

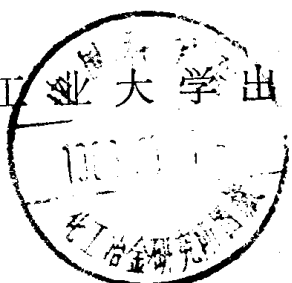
76.1031
463

76.1031
463

冶金动力学

莫鼎成 编

中南工业大学出版社



冶金动力学

莫鼎成 编

责任编辑：秦瑞卿

*

中南工业大学出版社出版发行

长沙潇湘印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本：787×1092 1/32 印张：14.375 字数：335千字

1987年9月第1版

1987年9月第1次印刷

印数0001——2000

*

ISBN 7-81020-077-1/TF·006

统一书号：15442·027

定价：2.35元

水471/31
目 录

绪 言	(1)
第一章 化学反应速度的基础知识	(4)
§ 1.1 化学反应速度	(4)
§ 1.2 复杂反应的分析方法	(7)
§ 1.3 非均相反应	(11)
§ 1.4 数学模型	(19)
第二章 传质基础	(22)
§ 2.1 分子传质	(22)
§ 2.2 扩散系数	(30)
§ 2.3 对流传质	(52)
第三章 传质微分方程及扩散传质	(56)
§ 3.1 传质微分方程	(56)
§ 2.2 稳态扩散传质	(63)
§ 3.3 非稳态扩散	(94)
第四章 对流传质及相间传质理论	(117)
§ 4.1 边界层与对流传质	(117)
§ 4.2 对流传质系数的因次分析	(132)
§ 4.3 边界层的分析	(181)

§ 4.4 传递过程的相似性·····	(139)
§ 4.5 各种几何形状固体-流体传质系数·····	(142)
§ 4.6 悬浮于搅拌器中的固-流相传质·····	(151)
§ 4.7 相间传质的理论·····	(157)
第五章 无孔隙固体与气体间的反应·····	(173)
§ 5.1 单一颗粒固-流体系·····	(173)
§ 5.2 收缩的无孔隙性固体·····	(177)
§ 5.3 收缩未反应核模型·····	(193)
§ 5.4 固体颗粒大小变化时的情况·····	(208)
§ 5.5 反应级数的影响·····	(213)
§ 5.6 非等温情况下的气-固反应·····	(215)
第六章 多孔固体的气-固反应·····	(326)
§ 6.1 孔隙性固体的气化反应·····	(326)
§ 6.2 有固相产物形成时的气-固反应·····	(243)
§ 6.3 结构变化的影响·····	(257)
§ 6.4 气-固反应应用实例·····	(264)
第七章 液-固反应动力学·····	(283)
§ 7.1 浸出过程动力学·····	(283)
§ 7.2 外扩散过程控制的特征·····	(290)
§ 7.3 内扩散步骤控制的特征·····	(293)
§ 7.4 具有多个溶解反应的扩散动力学·····	(295)
§ 7.5 过程在动力学区内进行的特征·····	(298)
§ 7.6 浸出动力学的研究方法·····	(302)

§ 7.7 金属、硫化物、氧化物的浸出机理与动力学…	(312)
§ 7.8 从溶液中析出晶体的动力学……………	(332)
§ 7.9 置换过程动力学……………	(333)
第八章 气-液相反应动力学……………	(340)
§ 8.1 气泡的形成……………	(340)
§ 8.2 液体中气泡的运动……………	(352)
§ 8.3 分散气泡体系……………	(357)
§ 8.4 气泡与液体间的传质……………	(358)
§ 8.5 双膜层理论在气-液相反应中的应用……………	(364)
§ 8.6 铜铈吹炼动力学……………	(368)
§ 8.7 炉渣的氧化……………	(371)
§ 8.8 气相和二液相间的作用……………	(375)
第九章 液-液相反应动力学……………	(385)
§ 9.1 界面现象……………	(385)
§ 9.2 二个连续的液相间的反应动力学……………	(388)
§ 9.3 分散相在连续相中的运动及其传质……………	(399)
§ 9.4 控制步骤的判别……………	(410)
第十章 固-固相反应……………	(413)
§ 10.1 固-固相间的扩散……………	(414)
§ 10.2 固-固相反应模型……………	(424)
§ 10.3 气相在固-固相反应中的作用……………	(442)
§ 10.4 中间产物为气相的固-固相反应的数学模型…	(445)

绪 言

任何一种冶金生产过程。大致上都可由三个部分所组成，即原材料的处理、原料之间的化学反应以及反应产物的分离和提纯等。其中某些部分如原材料的处理（矿石的破碎、筛分、球团等）和反应物的分离（沉降、过滤、除尘等）多为物理过程，不是本课程的研究对象。本课程的目的在于讨论冶金生产中的某些类型反应的动力学规律。

化学反应动力学包括微观动力学（经典的动力学）与宏观动力学。所谓微观动力学是指在理想的条件下（例如温度恒定）研究化学反应进行的速度和机理。但是在工业生产中，化学反应进行的条件是十分复杂的，往往由于其它物理过程的同时存在，而使得化学反应不是单一的过程，而是若干过程的总和。宏观动力学的任务就是研究在工业生产条件下过程进行的速度。它不同于微观动力学之处在于：除化学反应外，还要考虑到其它的物理过程，即传质过程、传热过程和动量传递过程。以硫化物的焙烧过程为例，由于焙烧过程是气-固相反应，反应必然发生在两相的界面上，空气中的氧必须向固相表面传递，然后才在固相表面上进行反应，这就要涉及到传质的问题。反应的气相产物二氧化硫又需从气-固相的界面向气流主体中传递。在固相的硫化物与气相中的氧发生化学反应时有一定的热效应产生，因而在固相与气相间就存在一定的温度差，产生了气-固相之间的热量传递过程。而流体力学条件，即气

体的运动特性又对传热及传质过程有着重要的影响。宏观动力学就是以被这些物理过程所复杂化了的化学反应为研究对象，确定物理因素在反应过程中所起的作用，这就是本课程的任务。

反应动力学往往因其是否发生在均相中而有很大的差异。微观动力学主要涉及到均相反应，而宏观动力学可以是均相的也可以是非均相反应。在冶金中的反应类型（见表1）主要是非均相反应，也有均相反应，如可燃气体的燃烧。本课程将讨论非均相反应的宏观动力学规律。

表1 冶金中非催化反应类型

反应类型	实 例
固-气	物理的：吸附 化学的：金属的氧化，硫酸盐、碳酸盐的分解，硫化物的氧化或氧化物用气体还原
固-液	物理的：熔化，溶解-结晶 化学的：浸出，置换沉淀
固-固	物理的：烧结、固相中的相变 化学的：氧化物用固体炭还原
液-气	物理的：蒸馏、冷凝、吸收 化学的：转炉吹炼，用水吸收气体
液-液	溶剂萃取，炉渣-金属（铕）反应，液体金属-液体金属的萃取

宏观动力学的研究方法与微观动力学不同，微观动力学的研究是依靠一些精密仪器，如质谱仪和示踪原子技术等；非均

相的宏观动力学的研究，主要是应用数学模型，即对体系的反应情况加以简化，使其能用一定的数学式表示反应速度与其影响因素间的关系。

为了清楚地了解非均相宏观反应动力学的现象和规律，就必须对其中的每一个步骤都有清楚的理解。其中主要涉及到传质方面的知识，特别是非均相传质的知识。概括起来，课程内容将包括二个基本部份：传质与各种非均相体系的动力学规律。至于流体动力学（或动量传递过程）与传热过程请参阅化工原理的有关章节。

本书承蒙刘纯鹏教授在百忙之中阅读了全部手稿，提出了不少宝贵的意见，编者表示感谢。

第一章 化学反应速度的基础知识

在讨论传质过程和非均相反应动力学的模型之前，先将一些以后用到的基本概念和基本方法作一介绍。

§ 1.1 化学反应速度

化学反应过程中，单位体积中单位时间内物质质量的变化称为化学反应速度。这里的物质可以是反应物，也可以是生成物，物质的量可以用摩尔数表示，也可以用重量表示。

对反应 $aA + bB = cC + dD$ 而言，物质A的反应速度可表示为：

$$\nu_A = -\frac{1}{V} \frac{dG_A}{dt} \quad (1-1)$$

式中 a 、 b 、 c 和 d 为化学计量系数； V 为混合物的体积； t 是反应开始到反应过程中任一瞬间所经历的时间； G_A 为体积 V 中所包含的A物质的摩尔数。同时各种物质（反应物或生成物）的化学反应速度间还存在下列关系：

$$\nu_A : \nu_B : \nu_C : \nu_D = a : b : c : d \quad (1-2)$$

或
$$\nu_A = \frac{a}{b} \nu_B = \frac{a}{c} \nu_C = \frac{a}{d} \nu_D \quad (1-2a)$$

若反应体系的体积不变或变化很小时，则反应速度可用其浓度变化速度来表示：

$$\begin{aligned} \gamma_A &= -\frac{dC_A}{dt}, \quad \gamma_B = -\frac{dC_B}{dt}, \\ \gamma_C &= \frac{dC_C}{dt}, \quad \gamma_D = \frac{dC_D}{dt} \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中 C_A 、 C_B 、 C_C 和 C_D 表示相应于物质A、B、C和D的体积摩尔浓度。

但是这种情况只适用于稀溶液中的反应或者闭合容器中的气相反应。

在冶金过程中还常采用重量百分浓度作为浓度单位，在恒容的条件下，可用反应物A的百分浓度变化率表示反应速度。

而重量百分浓度与体积摩尔浓度之间存在有下列关系：

$$\begin{aligned} -\frac{100M_A}{\rho} \left(\frac{dC_A}{dt} \right) &= -\frac{100M_A}{\rho V} \left(\frac{dG_A}{dt} \right) \\ &= -\frac{d[A\%]}{dt} \end{aligned} \quad (1-4)$$

$$\text{或} \quad -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{\rho}{100M_A} \frac{d[A\%]}{dt} \quad (1-4a)$$

式中 M_A 为A的分子量， ρ 为体系的密度。

由上式可以看出，只有在恒容条件下，并且反应前后体系的重量不变或变化很小时，才可以用重量百分浓度的变化率来表示反应速度。

对多相反应而言，反应速度是指在单位时间内，在单位表面积上组分的转化量，即

$$\gamma_A = -\frac{1}{S} \frac{dG_A}{dt} \quad (1-5)$$

S ——反应表面积。

或单位重量的组份变化速度，即

$$r_A = -\frac{1}{W} \frac{dG_A}{dt} \quad (1-6)$$

W 指在气-固反应体系中固体物的重量。

上面二个表达式仅对反应体系的表面积或固体的重量不随反应时间而变化时，才是适合的，即对非均相催化型反应才是适合的。此时表面积和固体重量等均是指催化剂而言。对非催化型的多相反应来说，则 S 与 W 的意义并不明确。因此，在讨论多相反应的速度时要注意其物理意义。

化学反应速度也常采用反应的转化率 x_A 来表示，在恒容反应条件下

$$r_A = C_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (1-7)$$

C_{A0} ——反应物A的起始浓度。

化学反应在恒温条件下的反应速度与反应物浓度之间的关系，一般都是根据实验数据而确定的指数关系，即

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^a C_B^b \quad (1-8)$$

式中 k_A ——A物质的反应速度常数；另外，只有在基元反应的情况下，各种反应物浓度的指数才与反应式中各反应物的计量系数相等，而相反的情况并不成立。

如果生成物（C或D）的浓度也影响反应速度，这种效应称为自动阻化（降低反应速度），或自动催化作用（加速反应速度）。一般在这种情况下，反应的级数就失去了意义。如果一种既不是反应物又不是生成物的物质能影响反应速度，则此

物质可按其影响速度的性质不同，而分别称为阻化剂或催化剂。

§ 1.2 复杂反应的分析方法

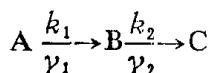
在实际化学反应中，基元反应是极少的，大多数反应均为非基元反应或复杂反应。它们都由若干个基元反应所构成。由于基元反应间的组合方式可以多种多样，因此就有各种复杂反应。处理复杂反应的方法常基于下列二条原理：

- ① 反应独立性原理；
- ② 稳态或准稳态近似原理。

所谓反应独立性原理是指：“体系中发生由几个基元反应所组合成的复杂反应，这些基元反应各自服从质量作用定律，彼此互不影响”。也就是说体系中某物质的浓度变化率等于体系内各基元反应中该种物质浓度变化率的代数和。

除反应独立性原理外，还必须采用稳态或准稳态的方法，才能处理复杂反应。

对于简单串联反应即由二个一级基元反应构成的串联反应：



第一步反应的速度为

$$\gamma_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (1-9)$$

第二步反应的速度为：

$$\gamma_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B \quad (1-10)$$

中间产物B的生成速度，根据反应独立性的原理：

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (1-11)$$

最终产物C的生成速度为： $\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$

运用物理化学知识，通过解微分方程式的方法可以求出各种物质的浓度随时间变化的关系。

如图1-1所示，中间产物B的浓度在某一时间达到最大值。但 C_B 曲线的形状取决于速度常数的比值 k_2/k_1 以及二者的差 $\Delta k = k_2 - k_1$ ，其关系见图1-2，它表示当 $k_2/k_1 = 10$ 时，不同的 Δk 值对 C_B 曲线形状的影响。由图中可以看出当 Δk 愈小时， C_B 的浓度就愈稳定。

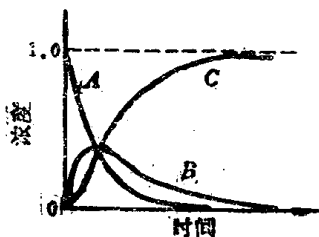


图1-1 各种物质的浓度随时间变化关系

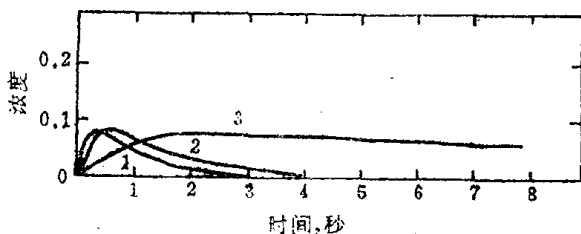


图1-2 改变 k_1 及 k_2 时对曲线B的影响

1. $k_1 = 1, k_2 = 10, \Delta k' = 9 \text{ 秒}^{-1}$,
2. $k_1 = 0.5, k_2 = 5, \Delta k'' = 4.5 \text{ 秒}^{-1}$,
3. $k_1 = 0.1, k_2 = 1, \Delta k''' = 0.9 \text{ 秒}^{-1}$

现在用稳态法分析这问题。我们知道B物质的生成速度为

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

随着时间的增长，第一项不断减小，而第二项不断增大。在某一时间后，二项可能变得相等，即

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = 0 \quad (1-12)$$

在这一时刻以后，中间产物B的生成速度与消耗速度相等，它的浓度不再随时间而变化。对于中间产物所处的这种状态称为稳态。如果在到达 $\frac{dC_B}{dt} = 0$ 以后， C_B 随时间的变化很小，以致

可以取

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \doteq 0 \quad (1-13)$$

这种情况称为准稳态。采用中间产物的浓度变化率为零或近似为零的方法，称为稳态法或准稳态法。对上述的串联反应，可采用稳态法直接求出各种物质的浓度随时间变化的关系式：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (1-14)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = 0,$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_{A0} \exp(-k_1 t) \quad (1-15)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B, \quad C_C = C_{A0} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1-16)$$

由图1-2可以知道，当 k_2/k_1 愈大，且 Δk 越小，则 C_B 值就愈容易达到稳定，用稳态法处理的效果也就越好。

另一方面，由稳态法的条件 $\frac{dC_B}{dt} = 0$ ，可知

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_C}{dt} \quad (1-17)$$

$$\text{而 } \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

$$\text{则 } -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} + \frac{dC_C}{dt} \quad (1-18)$$

比较 (1-17) 和 (1-18) 式，可见只有当

$$\frac{dC_B}{dt} \ll \frac{dC_C}{dt} \quad (1-19)$$

$$\text{或 } \frac{dC_B}{dt} \ll -\frac{dC_A}{dt} \quad (1-20)$$

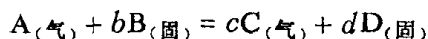
式 (1-17) 才成立。

即中间产物的浓度变化率远小于稳定的反应物或生成物的浓度变化率，是运用稳态法或准稳态法的条件。对于非均相反应中的稳态和准稳态的概念和方法，它们与上面讲到的均相反应中的稳态和准稳态的概念和方法不同。将在下一节逐步引入。

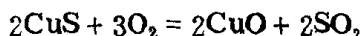
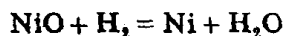
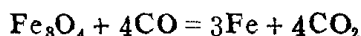
§ 1.3 非均相反应

1.3.1 非均相反应的一般特征

在冶金过程中所进行的反应，大部分均属于非均相反应。对非均相反应的研究，一般都要比均相反应复杂得多，它不仅是对化学反应进行速度的研究，而且还包括了对物理迁移现象（如传质、传热）等的研究。以气-固反应为例，考虑下列反应



式中的 b 、 c 和 d 均为化学计量系数。这类反应的典型例子有：



气体与固体颗粒反应的示意图见图1-3。由图可见，整个反应过程可包括下列步骤：

- (1) 由气流的主题向固体颗粒外表面的气相传质；
- (2) 气体反应物通过固体的孔隙的扩散，扩散所通过的固

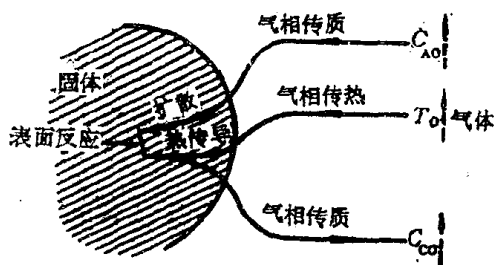


图1-3 气-固反应中的传质与传热

体可以是固态产物，也可以是固态反应物和产物的混合物。

(3) 气体反应物在固体表面上的吸附；

(4) 在固体表面上发生化学反应；

(5) 气体产物由固体表面上的解吸，并通过固体产物向气相的扩散；

(6) 对于有显著热效应的化学反应而言，还包括有：

① 气体和固体颗粒表面的对流传热，在某些情况下也可能有辐射传热；

② 在反应的固体颗粒内部的传导传热；

由此可以看出非均相反应与均相反应的区别首先在于速度方程式的复杂化。这就是说当存在着一个以上的相时，在速度方程式中除一般的化学动力学项外，还必须包括有表示传质速度的项。而在不同的多相反应中，传质项在类型与数目上又各不相同的，因此没有一个简单的速度表示式能够通用。

其次，在反应有较显著的热效应时，由于热量传递速度与热量产生速度的不等性，因而，在某些时候过程是在非等温的情况下进行的。

另外，多相体系的速度方程的形式还和二相接触型式有关。在均相体系中要考虑二种理想流动的方式：塞流和反混。在非均相的理想接触中，每一种流体都可以是塞流和反混，因此就会有许多种组合，不同的组合就会有不同的动力学方程。但有关这方面的问题超出了本课程的范围。

1.3.2 非均相速度方程的处理

非均相反应的速度方程式需要考虑多个相，因此如何能使物理迁移步骤与反应步骤能统一到一个总速度方程式中来，就成为重要的问题。