

Fenmeihui Hunningtu De Chuanre Chuanzhi Xingneng

粉煤灰混凝土的 传热传质性能

鲁彩凤 著

中国矿业大学出版社

粉煤灰混凝土的传热传质性能

鲁彩凤 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书结合国内外有关资料,总结了作者近些年对粉煤灰混凝土的传热传质性能的研究成果。全书共分6章,内容包括:绪论、粉煤灰混凝土的微结构及孔隙水饱和度、人工和自然气候环境下混凝土微环境温度响应、人工和自然气候环境下混凝土微环境湿质响应、粉煤灰混凝土中气体的传输、氯离子在粉煤灰混凝土中的传输等。

本书可供建筑材料、土木工程、工程管理等专业的科研人员和工程技术人员从事科研、工程设计、工程检测及维护时参考,也可供高等院校的教师、研究生及高年级本科生作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

粉煤灰混凝土的传热传质性能 / 鲁彩凤著. — 徐州 :
中国矿业大学出版社, 2016. 12
ISBN 978 - 7 - 5646 - 3372 - 1

I. ①粉… II. ①鲁… III. ①粉煤灰混凝土—传热性质—研究 IV. ①TU528.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 307681 号

书 名 粉煤灰混凝土的传热传质性能
著 者 鲁彩凤
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏徐州中矿大印刷科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 9.75 字数 250 千字
版次印次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷
定 价 38.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

现在乃至今后相当长的时间内,钢筋混凝土仍是世界范围内应用范围最广、用量最大的建筑材料。全世界因为混凝土丧失耐久性造成的损失十分巨大,并且这一问题呈现越来越严重的趋势。因此,混凝土结构耐久性能的研究一直是国际、国内工程界关注的重大课题。在现有原材料资源条件下,实际工程中广泛使用的提高混凝土耐久性的主要技术途径是采用优质的外加剂和矿物掺合料。高效减水剂和矿物掺合料的应用,使混凝土进入了高性能时代,其中热电厂副产品的粉煤灰是世界各国使用最多的一种首选混凝土掺合材料。

混凝土耐久性能的各种破坏过程几乎都与混凝土的传热传质能力有密切关系,研究混凝土的传质传热过程对认识和解决混凝土的耐久性问题有着重要意义。各种介质在混凝土中的传输不是单一的过程,不同介质在混凝土中的传质方式可能是不同的,就是同一介质在不同环境下在混凝土中的传质方式也可能不同。因此,本书基于传递过程基本原理,从粉煤灰掺量影响混凝土微观结构出发,较系统研究了人工和自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境(包括温度和湿度)响应规律,以及气体、氯离子在粉煤灰混凝土中的传输性能;建立了粉煤灰混凝土微环境响应预计模型,以及气体、氯离子在粉煤灰混凝土中传输速率的预计方法。这不仅有助于对侵蚀环境中现有钢筋混凝土结构的耐久性寿命作出科学评估,同时对新建钢筋混凝土结构的耐久性优化设计也具有一定的意义。本书的研究若能为从事相关工作的同行提供一点参考和借鉴,作者倍感欣慰。

全书共分6章,具体内容如下:

第1章绪论:主要简介了传递过程的基本原理,为后述有关粉煤灰混凝土传热传质性能的研究提供理论基础。

第2章粉煤灰混凝土的微结构及孔隙水饱和度:从细微观角度研究粉煤灰混凝土中水泥浆体的微观形貌、孔隙结构特征以及孔隙水饱和度,能为粉煤灰

混凝土耐久性机理分析提供理论依据。

第3章人工和自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境温度响应:基于粉煤灰混凝土导热系数及温度响应的试验研究,提出粉煤灰混凝土导热系数预计模型以及温度响应预计模型;并进行了自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境温度响应的研究,从而为自然气候环境下粉煤灰混凝土耐久性退化规律的研究及耐久性使用寿命的预测、评估打下基础。

第4章人工和自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境湿质响应:基于人工气候环境下粉煤灰混凝土相对湿度响应试验,进行了相对湿度响应预计模型以及湿质扩散系数的研究;并进行了自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境湿度响应的研究。

第5章粉煤灰混凝土中气体的传输:基于气体在混凝土中的传质机理,重点研究了粉煤灰掺量对混凝土中气体扩散系数的影响情况,并建立了粉煤灰混凝土中气体扩散系数预计模型。

第6章氯离子在粉煤灰混凝土中的传输:从海洋环境下混凝土中氯离子传输机理出发,结合实验室加速模拟试验的检测分析,研究不同海洋环境条件下粉煤灰混凝土中氯离子传输的变化规律,确定了海洋气候条件及粉煤灰掺量对不同海洋环境条件下氯离子传输速率的影响程度;其次基于海洋大气环境下氯离子传输机理及试验结果,建立了海洋大气环境下氯离子传输速率预计模型。

在撰写本书过程中,参考和引用了国内外诸多公开发表的研究成果,得到了本人攻读博士的导师袁迎曙教授及同门师兄李富民教授、姬永生教授、耿欧教授、蒋建华副教授等的大力支持和帮助,并获得了“江苏建筑节能与建造技术协同创新中心开放基金”的资助,在此作者一并表示衷心的感谢!

由于作者的能力和水平所限,难免有疏漏、不足之处,敬请广大同行和读者批评指正。

作者

2016年11月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 热量传递原理	1
1.2 质量传递原理	4
第 2 章 粉煤灰混凝土的微结构及孔隙水饱和度	12
2.1 混凝土的微结构	12
2.2 试验原材料性能及粉煤灰混凝土配合比设计	20
2.3 粉煤灰掺量对混凝土中水泥浆体细观结构的影响	24
2.4 粉煤灰混凝土的孔隙结构	27
2.5 基于微环境温湿度影响的粉煤灰混凝土孔隙水饱和度	31
第 3 章 人工和自然气候环境下混凝土微环境温度响应	39
3.1 恒定气候环境中混凝土导热问题	39
3.2 混凝土导热系数	43
3.3 人工气候环境下粉煤灰混凝土微环境温度响应	49
3.4 自然气候环境下粉煤灰混凝土微环境温度响应	56
第 4 章 人工和自然气候环境下混凝土微环境湿质响应	64
4.1 混凝土内外环境湿质传输机理	64
4.2 人工气候环境下粉煤灰混凝土表层湿质传输试验	65
4.3 粉煤灰混凝土微环境相对湿度响应预计	71
4.4 自然气候环境下粉煤灰混凝土表层湿质传输试验研究	74
第 5 章 粉煤灰混凝土中气体的传输	77
5.1 混凝土中气体传输机理	77
5.2 混凝土中气体传输能力测试方法	79
5.3 混凝土中气体传输的主要影响因素	83
5.4 粉煤灰混凝土中气体扩散系数的研究	87
第 6 章 氯离子在粉煤灰混凝土中的传输	94
6.1 氯离子在混凝土中的传输机理	95
6.2 混凝土抗氯盐侵蚀试验研究方法	99
6.3 混凝土中氯离子传输过程的主要影响因素	108

6.4	氯离子侵蚀速率预计模型	112
6.5	人工模拟海洋环境下粉煤灰混凝土中氯离子传输过程试验研究	117
6.6	海洋环境下氯离子在粉煤灰混凝土中传输速率模型	130
6.7	海洋大气环境下粉煤灰混凝土中氯离子有效扩散系数	137
参考文献		142

第1章 绪 论

混凝土耐久性能的各种破坏过程几乎都与混凝土的传热传质能力有密切关系,如 CO_2 气体扩散到混凝土内引起混凝土碳化、氯离子传输到混凝土内达到钢筋表面引起钢筋脱钝锈蚀等,所以研究混凝土的传质传热过程对认识和解决混凝土的耐久性问题有着重要意义^[1-5]。各种介质在混凝土中的传输不是单一的过程,不同介质在混凝土中的传质方式可能是不同的,不同环境中同一介质在混凝土中的传质方式也可能不同。因此,本章主要介绍了传递过程的基本原理,为后述有关粉煤灰混凝土传热传质性能的研究提供理论基础。

1.1 热量传递原理

1.1.1 基本传热方式

热量传递是指热量在温度差作用下从一个物体传递至另外一个物体,或者在同一物体的各个部分之间进行传递的过程。按热量传热机理的不同,可将传热划分成三种基本方式:热传导(heat conduction)、热对流(heat convection)和热辐射(thermal radiation)^[6-10]。

(1) 热传导

热传导(导热)是指两个相互接触且温度不同的物体,或同一物体不同温度的部分间,在不发生相对宏观位移情况下所进行的热量传递过程。从微观角度来说,导热是依靠物质微粒的热运动传递能量的,温度较高的微粒具有较高的能量,它们和低温部分较低能量的微粒相互作用(如碰撞、扩散等),就形成了导热。

导热过程的快慢主要是由材料热物理性质参数决定的。导热系数 λ 表示在单位温度梯度作用下通过单位面积传递的热量,即:

$$\lambda = - \frac{q}{\frac{\partial t}{\partial x}} \quad (1-1)$$

式中, λ 为导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与材料种类、物质结构、体积密度、温度及湿度等因素有关; $\frac{\partial t}{\partial x}$ 为沿 x 方向的温度变化率(即温度梯度), K/m ; q 为空间热流密度值, W/m^2 。

如图 1-1 所示的一个大平板,左右两侧分别保持均匀恒定温度 t_1 、 t_2 ,且 $t_1 > t_2$,平壁厚度为 δ ,侧面积为 A ,则单位时间内从左向右的导热量 Φ_λ 与平壁材料性质有关,且和平壁两侧温差及侧面积成正比,与平壁厚度成反比,可表示为:

$$\Phi_\lambda = \lambda A \frac{t_1 - t_2}{\delta} = \lambda A \frac{\Delta t}{\delta} \quad (1-2)$$

式中, Φ_λ 为导热量, W ; λ 为导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,反映材料本身导热能力的物理参数; δ 为平壁厚度, m ; A 为侧面积, m^2 ; Δt 为温差,表示热量流动驱动力的大小, $\Delta t = t_1 - t_2$, $^\circ\text{C}$ 或 K 。

式(1-2)即为傅立叶导热定律。

(2) 热对流

热对流是由于液体、气体中温度不同的各部分之间发生宏观相对运动所引起的热量传递过程,它是在流体微团水平上进行的热量传递。

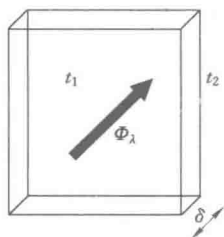


图 1-1 导热

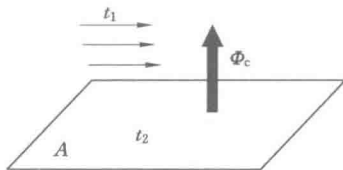


图 1-2 热对流

图 1-2 中,当流体温度为 t_1 、固体表面温度为 t_2 ,与流体的接触面积为 A ,则流体和固体表面间的对流热量 Φ_c 与流体、固体间的对流传热状况有关,且与流体、固体表面间温差成正比,与流体、固体间的传热面积成反比,可表示为:

$$\Phi_c = h_c A \Delta t \quad (1-3)$$

式中, Φ_c 为对流热量,W; h_c 为对流传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$,反映流体与固体表面间对流传热的强度程度; Δt 为温差或温压,表示流体与固体表面间对流传热驱动力的大小, $^{\circ}C$ 或 K ; A 为传热面积, m^2 。

式(1-3)即为牛顿冷却公式。

(3) 热辐射

凡温度高于绝对零度的物体均会向外界以电磁波的形式发射能量,这种过程称为辐射,物体发射的电磁波所具有的能量称为辐射能。一般物体辐射能的大小与物体表面温度有关,还受表面状况(如粗糙度、金属氧化等)复杂情况的影响。

工程上要研究的多是两个或两个以上物体间的辐射热交换,其中最常见的是某个物体表面与包围它的大环境间的辐射热交换,如图 1-3 所示。若设环境温度为 t_1 、物体表面温度为 t_2 ,则物体表面与环境间的净辐射热交换可表示为:

$$\Phi_r = \epsilon \sigma A (t_2^4 - t_1^4) \quad (1-4)$$

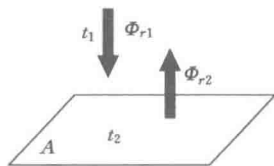


图 1-3 热辐射

式中, ϵ 为物体表面的发射率,描述实际物体与黑体发射热辐射能力的差别; σ 为黑体辐射常数; A 为发射辐射面积; t_2 为黑体表面绝对温度。

1.1.2 固体导热微分方程

对于任意导热体不论其内部热源如何、处于何种环境中,它的内部温度场分布可以通过导热微分方程来解决。导热微分方程是根据傅立叶导热基本定律和能量守恒原理建立的。

如图 1-4 所示在均质、各向同性的导热体内取微元体 $dx dy dz$,设顶点 (x, y, z) 的温度为 t ,则其对角点 $(x+dx, y+dy, z+dz)$ 的温度可表示为 $t + \frac{\partial t}{\partial x} dx + \frac{\partial t}{\partial y} dy + \frac{\partial t}{\partial z} dz$ 。

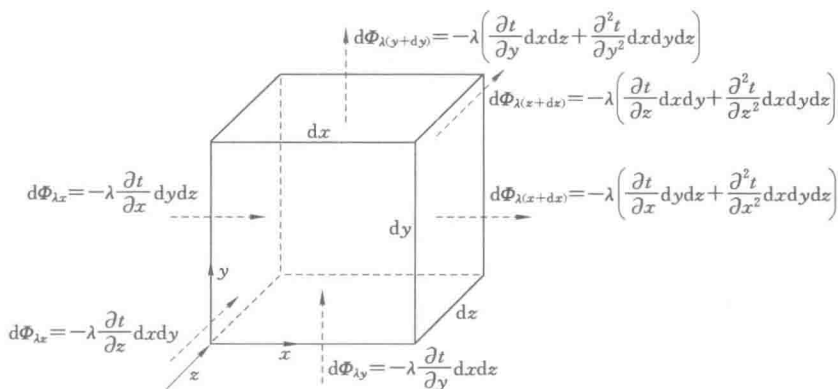


图 1-4 直角坐标系中微元体热平衡分析

根据傅立叶导热定律式(1-2),单位时间内通过微元体面积导入微元体的热流量分别为:

$$\begin{cases} d\Phi_{\lambda x} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} dydz \\ d\Phi_{\lambda y} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial y} dx dz \\ d\Phi_{\lambda z} = -\lambda \frac{\partial t}{\partial z} dx dy \end{cases} \quad (1-5a)$$

单位时间内通过微元体面积导出微元体的热流量分别为:

$$\begin{cases} d\Phi_{\lambda(x+dx)} = -\lambda \frac{\partial \left(t + \frac{\partial t}{\partial x} dx \right)}{\partial x} dydz = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial x} dydz + \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} dx dy dz \right) \\ d\Phi_{\lambda(y+dy)} = -\lambda \frac{\partial \left(t + \frac{\partial t}{\partial y} dy \right)}{\partial y} dx dz = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial y} dx dz + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} dx dy dz \right) \\ d\Phi_{\lambda(z+dz)} = -\lambda \frac{\partial \left(t + \frac{\partial t}{\partial z} dz \right)}{\partial z} dx dy = -\lambda \left(\frac{\partial t}{\partial z} dx dy + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} dx dy dz \right) \end{cases} \quad (1-5b)$$

记微元体内热源强度为 $\dot{\Phi}$,单位时间内内热源产生的热量可表示为 $\dot{\Phi} dx dy dz$ 。单位时间内微元体热力学能的增量表示为 $\rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} dx dy dz$ 。其中, ρ 为导热体密度, kg/m^3 ; c 为导热体比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; $\frac{\partial t}{\partial \tau}$ 为导热体温度变化率, K/s 。

根据微元体能量守恒,得:

$$d\Phi_{\lambda x} + d\Phi_{\lambda y} + d\Phi_{\lambda z} + \dot{\Phi} = d\Phi_{\lambda(x+dx)} + d\Phi_{\lambda(y+dy)} + d\Phi_{\lambda(z+dz)} + \rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} dx dy dz \quad (1-5c)$$

分别将上述各量、式(5-1a)和式(5-1b)代入式(5-1c)并整理得:

$$\rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) + \dot{\Phi} \quad (1-6)$$

式(1-6)即为直角坐标系下的导热微分方程,又称傅立叶导热微分方程,它表明导热体

内任一位置的温度变化是四周导热和内部自身产生热量双重作用的综合结果。

对于无内热源的物体, $\dot{\Phi}=0$, 导热微分方程式(1-6)成为:

$$\rho c \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \quad (1-7)$$

根据传热过程中物体内部温度场是否随时间发生变化, 传热可以分为稳态传热和非稳态传热: 稳态传热是指物体内部各点温度不会因传热而随时间变化的传热过程, 非稳态传热是指物体内部各点温度随传热时间而发生变化的传热过程。

对于稳态导热, $\frac{\partial t}{\partial \tau}=0$, 导热微分方程式成为:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \quad (1-8)$$

若研究的对象是圆柱体物体, 设圆柱体半径为 r , r 与 x 轴的夹角为 φ , 则使用极坐标表示的稳态导热微分方程为:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \quad (1-9)$$

求解导热微分方程, 在数学上总可以获得该方程的通解, 但就具体的工程实际问题, 还要求其满足带有各种具体实际问题特征的定解条件。定解条件一般包括四个方面:

- ① 几何条件——说明物体的形状及尺寸大小;
- ② 物理条件——说明物性参数或其他性质(如是否有内热源, 是否运动并确定其速度大小等);
- ③ 时间条件(初始条件)——当 $\tau=0$ 时物体内的温度分布;
- ④ 边界条件——说明所研究的物体与周围相接触的边界联系特征, 如表面温度、热流和边界与周围介质的换热情况等。

1.2 质量传递原理^[7-10]

物质在介质中因化学势差的作用发生由化学势高的部位向化学势低的部位迁移的过程, 称为质量传递, 它与动量传递、热量传递并列为三种传递过程。质量传递可以在一种相内进行, 也可能在相际进行。化学势的差异可由浓度、温度、压力和外加电场所引起。质量传递是一种广泛存在的现象。

各种介质(气体、液体、离子)在不同环境下混凝土中的质量传递过程, 基于驱动因素的作用机制不同, 通常可分为分子扩散和对流传质两种方式。分子扩散由分子热运动造成, 只要存在浓度差, 就能够在一切物系中发生。对流传质由流体微团的宏观运动所引起, 仅发生在流动的流体中。

1.2.1 分子扩散(diffusion)

分子扩散是指物质在浓度梯度存在时所发生的质量迁移。由于浓度梯度的存在, 系统内部将会自发地进行质量传递, 以使浓度差减至最低限度, 逐渐趋于一致, 如图 1-5(a)所示。分子扩散是分子无规则运动的结果。

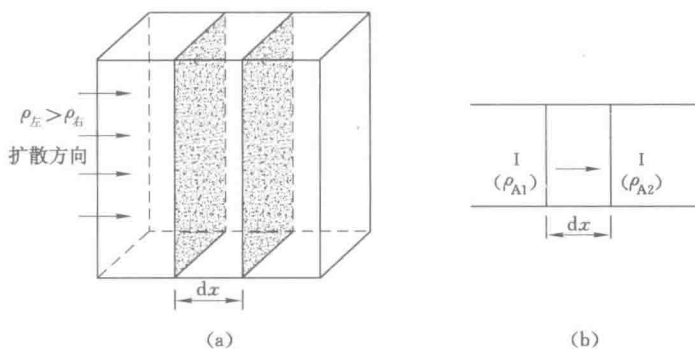


图 1-5 分子扩散

记单位时间内通过垂直于扩散方向参考平面的物质的量为分子扩散通量。在图 1-5 中,取垂直于扩散方向(记 x 方向)两单位参考平面 I、II,相距 dx ,两个面上物质 A 的质量浓度分别为 ρ_{A1} 、 ρ_{A2} 。则面 I 到面 II 上的物质的量为 $\rho_{A1} dx$ 、面 II 到面 I 上的物质的量为 $\rho_{A2} dx$ 。设原子平均跳动频率为 f ,则单位时间内跳离面 I 的物质的量为 $\rho_{A1} f dx$ 、单位时间内跳离面 II 的物质的量为 $\rho_{A2} f dx$,单位时间内两者的差值即为物质 A 在 x 方向的质量通量,即:

$$j_{Ax} = \frac{1}{2}(\rho_{A1} f dx - \rho_{A2} f dx) = -\frac{1}{2}f(\rho_{A2} - \rho_{A1}) dx \quad (1-10)$$

若令 $D_{Ax} = \frac{1}{2}f(dx)^2$,则式(1-10)可写成:

$$j_{Ax} = -\frac{1}{2}f(dx)^2 \frac{d\rho_A}{dx} = -D_{Ax} \frac{d\rho_A}{dx} \quad (1-11a)$$

式中, j_{Ax} 为 A 在 x 方向的质量通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,即单位时间内组分 A 通过与扩散方向相垂直的单位面积的质量; ρ_A 为物质 A 的质量浓度, kg/m^3 ; x 为扩散方向上的距离, m ; D_{Ax} 为物质 A 在扩散方向上的扩散系数, m^2/s ; $\frac{d\rho_A}{dx}$ 为物质 A 在扩散方向上的浓度梯度, $(\text{kg}/\text{m}^3)/\text{m}$ 。

式(1-11a)为 1885 年菲克首先提出的质量分子扩散的基本关系式,即著名的菲克第一定律,它表明:分子扩散通量除了与扩散物质的本性及温度、压力等环境条件有关,还与物质的浓度分布有关。式中负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反,即分子扩散朝着浓度降低的方向进行。通常情况下,采用摩尔浓度表达更为方便,即:

$$J_{Ax} = -D_{Ax} \frac{dc_A}{dx} \quad (1-11b)$$

式中, J_{Ax} 为物质 A 在 x 方向的摩尔通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; c_A 为物质 A 的摩尔浓度, kmol/m^3 ; $\frac{dc_A}{dx}$ 为物质 A 在扩散方向上的浓度梯度, $(\text{kmol}/\text{m}^3)/\text{m}$ 。

对于多维扩散,菲克定律可表示更普遍的形式,即:

$$J_A = -D_A \cdot \nabla C_A \quad (1-12a)$$

在直角坐标系中,式(1-12a)可表示为:

$$\begin{cases} J_{Ax} = -D_{Ax} \frac{\partial c_A}{\partial x} \\ J_{Ay} = -D_{Ay} \frac{\partial c_A}{\partial y} \\ J_{Az} = -D_{Az} \frac{\partial c_A}{\partial z} \end{cases} \quad (1-12b)$$

式中, $J_A = (J_{Ax}, J_{Ay}, J_{Az})^T$, J_{Ax}, J_{Ay}, J_{Az} 为在 x, y, z 方向上分子扩散通量分量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D_{Ax}, D_{Ay}, D_{Az} 为 x, y, z 方向上的分子扩散系数, m^2/s ; $\frac{\partial c_A}{\partial x}, \frac{\partial c_A}{\partial y}, \frac{\partial c_A}{\partial z}$ 为 x, y, z 扩散方向上的浓度梯度, $(\text{kmol}/\text{m}^3)/\text{m}$ 。

分子扩散有稳态与不稳态之分。若介质中各点浓度不随时间改变, 这种扩散称为稳态分子扩散。若系统内的浓度不仅随位置而变, 而且也随时间而发生改变, 这种扩散过程称为非稳态扩散过程。稳态分子扩散条件下, 浓度场只是位置的函数, 即 $c_A = c_A(x, y, z)$ 或 $\rho_A = \rho_A(x, y, z)$; 非稳态分子扩散条件下, 浓度场是位置和时间的函数, 即 $c_A = c_A(x, y, z, t)$ 或 $\rho_A = \rho_A(x, y, z, t)$ 。菲克第一定律只适用于稳态扩散的场合。

1.2.2 对流传质

对流(Convection)是指介质随着载体溶液发生整体迁移的现象, 宏观运动的流体与固体壁面之间的传质, 或两种互不相容的宏观运动的流体间的传质均为对流传质。一般情况下, 对流传质与系统的几何形状、流体的物性和流体特性以及浓度差有关, 单位时间内通过垂直于流体渗流方向参考平面的对流量可表示为:

$$N_{Ax} = k_c \Delta c_A \quad (1-13)$$

式中, N_{Ax} 为 x 方向上物质 A 的对流传质摩尔通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; k_c 为对流传质系数, m/s ; Δc_A 为界面浓度与流体平均浓度之差, kmol/m^3 。

介质在混凝土中发生的对流主要是混凝土孔隙液或外界环境中介质在压力或者毛细吸附力作用下产生的整体迁移。

(1) 压力渗透

渗透是指在压力梯度下, 流体(液体或气体)通过物质进行传输的能力, 渗透性是衡量多孔固体中流体流动速度的一种性质, 可以采用达西定律来描述。

达西定律是 1856 年法国水利工程师达西在研究城市供水问题时, 进行了将水通过填满砂粒管子的试验(试验装置如图 1-6 所示)^[11], 发现渗流量与过流断面面积、水力坡度(入口与出口单位长度上的压力差)成正比, 并与介质的透水性能有关, 基本关系式为:

$$Q = kA \cdot \frac{\Delta h}{L} \quad (1-14a)$$

或

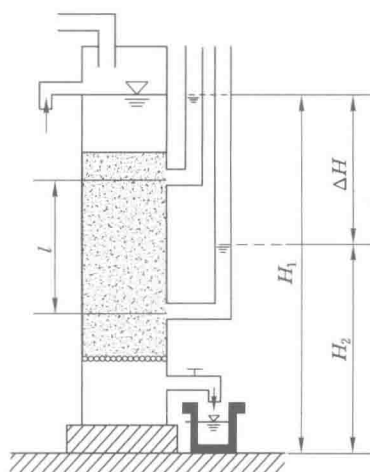


图 1-6 达西试验装置

$$v = \frac{Q}{A} = k \frac{\Delta h}{L} \quad (1-14b)$$

式中, Q 为水流量; A 为垂直于流动方向上的截面积; k 为渗透系数, 反映介质和流体性质的综合影响; $\frac{\Delta h}{L}$ 为水流动方向上的压力梯度; Δh 为水头压力, $\Delta h = H_1 - H_2$; L 为水流方向的试件长度; v 为渗流断面平均流速, 称为渗流速度。

达西定律虽然是对水做实验得出的, 但通过不同流体的大量渗流实验发现, 当保持压力差 h 不变时, 通过多孔介质的流量与流体的黏度成反比, 即式(1-14)中的渗透系数 k 包括了孔隙介质和流体这两个影响因素。若将孔隙介质和流体这两个因素对渗流的影响分开表示, 则达西定律可以用一个与流体性质无关的公式来表示:

$$v = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (1-15a)$$

达西定律是在等直径圆筒内均质砂土中进行的, 属于均匀渗流, 将其推广到非均匀、非恒定渗流中, 并考虑流速方向与压力梯度方向相反, 式(1-15a)的微分形式可表示为:

$$v = -\frac{k}{\mu} \cdot \frac{dp}{dl} \quad (1-15b)$$

式中, v 为渗流速率, cm/s; k 为渗透系数; μ 为流体黏度, cP; $\frac{dp}{dl}$ 为流动方向上的压力梯度, atm/cm。

(2) 毛细吸附

毛细现象(毛细管作用)是指液体在润湿(不润湿)情况下, 沿细微缝隙上升(下降)的现象, 如图 1-7 所示。毛细管中的液体上升或下降, 其起因源于液体的表面张力, 其动力源于毛细管中上下液面的压力差^[12]。

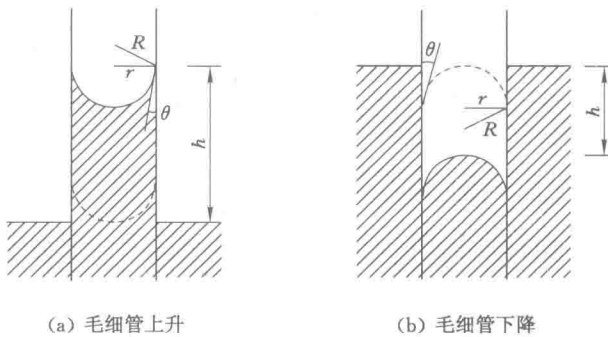


图 1-7 毛细现象

在液体与气体交界面, 厚度等于分子有效作用距离($\delta = 10^{-8}$ m)的一层液体, 称为表面层。液体表面层中有一种使液面尽可能收缩成最小的宏观张力, 称为表面张力, 表面张力是由于液体表面层内分子间相互作用与液体内部分子间相互作用的不同。当液体和固体管壁之间的附着力大于液体本身内聚力时, 就会产生毛细上升现象; 反之, 当液体和固体管壁之间的附着力小于液体本身内聚力时, 就会产生毛细下降现象。液体的表面张力越大, 缝隙越细, 毛细现象越显著。

液体对固体有润湿、不润湿两种情况,毛细管中的液体也会出现两种弯月面:当液体润湿管壁时,管内液面为凹面;液体不润湿管壁时,管内液面为凸面。由于表面张力的作用,在弯曲表面的液体与平面情况不同,在曲界面两侧存在压力差,或者说表面层处的液体分子总是受到一种附加的指向球心的收缩压力,即附加压力。附加压力总是指向液面的曲率中心,液面凸向一侧压力小,如图 1-8 所示。

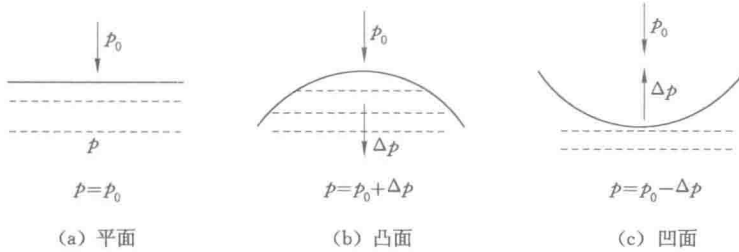


图 1-8 不同曲率液面的附加压力

设毛细管半径为 r ,接触角为 θ (图 1-7),则液面的曲率半径为:

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \quad (1-16)$$

液面附加压力可表示为:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (1-17)$$

液体在毛细管中上升(或下降)的高度 h 与液体的表面张力 γ 有关。对于凹液面, Δp 方向向上,毛细管中液面下液体压力比底部液体的压力小,因为底部液体与外部液体平面的压力相同,也与大气压力相同。受底部压力的推动,管内液面上升,当上升高度为 h ,毛细管底部与毛细管液面的压力差与液体的质量平衡时,即:

$$\frac{2\gamma}{r} \cos \theta = \rho g h \quad (1-18)$$

解得:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1-19)$$

式中, h 为毛细管中液体上升或下降的高度; r 为毛细管半径; θ 为接触角; ρ 为液体密度; γ 为表面张力。

式(1-19)即为毛细上升公式,也称 Jurin 准则。

对于凸液面, Δp 方向向下,毛细管中液面下降,下降高度与式(1-19)相同。

1.2.3 传质衡算微分方程

系统中发生质量传递时,可根据质量守恒定律,建立描述物质浓度分布的微分质量衡算方程。如图 1-9 所示,在直角坐标系中任取一固定位置、固定体积的控制微元体 $dx dy dz$,依据质量守恒定律,则有:

$$\begin{aligned} \text{物质 A 累积的} &= \text{物质 A 输入的} - \text{物质 A 输出的} + \text{物质 A 化学反应} \\ \text{质量速率} &= \text{质量速率} - \text{质量速率} + \text{生成的质量速率} \end{aligned} \quad (1-20)$$

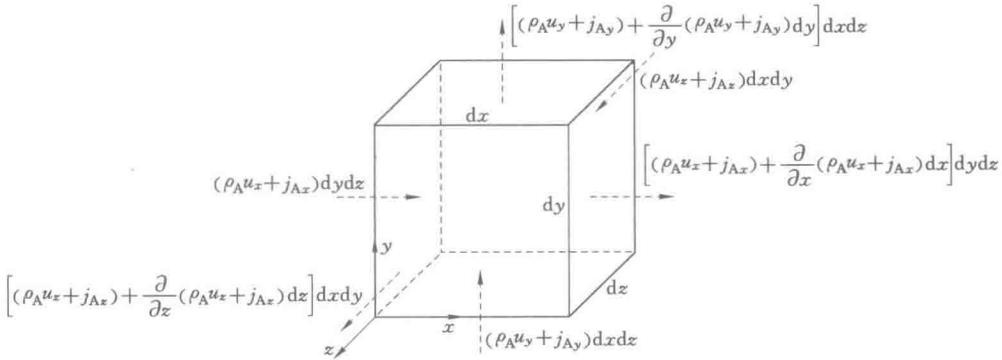


图 1-9 物质 A 微分质量衡算

物质 A 输入或输出微元体的质量速率可以分别从 x 、 y 、 z 三个方向来考虑。物质 A 在微元体各个面的输入或输出质量速率，一是靠流体的流动，二是靠分子扩散。记流体在直角坐标系中流动的速度分量分别为 u_x 、 u_y 、 u_z ，物质 A 的质量浓度为 ρ_A ，则由于流体流动所携带物质 A 在三个方向上的质量通量分别为： $\rho_A u_x$ 、 $\rho_A u_y$ 、 $\rho_A u_z$ 。记物质 A 在三个方向上的分子扩散通量分别为 j_{Ax} 、 j_{Ay} 、 j_{Az} 。

x 、 y 、 z 三个方向上，物质 A 从微元体输入的质量速率分别为： $(\rho_A u_x + j_{Ax}) dy dz$ 、 $(\rho_A u_y + j_{Ay}) dx dz$ 、 $(\rho_A u_z + j_{Az}) dx dy$ 。

从微元体输出的质量速率分别为 $\left[(\rho_A u_x + j_{Ax}) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_A u_x + j_{Ax}) dx \right] dy dz$ ， $\left[(\rho_A u_y + j_{Ay}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_A u_y + j_{Ay}) dy \right] dx dz$ ， $\left[(\rho_A u_z + j_{Az}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_A u_z + j_{Az}) dz \right] dx dy$ 。

于是物质 A 在 x 、 y 、 z 三个方向上输入与输出微元体的质量速率之差分别为：

$$-\frac{\partial}{\partial x} (\rho_A u_x + j_{Ax}) dx dy dz, -\frac{\partial}{\partial y} (\rho_A u_y + j_{Ay}) dx dy dz, -\frac{\partial}{\partial z} (\rho_A u_z + j_{Az}) dx dy dz$$

物质 A 在微元体内累积的质量速率记为 $\frac{\partial \rho_A}{\partial \tau} dx dy dz$ 。

由于有化学反应发生，物质 A 或为生成物或为反应物。设单位体积中物质 A 的化学反应速率为 R_A ，当 A 为生成物时为正值，为反应物时为负值。则微元体内由于化学反应所产生的物质 A 的速率为 $R_A dx dy dz$ 。

将以上述各量代入式(1-20)得：

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho_A u_x + j_{Ax})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho_A u_y + j_{Ay})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho_A u_z + j_{Az})}{\partial z} - R_A = 0 \quad (1-21a)$$

将式(1-21a)展开，并根据不可压缩流体的连续体方程 $\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$ ，即有：

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial \tau} + u_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} + \frac{\partial j_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial j_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial j_{Az}}{\partial z} - R_A = 0 \quad (1-21b)$$

上式中，前四项可以用密度的随体导数表示为 $\frac{D\rho_A}{Dt}$ ，分子扩散通量由式(1-11b)可得：

$$\begin{cases} \frac{\partial j_{Ax}}{\partial x} = -D_A \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} \\ \frac{\partial j_{Ay}}{\partial y} = -D_A \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} \\ \frac{\partial j_{Az}}{\partial z} = -D_A \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \end{cases} \quad (1-21c)$$

则由式(1-21b)可得:

$$\frac{D\rho_A}{D\tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-22)$$

式(1-22)即为质量传递微分方程,也可以采用摩尔浓度表示为:

$$\frac{Dc_A}{D\tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-23)$$

式(1-22)或式(1-23)反映了物质 A 浓度场 $\rho_A = \rho_A(x, y, z, \tau)$ 或 $c_A = c_A(x, y, z, \tau)$ 所应遵循的微分关系,它适用于不可压缩液体的稳态和非稳态物理传质过程。在质量传递的实际过程中,质量传递微分方程式可根据具体情况加以简化。

(1) 无化学反应

对于不可压缩流体,若没有化学反应,有 $R_A = 0$,则式(1-22)或式(1-23)可简化为:

$$\frac{D\rho_A}{D\tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-24a)$$

$$\frac{Dc_A}{D\tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-24b)$$

(2) 无整体流动

若介质载体溶液不运动(即为固体或停滞流体),有 $u_x = u_y = u_z = 0$,则无整体流动且无化学反应的质量传递微分方程由式(1-22)或式(1-23)可简化得到为:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial \tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-25a)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-25b)$$

式(1-25)也称为菲克第二定律。该方程用于描述固体、静止液体以及流体所组成的二元体系内的扩散。

(3) 稳定流动

考虑不可压缩流体又没有化学反应的稳定流动, $R_A = 0$, $\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$,则式(1-22)或式(1-23)可简化为:

$$u_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} = D_A \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-26a)$$

$$u_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_A \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) \quad (1-26b)$$

(4) 稳态传质

对于稳态传质,由于物质浓度不是时间的函数,即 $\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$,则式(1-26)可进一步