建模》



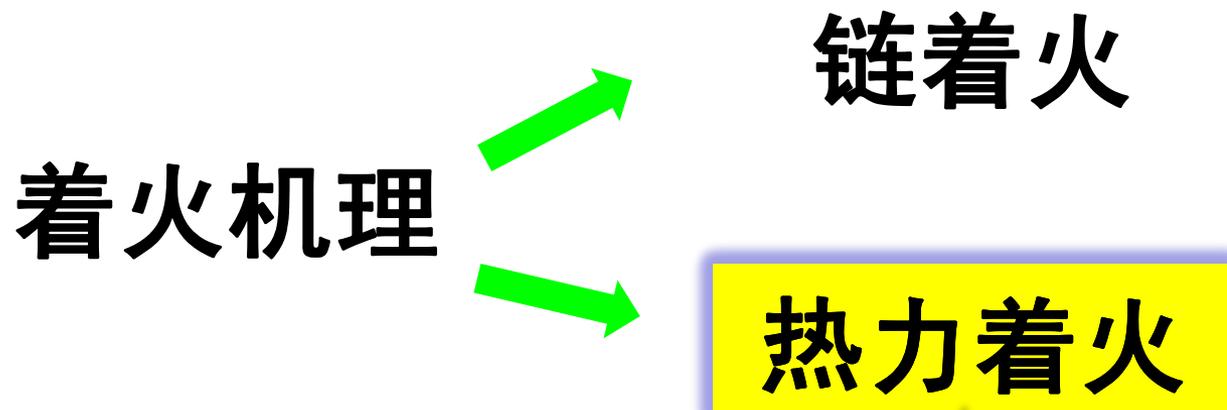
浙江大学

王 涛

燃烧过程阶段划分



为什么会着火？ 如何描述？



主要依靠热量的不断积累而自行升温，最终达到剧烈的反应速度的着火

着火机理-热力着火



Van 't Hoff



Henri Louis Le Châtelier



Nikolay Semenov

当反应系统与周围环境的热平衡被破坏时，发生着火；

当放热曲线和散热曲线相切时，发生着火；

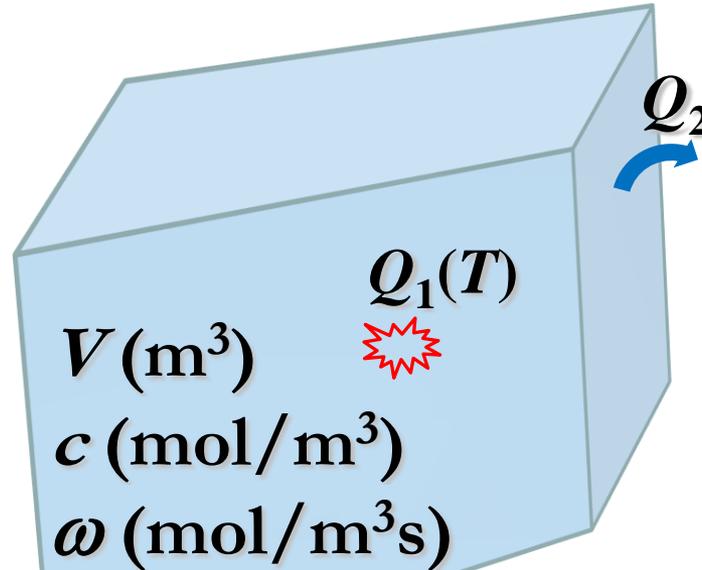
进行了完整的热力着火数学描述。

谢苗诺夫的热力着火理论

$$Q_1 = \omega q V$$

q (J/mol):
化学反应热

ω :
化学反应速率:



表面传热系数:

α (W/m²K)

容器表面积:

S (m²)

容器壁温:

T_0

“零维”模型假设:

1. 容器内各处的混合物浓度和温度都相同
2. 容器内各处的反应速率都相同
3. 外界环境的温度保持不变
4. 在着火温度附近, 反应所引起的浓度改变忽略不计

$$Q_2 = \alpha S (T - T_0)$$

化学反应速率-上节回顾

- 当温度不变时，反应速率与该瞬间反应物浓度的乘积成正比：

$$\omega = \frac{dc}{d\tau} = k c^n, \quad n \text{ 为反应级数}$$

- 根据阿累尼乌斯定律，反应速率常数 k ：

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT}$$

k_0 ：频率因子； E_a ：活化能，他们均由反应特性决定，与反应温度和浓度无关。

$$\Rightarrow \omega = k_0 e^{-E_a/RT} c^n$$

谢苗诺夫的热力着火理论

$$Q_1 = \omega q V$$

q (J/mol):

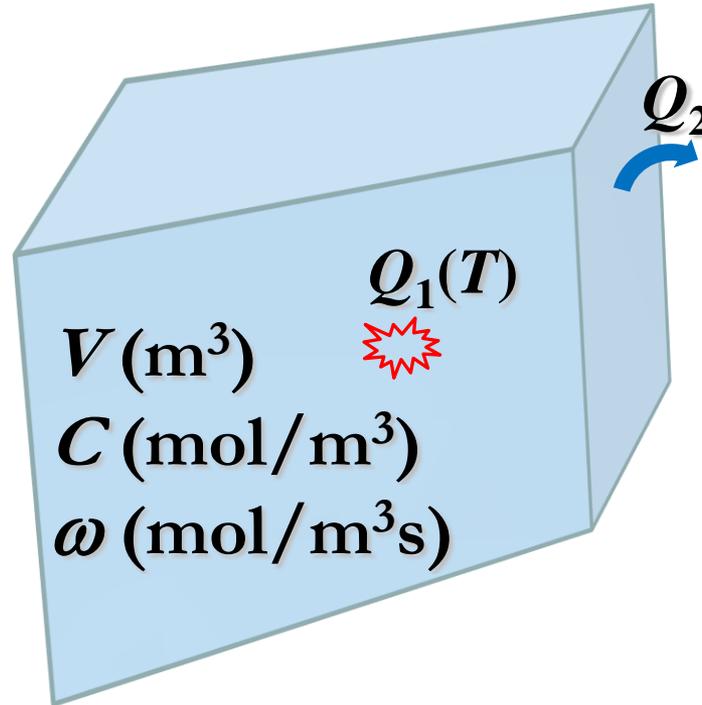
化学反应热

ω :

化学反应速率:

$$\omega = k_0 e^{-E_a/RT} c^n$$

取反应级数 $n=1$



表面传热系数:

α (W/m²K)

容器表面积:

S (m²)

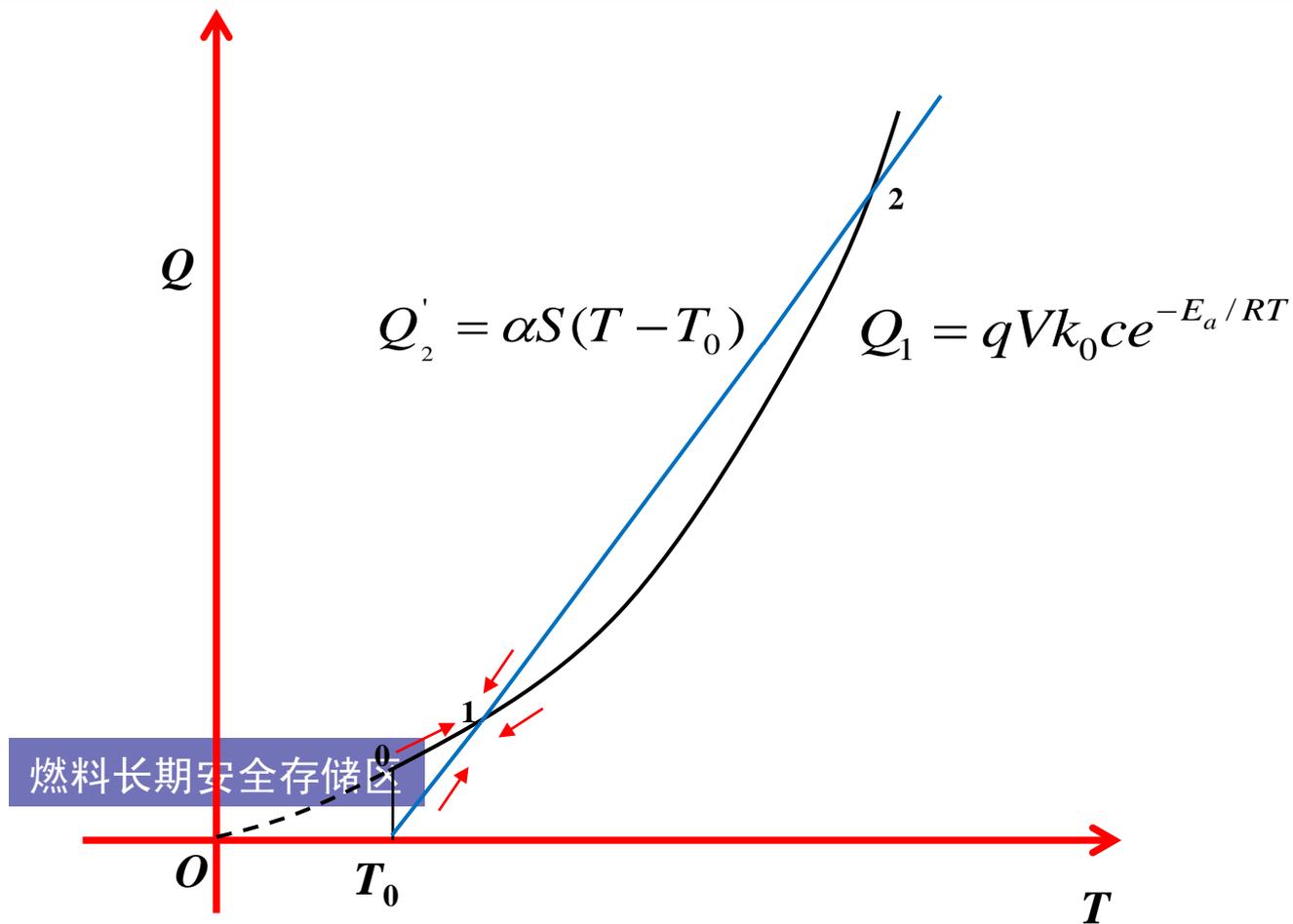
容器壁温:

T_0

$$Q_1 = q V k_0 c e^{-E_a/RT}$$

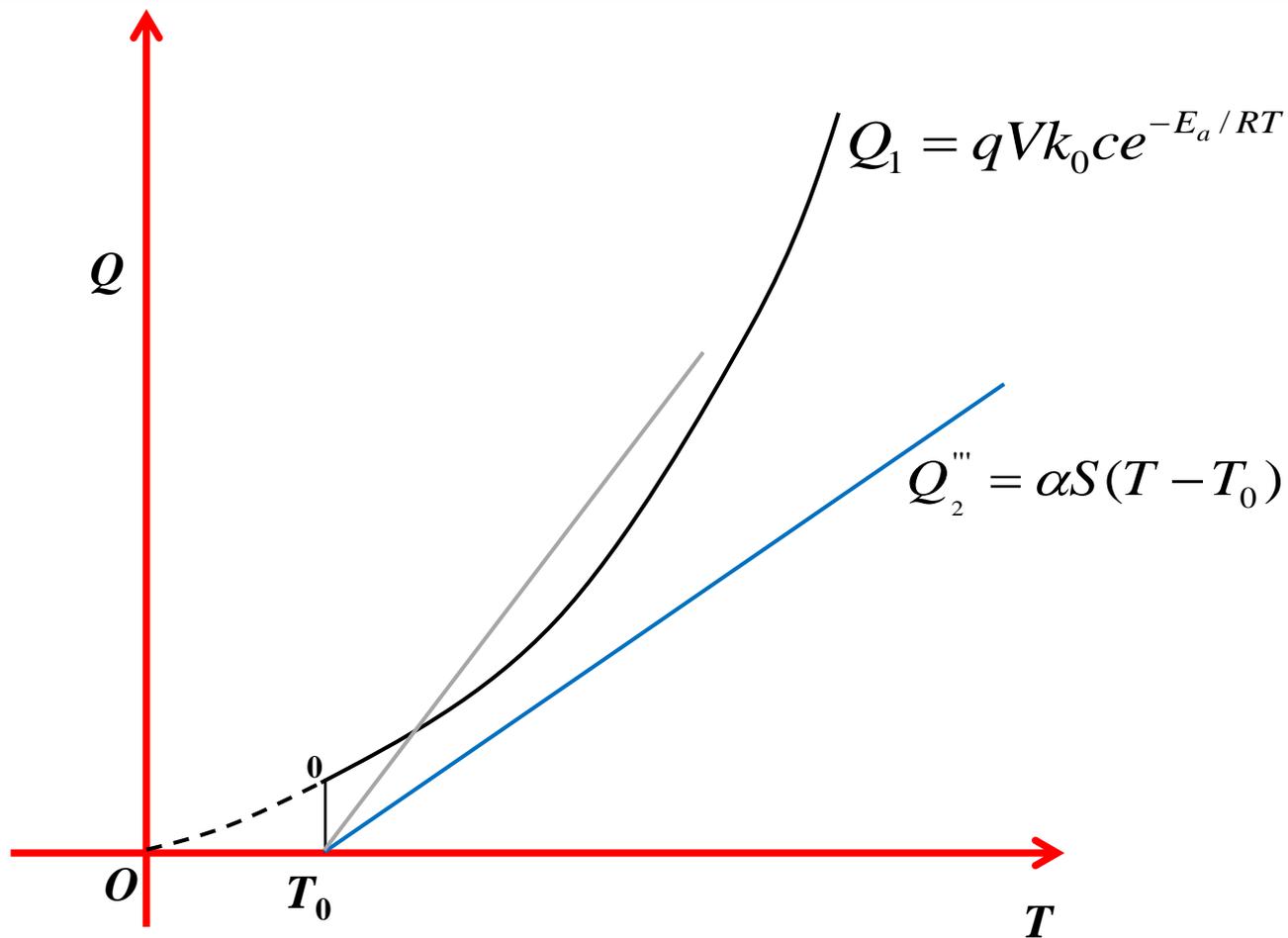
$$Q_2 = \alpha S (T - T_0)$$

散热强度对着火的影响



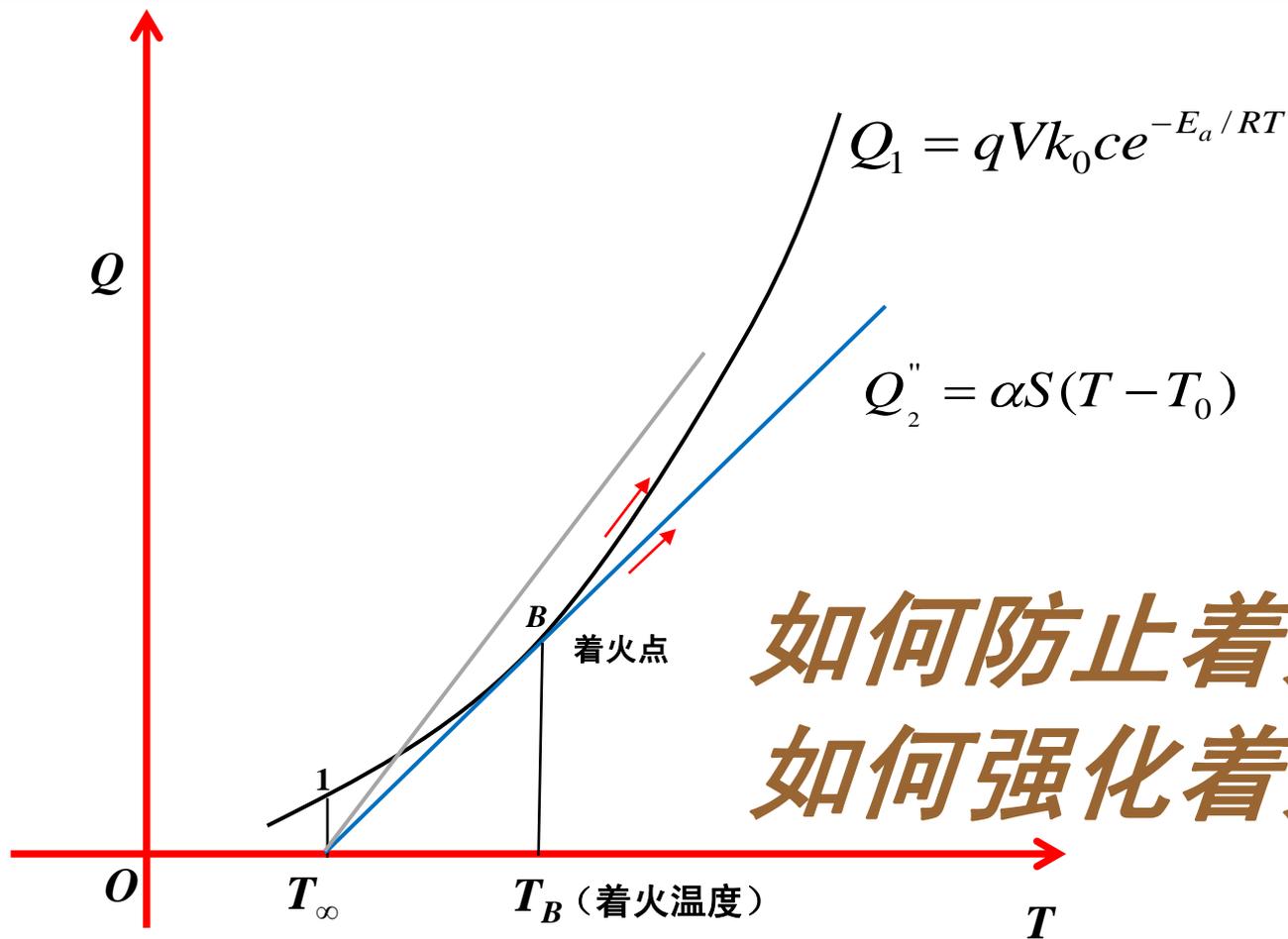
(散热强度较大时)

散热强度对着火的影响



(散热强度较小时)

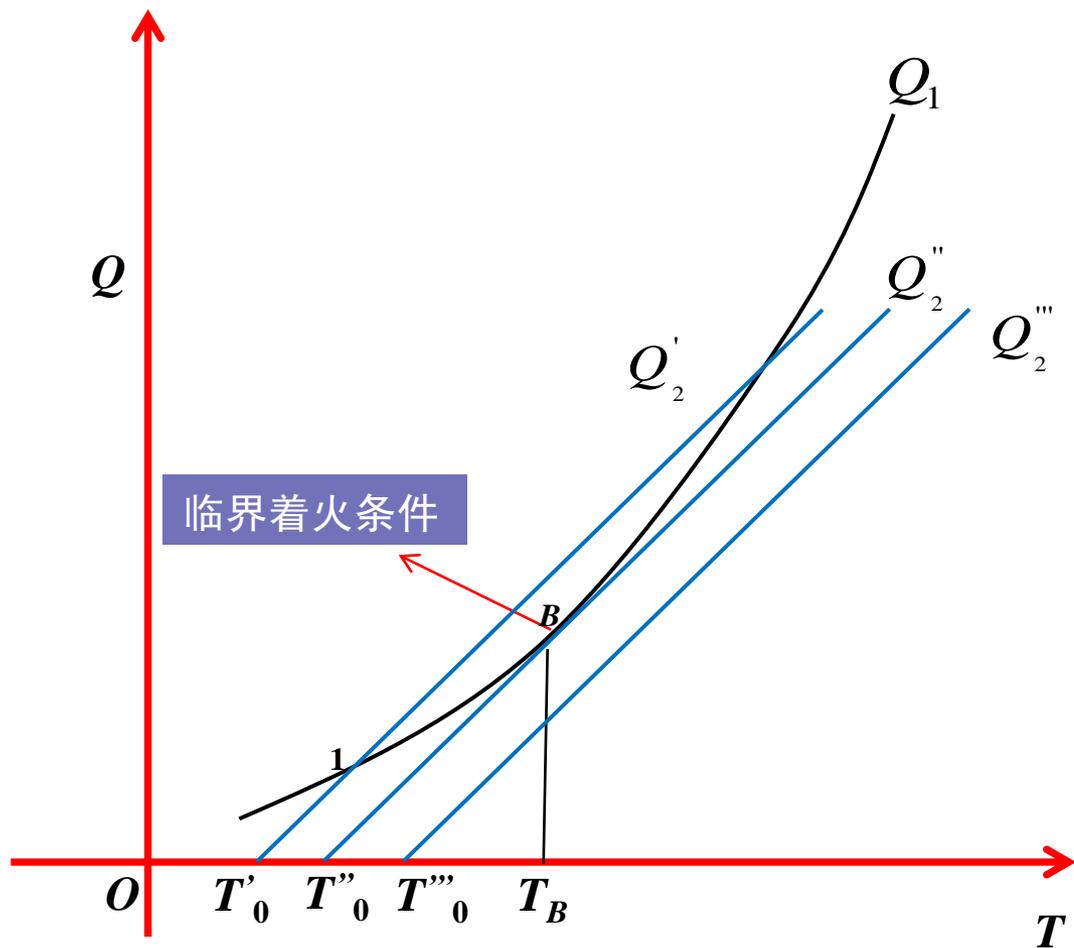
散热强度对着火的影响



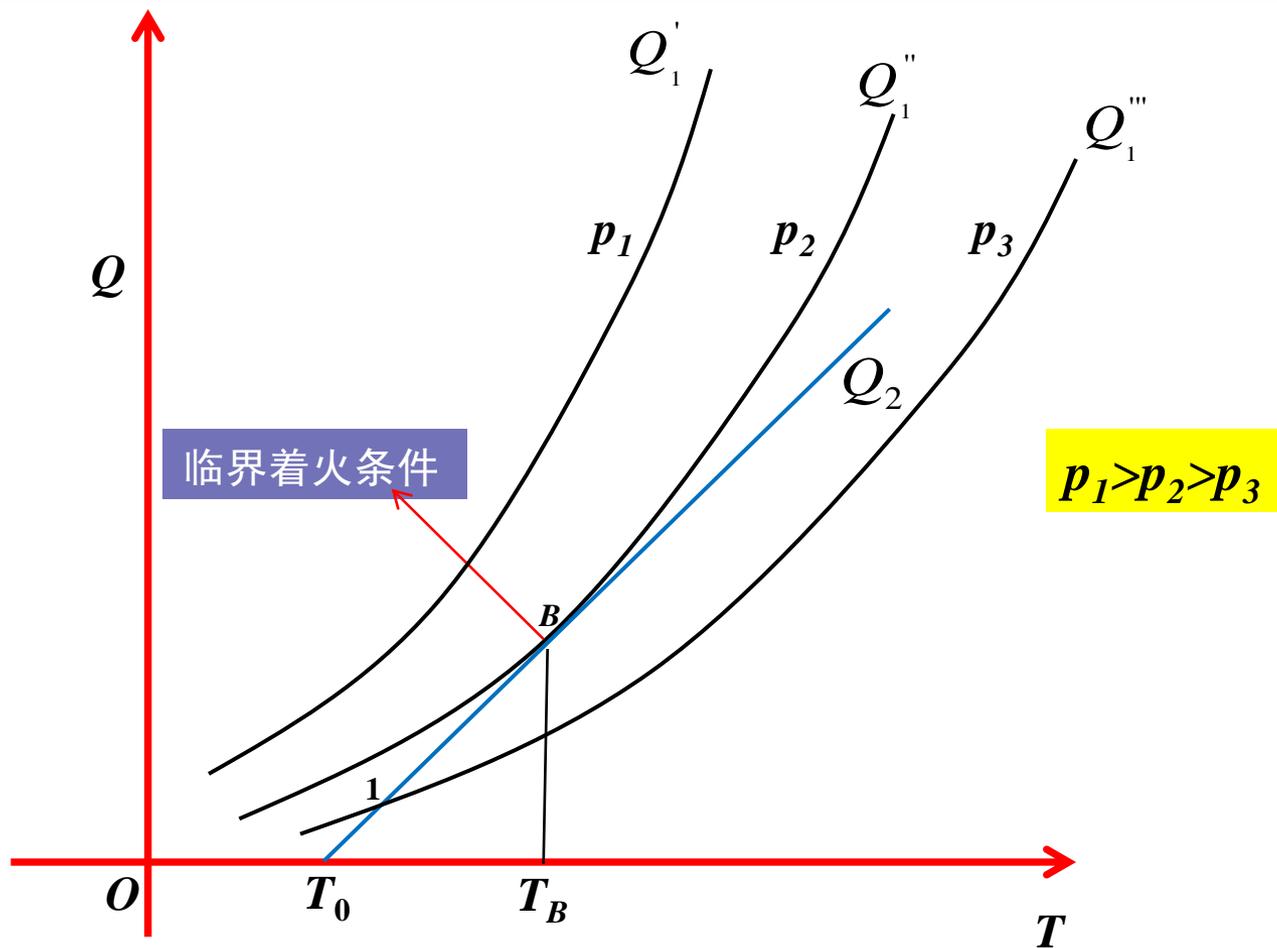
如何防止着火？
如何强化着火？

(临界状态)

壁温对着火的影响



压力对着火的影响



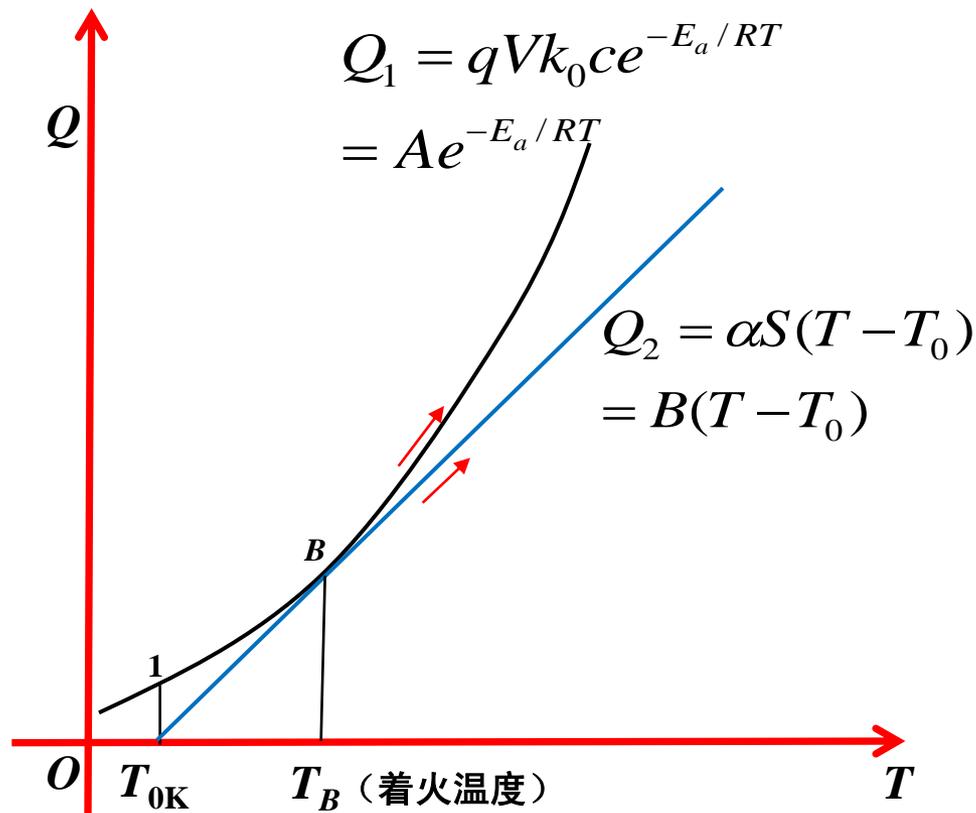
临界状态下 (T, P) 的关系

- ✓ 散热与放热相等，即：

$$Q_1 = Q_2$$

- ✓ 在曲线相切点 B 处的斜率应相等，即：

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ_2}{dT}$$



临界状态下 (T, P) 的关系

$$Q_1 = Q_2 \quad \longrightarrow \quad Ae^{-E_a/RT_B} = B(T_B - T_{0K}) \quad (1)$$

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ_2}{dT} \quad \longrightarrow \quad Ae^{-E_a/RT_B} (E_a/RT_B^2) = B \quad (2)$$

$$(1) \text{ 代入 } (2), \quad \longrightarrow \quad RT_B^2 - E_a T_B + E_a T_{0K} = 0$$

$$\text{解一元二次方程,} \quad \longrightarrow \quad T_B = \frac{1 - \sqrt{1 - 4(R/E_a)T_{0K}}}{2(R/E_a)}$$

利用级数展开, \longrightarrow

$$T_B = \frac{2(RT_{0K}/E_a) + 2(RT_{0K}/E_a)^2 + 4(RT_{0K}/E_a)^3 + \dots}{2(R/E_a)}$$

临界状态下 (T, P) 的关系

$$T_B = \frac{2(RT_{0K}/E_a) + 2(RT_{0K}/E_a)^2 + 4(RT_{0K}/E_a)^3 + \dots}{2(R/E_a)}$$

通常条件下，活化能 $E_a = 150 \sim 250$ kJ/mol， $T_{0K} = 500 \sim 1000$ K，

由于 $E_a \gg RT_{0K}$ ，略去高次项

$$\Rightarrow \Delta T_B = T_B - T_{0K} = RT_{0K}^2 / E_a \quad (3)$$

- 1、 ΔT_B 可判断系统能否自燃，若 $\Delta T > \Delta T_B$ ，则系统可自燃；
- 2、 T_B 很接近 T_{0K} （如： $T_{0K} = 700$ K， $E_a = 150 \sim 250$ kJ/mol， $\Delta T_B: 16 \sim 40$ K。

临界状态下 (T, P) 的关系

$$(T, P) \text{ 关系: } c = p_K / RT_{0K} \quad (4)$$

将着火温度公式(3): $\Delta T_B = T_B - T_{0K} = RT_{0K}^2 / E_a$ }

带入 $Q_1 = Q_2$: $Ae^{-E_a/RT_B} = B(T_B - T_{0K})$

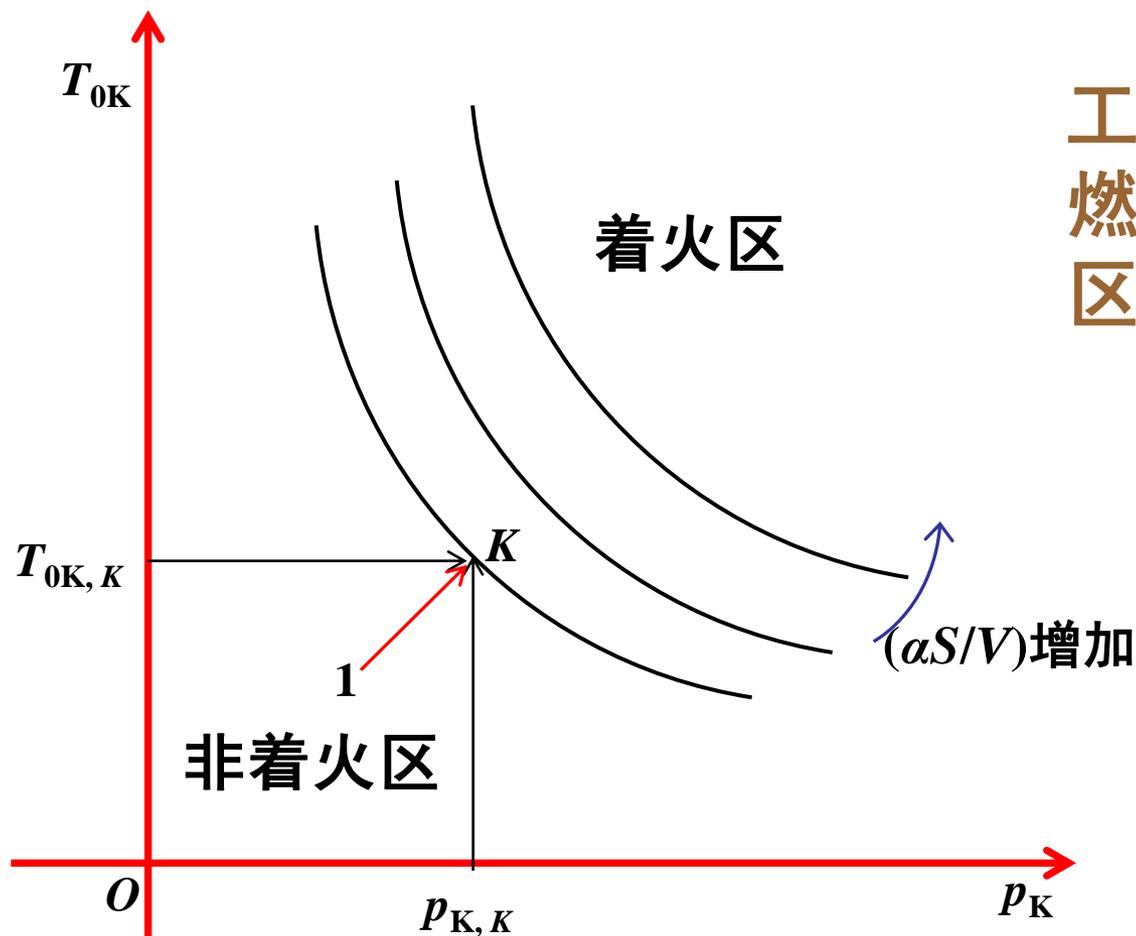
$$\Rightarrow qVk_0c^n e^{1-E_a/RT_{0K}} = \alpha S(RT_{0K}^2 / E_a) \quad (5)$$

取对数, 并令: $b = -(1 + \ln \frac{qVk_0E_a}{\alpha SR})$

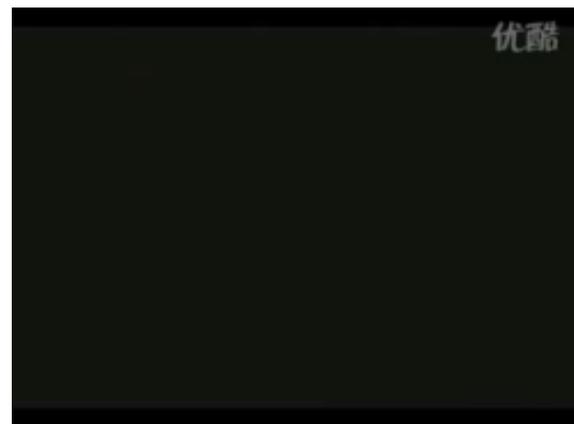
$$\Rightarrow \frac{p_K^n}{R^n T_{0K}^{n+2} e^{E_a/RT_{0K}}} = e^b \quad (6)$$

对于一定的容器和条件, $e^b = \text{常数}$;

着火临界条件下温度与压力关系



工程中，如何将可燃混合物从非着火区推向着火区？



蓄热-着火点-整体着火

着火临界条件下可燃物浓度的影响

假设反应物为可燃物a和氧化剂b

$$p_a = c_a RT, \quad p_b = c_b RT, \quad p = p_a + p_b \quad (7)$$

p 为可燃混合物全压, p_a , p_b 分别为可燃物a, b的分压力

假设反应为二级反应: $\omega = k_0 e^{-E_a/RT} c_a c_b \quad (8)$

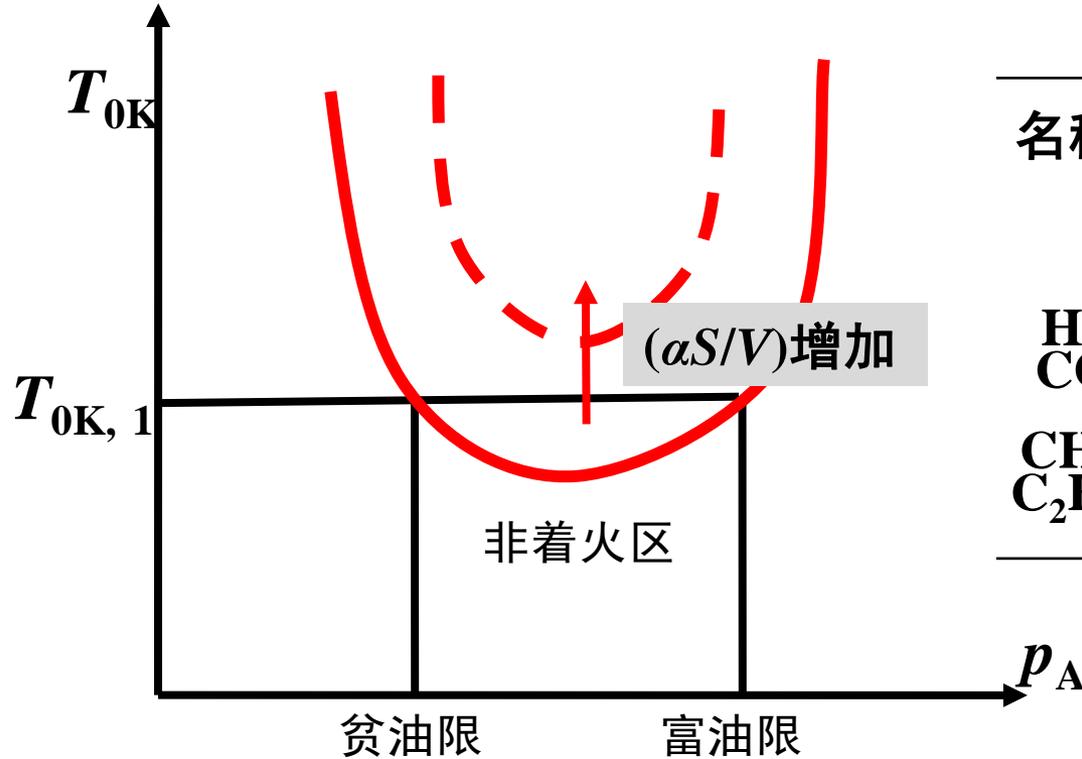
公式(8)、(9)代入着火临界条件下公式5($Q_1=Q_2$):

$$qV k_0 c^n e^{1-E_a/RT_{0K}} = \alpha S (RT_{0K}^2 / E_a)$$

$$\Rightarrow qV k_0 c_a c_b e^{1-E_a/RT_{0K}} \frac{p_a (p_K - p_a)}{(RT_{0K})^2} = \alpha S (RT_{0K}^2 / E_a) \quad (9)$$

着火情况下, p 达到 p_K

着火界限曲线



名称	着火温度 °C	可燃物着火 的浓度范围	
		低限 %	高限 %
H ₂	571	4.0	74.2
CO	609	12.4	73.8
CH ₄	632	4.6	14.6
C ₂ H ₆	472	2.9	14

能否突破着火界限实现燃烧？比如煤矿瓦斯气中甲烷的含量往往小于1%，如何实现低浓度的稳定燃烧？热力着火理论是否适用新型燃烧技术（超焓燃烧？）

谢谢！