

第三篇 质量传输

目 录

第十七章 分子传质	17-2
§ 17-1 菲克定律	17-2
§ 17-2 化学位与扩散	17-13
§ 17-3 固体中的扩散	17-15
一 晶体缺陷	17-16
二 扩散机构	17-18
三 自扩散	17-21
四 Kirkendall 效应与 Darken 方程	17-23
五 扩散的统计性质以及与温度的关系	17-33
六 固体非金属中的扩散	17-38
§ 17-4 液体中的扩散	17-50
§ 17-5 气体中的扩散	17-57
§ 17-6 多孔介质中的扩散	17-67
第十八章 菲克扩散定律的解	18-1
§ 18-1 稳 定 态 扩 散	18-1
§ 18-2 非 稳 定 态 扩 散	18-9
一 薄 层 面 源 法	18-11
二 扩散对法 $\bar{D}$ 为常数时的情况	18-13
三 扩散对法 $\bar{D}$ 不为常数时的情况	18-20
§ 18-3 有限体中的扩散	18-23
§ 18-4 界面移动时的属于扩散控制的过程	18-28
§ 18-5 液态金属和炉渣中的扩散	18-29

第十九章 对流传质	19-1
§19-1 对流传质过程中的几个重要参数	19-2
§19-2 传质的一般方程式	19-4
§19-3 通过气体停滞膜的扩散	19-8
§19-4 运动气流中的扩散	19-12
§19-5 进入沿器壁流下的液膜中的扩散	19-16
§19-6 传质系数	19-19
§19-7 沿平板的强制对流——近似积分法	19-24
§19-8 湍流传质准数方程	19-34
§19-9 传质系数模型	19-41
第廿章 通过相界面的传质	20-1
§20-1 双重阻力传质理论	20-2
§20-2 气—固反应的混合控制	20-7
一、铁渗炭过程中，表面反应和扩散作为限制因素时的情况	20-7
二、气相中输运和扩散作为限制性因素时的情况	20-11
三、氧化物还原反应的混合控制	20-14
§20-3 温度的影响和热稳定性的概念	20-19
第廿一章 传质与化学反应	21-1
§21-1 伴有化学反应的扩散方程	21-1
§21-2 化学反应与传质的关系	21-4
§21-3 炭的燃烧	21-10
§21-4 铁矿石的还原	21-14
§21-5 多孔物料中气体浓度的分布	21-16
§21-6 反应有效系数	21-19

第十九章 对流传质—— 伴随有对流时的扩散

在这流动的流体和相界面之间，或者在两个不相混合的流动着的流体之间的质传递叫做对流传质。高炉内主上升的炉气流和下降的炉料之间进行的便是一个对流传质过程，伴随着发生热传递和一系列物理化学反应。

如同对流传热一样，在对流传质中，要区分是强制对流还是自然对流。如果是藉助泵或风机迫使流体运动，叫做强制对流；如果流动是由于流体内的密度差（因为存在浓度差或温度差产生的）引起的，叫做自然对流。

对流传质的速率方程和牛顿冷却定律相类似，即

$$N_A = k_c \Delta C_A \quad (19-1)$$

N_A 是相对于单位固定坐标，单位 A 的克分子质传递速率； ΔC_A 是界面上 A 的浓度和流体内部单位 A 的平均浓度之差。 k_c 是对流传质系数。

和分子传质一样，对流传质沿着浓度降低的方向进行。由公式 (19-1) 定义的系数 k_c ，是根据质传递速率以及扩散路程的始端和末端的浓度之差而确定的，因此这一系数包含了流体的层流区域和湍流区域（不论二者的比例如何）的所有特性。一般说来，它是系统的几何形状，流体性质和流动性质以及浓度 ΔC_A 的函数。关于它的确定方法，后面将要谈到。

处理流体流过表面这类问题时，通常设想，在界面上的流体相侧，有一层呆滞的流体薄膜，其中的流体呈层流运动，而紧挨着固体表面的流体质点则是静止的。这样，表面与流体之间的传质机构必然包括通过这层薄膜的分子传质。而且设想这层薄膜几乎集中了表面与流体核心之间的全部浓度差，膜外流体的浓度是均匀的。因此对流传质的限制性阻力应来自这一层薄膜。基于这一设想，所以传

质系数 k_c 指的常常就是薄膜系数。

在一个对流过程中，如果流体呈层流状态，则表面和运动流体之间的全部传质过程将依赖于分子传质，如果流体呈湍流状态，则流体中的组分在与流体运动方向垂直的方向上的传递，主要依靠湍流中漩涡的混合作用，这时分子扩散的作用是次要的。如同传热一样，湍流时的传质速率高，因此在任何对流的情况下，必须区分流体是层流还是湍流，这一点很重要。

流体的速度边界层在对流传质中起着主要的作用，另一个是浓度边界层，在分析对流传质过程时也至关重要，它和速度边界层相类似，但厚度不一定相等。

当传质过程包含一个溶质以稳定速率从固相表面溶解，然后扩散进入一个运动的流体时，对流传质系数可以定义如下：

$$N_A = k_c (C_{A,S} - C_A) \quad (19-2)$$

式中： N_A 表示在单位时间内离开单位面积的表面溶质 A 的克分子通量。

$C_{A,S}$ 表示界面上的流体中溶质 A 的组成，即在体系具有的温度和压力条件下，与固相平衡的流体的组成；

C_A 表示流体内部某一点溶质的组成。

§19-1 对流传质过程中的几个重要参数

在研究对流过程时，我们经常要用到一些无量纲数，在动量传递中，用到雷诺数 Re 和欧拉数 E_u ，在有关对流传热的参数中，比较重要的是普朗特数 Pr 和努塞尔数 Nu 。某些参数，如果将其中的物理量作适当的变换，则可以用于传质过程。在这一节里，我们将简要介绍一下这样的参数，并且对其物理意义作些说明。

根据前面的讨论，我们已知在流体作层流运动时，其动量传递、热量传递以及质量传递是类似的，它们都是以分子扩散的方式进行传递，服从于类似的方程式，在这些方程式中，物理量——

动粘度系数 $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

温度传导系数 $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$

扩散系数 D_{AB}

三者都具有相同的因次 L^2/T , 因此其中任意两个系数的比值都应该是无因次的。粘度系数 μ 和扩散系数 D_{AB} 的比值叫作薛米特准数 (Schmidt number) Sc (或者叫扩散的普兰特准数 Pr_D)。

$$Sc \equiv \frac{\mu}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (19-3)$$

准数 Sc 表示物质的物理性质对于介质中浓度场分布与速度场分布的相对关系的影响。它正研究对流传质中的垂异性就如同普兰特准数在对流传热中一样。后者表示流体的物理性质对于流体中温度场分布与速度场分布的相对关系的影响。

现考虑溶质 A 由固相侧流经固相表面的流体的质传递过程。流体中的浓度分布如图 19-1 所示。

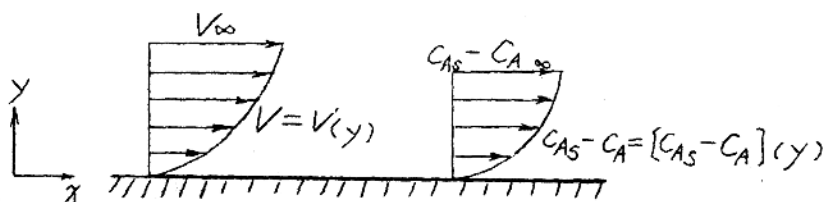


图 19-1 流体流经固体表面时的速度分布和浓度分布

据公式 (19-1) 此时表面与流体之间的质传递可以下式表示:

$$N_A = k_c (C_{A,s} - C_{A,\infty}), \quad \text{克分子/秒} \cdot \text{米}^2 \quad (19-4)$$

N_A 为相对于空间固定坐标, 溶质 A 的克分子质传递量; $C_{A,s}$ 为固相表面溶质 A 的浓度, 克分子/米³; $C_{A,\infty}$ 为流体内部溶质 A 的浓度, 克分子/米³。

由于表面上的传质是以分子扩散方式进行, 因此又可得:

$$N_A = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dy} \right|_{y=0} \quad (19-5)$$

当边界浓度 $C_{A,s}$ 是一常数时, 方程 (19-5) 可改写成:

19-4

$$N_A = -D_{AB} \frac{d(C_A - C_{A,s})}{dy} \Big|_{y=0} \quad (19-6)$$

方程(19-4)和(19-6)所确定的都是离开固相表面进入流体的溶质A的质旁通旁，二者应该相等，即

$$k_c(C_{A,s} - C_{A,\infty}) = -D_{AB} \frac{d(C_A - C_{A,s})}{dy} \Big|_{y=0} \quad (19-7)$$

整理可得：

$$\frac{k_c}{D_{AB}} = \frac{-d(C_A - C_{A,s})/dy \Big|_{y=0}}{(C_{A,s} - C_{A,\infty})} \quad (19-8)$$

公式(19-8)两端同乘以有效长L，结果得出下式一个无量纲数群：

$$\frac{k_c L}{D_{AB}} = \frac{-d(C_A - C_{A,s})/dy \Big|_{y=0}}{(C_{A,s} - C_{A,\infty})/L} \quad (19-9)$$

该式右端是表面上的浓度梯度和总浓度梯度(或参考浓度梯度)之比，也可以把它看作是分子传质阻力和对流传质阻力之比，比值

$\frac{k_c L}{D_{AB}}$ 叫做舍伍德数(Sherwood number) Sh 。由于公式(19-

9)的推导和对流传热中努塞尔特数(Nusselt number)的推导相似，所以 $\frac{k_c L}{D_{AB}}$ 通常又叫作传质的努塞尔特数 Nu_{AB} 、 Nu_{AB}

或 Sh 以及 Sc 左右式的讨论中将要经常用到。

§19-2 传质的一般方程式

设在流动的流体中选定边长分别为 Δx , Δy , Δz 的单元正六方体，含有A的流体通过它流动，而单元正六方体则是不动的，现要求列出该单元瞬间A的质旁平衡方程式。

如图19-2所示。

现命 ρ_A = 单元A的质旁浓度(例如1厘米³ 溶液中A的克数)，

$W_{A,x}$ = x方向A的总质旁通旁， $W_{A,x}$ 由二项组成，一是由于扩散导致的通旁，一是由于对流导致的通旁；

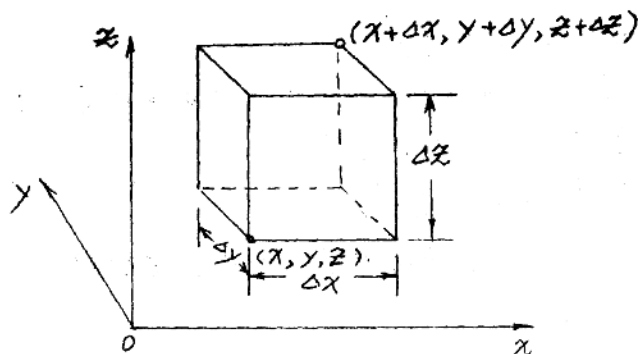


图19-2 固定于空间的单元正六面体

ρ = 流体的总密度;

ρ_A^* = A 的质量分数;

U_x = x 方向上流体局部的质量平均速度;

U_{Ax} = 相对于固定坐标沿 x 方向上的 A 的速度。

于是应有:

$$W_{A,x} = -\rho D_A \left(\frac{\partial \rho_A^*}{\partial x} \right) + \rho_A U_x = \rho_A U_{Ax} \quad (19-10)$$

x 方向全部组元的总质量通量应该是 n 个组元通量的总和, 这样据 U_x 的定义, 故:

$$\rho U_x = \sum_{i=1}^n \rho_i U_{ix} \quad (19-11)$$

如对二元系来说, 即是

$$\rho U_x = \rho_A U_{Ax} + \rho_B U_{Bx}$$

$$U_x = \frac{1}{\rho} (\rho_A U_{Ax} + \rho_B U_{Bx})$$

$$= \frac{1}{\rho} (W_{Ax} + W_{Bx})$$

就组元 A 而言, 可导出单元体 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 中的质量平衡如下:

首先观察垂直于 x 轴的二个平面, 在同一时间内

通过左边的 x 面进入单元体的 A 量为 $\Delta y \Delta z W_{Ax}|_x$

通过右边的 $x + \Delta x$ 面离开单元体的 A 量为 $\Delta y \Delta z W_{Ax}|_{x+\Delta x}$

二者之差即为沿 x 方向进入单元体的净 A 量:

19-6

$$\Delta y \Delta z [W_{Ax}|_x - W_{Ax}|_{x+\Delta x}] \quad (19-12)$$

同理得沿 y 方向和沿 z 方向进入单元体的净 A 量分别是

$$\Delta x \Delta z [W_{Ay}|_y - W_{Ay}|_{y+\Delta y}] \quad (19-13)$$

$$\Delta x \Delta y [W_{Az}|_z - W_{Az}|_{z+\Delta z}] \quad (19-14)$$

而在单元体内, A 的积累量即质量随时间的变化率应等于

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$$

于是可列出 A 的质量平衡式如下:

$$\begin{aligned} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = & \Delta y \Delta z [W_{Ax}|_x - W_{Ax}|_{x+\Delta x}] \\ & + \Delta x \Delta z [W_{Ay}|_y - W_{Ay}|_{y+\Delta y}] \\ & + \Delta x \Delta y [W_{Az}|_z - W_{Az}|_{z+\Delta z}] \end{aligned}$$

将式两端同除以 $\Delta x \Delta y \Delta z$, 并且按通常方式取极限, 可得单元 A 的一般连续性方程如下:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial W_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial W_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial W_{Az}}{\partial z} = 0 \quad (19-15)$$

 W_{Ax} 、 W_{Ay} 、 W_{Az} 是质量通量矢量在直角坐标系三个坐标轴方向上的分矢量。 $W_A = \rho_A \mathbf{u}_A$, 包括由于扩散和主体流动导致的 A 的质量通量, 可以写成:

$$W_A = -\rho D_A \nabla \rho_A^* + \rho_A \mathbf{u} = \rho_A \mathbf{u}_A \quad (19-16)$$

联立方程式 (19-15) 和 (19-16), 最后可以导出单元 A 的扩散方程:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_A \mathbf{u} = \nabla \cdot \rho D_A \nabla \rho_A^* \quad (19-17)$$

通常用的比较多的是这一方程的简化式。假定质量密度 ρ 和 $\bar{D}_A$ 都是常数, 于是方程 (19-17) 变成:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho_A = D_A \nabla^2 \rho_A \quad (19-18)$$

将式两端如前, 代入 A 的分子量 M_A , 则得

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A \quad (19-19)$$

若是採用克分子通量，對組元A來說，連續性方程(19-15)可寫成：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (\nabla N_A) = 0 \quad (19-20)$$

溶液中A的擴散方程則是：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot C_A \mathbf{U}^* = \nabla \cdot C_A \nabla X_A \quad (19-21)$$

當C和 D_A 取為常數時，上式可簡化成：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \mathbf{U}^* \cdot \nabla C_A = D_A \nabla^2 C_A \quad (19-22)$$

這個方程常用於等溫和等壓條件下低密度的氣體。

對固体或靜止液体中的擴散來說，公式(19-19)中的 $\mathbf{U}=0$ ，如是氣體中的克分子互擴散，則公式(19-22)中的 $\mathbf{U}^*=0$ ，於是兩個公式都變成：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \nabla^2 C_A \quad (19-23)$$

這就是菲克第二定律。

在表(19-1)和(19-2)中，歸納了在不同坐標系中A的連續性方程和擴散方程。顯而易見，如令擴散方程左端括號內的分速度都等於零，得出的即是菲克第二定律。

表19-1 不同坐標系中A的連續性方程

直角坐標：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = 0 \quad (A)$$

柱坐標：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right] = 0 \quad (B)$$

球坐標：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (N_{A\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\phi}}{\partial \phi} \right] = 0 \quad \dots (C)$$

19-8

表 19-2 ρ 和 D_A 皆为常数时 A 的扩散方程

直角坐标:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z}) = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (A)$$

柱坐标:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + (v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z}) \\ = D_A \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (B)$$

球坐标:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + (v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi}) \\ = D_A \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \quad \dots \dots (C)$$

§19-3 通过气体停滞膜的扩散

现在利用图 19-3 所示的情况, 分析一下工程上经常发生的一种扩散与对流相结合的传质过程。一个底端封闭的管, 其中盛有液体 A, 蒸发进入气体 B, 而管底始终保持有一个液面。

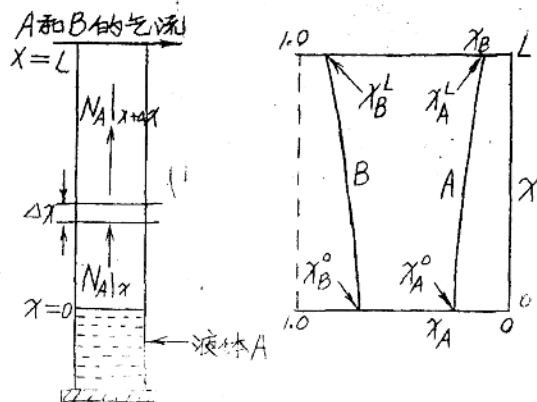


图 19-3 A 在 B 中的稳态扩散 (注意 B 不流动, 但因为 A 在流动, 所以 B 的浓度分布与 x 不呈直线关系)

假定在液/气相界面上 ($x=0$), A 的部分压力等于液面温度下 A 的饱和蒸汽压 (意味着在相界面上保持平衡, 即设想原子 (或分子) 能迅速地离开液相进入气相。一般说来, 除非扩散速率非常快, 超过了原子穿过液/气界面的传输速率, 二者不能遥驾齐驱, 否则这一假定都可以认为是正确的。) 为了简化起见, 还假定气体 B 在液体 A 中的溶解度极小, 可忽略不计, 并且整个系统的温度和压力都保持不变。此外, 在过程进行中, 在管子的顶端, 有一 A - B 混合气体流过, 但速度很快, 所以在 $x=L$ 处, A 的浓度可维持恒定, 而且低于液/气界面上 A 的浓度, 于是在 $x=0$ 和 $x=L$ 之间, 便存在着一个 A 的浓度差, 从而导致扩散。当体系达到稳态时, 有一个净的 A 的质量流离开蒸发面, 而气体 B 则是不动的。

须要注意的是, 在这种情况下, 尽管气体 B 是不动的, 但是由于在从 $x=0$ 到 $x=L$ 的任一平面上, A 的克分子分数 (χ_A) 和 B 的克分子分数 (χ_B) 之和等于 1, 所以对处于一个 A 的克分子分数梯度就有 - 个 B 的克分子分数梯度。随着 A 蒸汽向上扩散, 气体 B 也有向下扩散的倾向, 但由于管底是封闭的, 且设 B 不溶于 A , 因此管内必定会出现一股向上的对流流动, 以抵销 B 的扩散流。这一点在第十七章中介绍斯蒂芬定律时已经谈到了。所以相对于固定坐标 A 的克分子通量 (N_{Ax}) 应该等于由扩散导致的克分子通量 $J_{Ax} = -C D_A \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial x} \right)$ 和主体流动导致的克分子通量 $C_A U_x^*$ 二者之和, 即

$$N_{Ax} = -C D_A \frac{\partial \chi_A}{\partial x} + C_A U_x^* = C_A U_{Ax} \quad (19-24)$$

式中 C = 溶液中局部总的克分子浓度; C_A = 局部 A 的克分子浓度。

U_x^* = x 方向上局部的克分子平均速度; U_{Ax} = 相对于固定坐标, 沿 x 方向 A 的速度。

这样, 据 U_x^* 的定义, 可以得出:

$$C U_x^* = C_A U_{Ax} + C_B U_{Bx}$$

$$U_x^* = \frac{1}{C} (C_A U_{Ax} + C_B U_{Bx}) = \frac{1}{C} (N_{Ax} + N_{Bx}) \quad (19-25)$$

19-10

将式(19-25)代入式(19-24), 得:

$$N_{Ax} = x_A(N_{Ax} + N_{Bx}) - CD_A \frac{\partial x_A}{\partial x} \quad (19-26)$$

这是二元系中菲克第一定律的另一种形式。

现在 $N_{Bx} = 0$, 因此A的克分子通量

$$N_{Ax} = - \frac{CD_A}{1-x_A} \frac{dx_A}{dx} \quad (19-27)$$

当过程达到稳态时, 可列出在受膜高度为 Δx 的单元体积内的质量平衡:

$$SN_{Ax}|_x - SN_{Ax}|_{x+\Delta x} = 0 \quad (19-28)$$

S 为受子的横截面积。

将式两端同除以 $S\Delta x$, 并且取 $\Delta x \rightarrow 0$ 时的极限, 则得

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = 0 \quad (19-29)$$

将(19-27)式代入, 得:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{CD_A}{1-x_A} \frac{dx_A}{dx} \right) = 0 \quad (19-30)$$

由于常温气体溶液中的扩散系数几乎与浓度无关, 而且在恒温恒压下, 理想混合气体的 C 也是常数, 因此方程(19-30)可进一步简化为:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dx} \right) = 0 \quad (19-31)$$

积分上式, 得:

$$-\ln(1-x_A) = C_1 x + C_2 \quad (19-32)$$

按照下列边界条件:

$$1) \text{ 当 } x=0 \text{ 时, } x_A = x_A^0 \quad (19-33a)$$

$$2) \text{ 当 } x=L \text{ 时, } x_A = x_A^L \quad (19-33b)$$

求出:

$$C_1 = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{1-x_A^L}{1-x_A^0} \right); \quad C_2 = -\ln(1-x_A^0)$$

代入方程(19-32), 于是得浓度分布曲线式如下:

$$\ln\left(\frac{1-X_A}{1-X_A^0}\right) = \frac{X}{L} \ln\left(\frac{1-X_A^L}{1-X_A^0}\right) \quad (19-34)$$

$$\text{或} \quad \ln\left(\frac{X_B}{X_B^0}\right) = \frac{X}{L} \ln\left(\frac{X_B^L}{X_B^0}\right) \quad (19-35)$$

图 19-3 表明, 在气体溶液中, 尽管通量 N_{Ax} 是一致的, 但曲线的斜率 $\frac{dX_A}{dx}$ 却随着 x 连续地变化。

关于液-气界面上的传质速率问题, 人们研究的很多。现由方程 (19-34) 得:

$$\ln(1-X_A) = \frac{X}{L} \ln\left(\frac{1-X_A^L}{1-X_A^0}\right) + \ln(1-X_A^0)$$

考虑到 X_A^L, X_A^0 都是定值, 则

$$\frac{dX_A}{dX} = -\frac{(1-X_A)}{L} \ln\left(\frac{1-X_A^L}{1-X_A^0}\right)$$

代入方程 (19-27), 于是可得通过界面 ($x=0$) 的克分子通量

$$\begin{aligned} N_{Ax}|_{x=0} &= -\frac{CD_A}{1-X_A^0} \left(\frac{dX_A}{dX}\right)_{x=0} \\ &= \frac{CD_A}{L} \ln\left(\frac{1-X_A^L}{1-X_A^0}\right) \end{aligned} \quad (19-36)$$

$$\text{或} \quad N_{Ax}|_{x=0} = \frac{CD_A}{(X_B)_{\ln}} \left(\frac{X_A^0 - X_A^L}{L}\right) \quad (19-37)$$

$$\text{式中} \quad (X_B)_{\ln} = \frac{X_B^L - X_B^0}{\ln(X_B^L/X_B^0)} \quad (19-38)$$

当 A 的浓度很稀时, 方程 (19-37) 可简化为

$$N_{Ax}|_{x=0} = D_A \left(\frac{C_A^0 - C_A^L}{L}\right) \quad (19-39)$$

如果开始时我们不考虑流体的主体流动, 即直接得出这一公式, 并且可以简单地表示为

$$j_{Ax} = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (19-40)$$

这就是菲克第一定律。

方程 (19-36) (19-37) 常用于蒸发和升华过程。这时涉及到蒸汽 (A) 通过另一种不动的气体 (B) 扩散的问题。此外，在传质的“薄膜理论”中，也还要用到上述方程。

例 19-1 置于实验炉内的纯 Mn 熔体保持在 $1600^\circ C$ ，并且通以纯 Ar 气保护。锰的液面与坩埚口下 2.0 cm ，坩埚的垂直连续地予以测量。当垂直损失率不再随时间变化而达到稳定时，等于 2.65×10^{-7} 克分子/厘米²·秒，求这时 Mn 蒸汽在 Ar 中的扩散系数 D_{Mn-Ar} 。

解：在 $1600^\circ C$ 下，纯 Mn 的饱和蒸汽压 $P_{Mn}^0 = 0.03$ 大气压，取此值为液/气界面气相中 Mn 的部分压力。坩埚口锰的蒸汽压取为零，因为 Ar 气流经坩埚的开口端流过时，会立即把它带走。

显然锰蒸汽在气相中的浓度是极稀的。因此可用方程 (19-39) 计算 D_{Mn-Ar} ，由 $P_{Mn}^0 = C_{Mn}^0 RT$ ，或 $C_{Mn}^0 = \frac{P_{Mn}^0}{RT}$ ；同时已知 $P_{Mn}^0 = 0.03$ 大气压， $R = 0.08205$ 升·气压/克分子·度，1升 = 10^3 厘米³， $T = 1873^\circ K$ ，故得：

$$C_{Mn}^0 = \frac{P_{Mn}^0}{RT} = \frac{0.03 \text{ 气压} \cdot \text{克分子} \cdot \text{度}}{0.08205 \text{ 升} \cdot \text{气压} \cdot 1873^\circ K} \cdot \frac{\text{升}}{10^3 \text{ 厘米}^3}$$

$$= 1.95 \times 10^{-7} \text{ 克分子/厘米}^3$$

代入方程 (19-39)，考虑到 $C_{Mn}^L = 0$ ， $L = 2.0$ 厘米， $N_{Mn, x}|_{x=0} = 2.65 \times 10^{-7}$ 克分子/厘米²·秒，故：

$$D_{Mn-Ar} = \frac{2.65 \times 10^{-7} \times 2.0}{1.95 \times 10^{-7}} = 2.7 \text{ 厘米}^2/\text{秒}。$$

§19-4 运动气流中的扩散

图 (19-4) 表示测量金属 (液体或固体) 蒸汽压的一种装置。用 Ar 气作为金属蒸汽的载体。试样的温度保持在相当于待测蒸汽压的温度，含有饱和金属蒸汽的 Ar 气，在 $x=0$ 处进入排气管，而在排气管的冷端，金属蒸汽凝聚下来，收集后随之进行称量。

在排气管上取长为 Δx 一段，作质量平衡。当过程达到稳态

时, 取 $\Delta z \rightarrow 0$ 时的极限,
 应得 (如同方程 19-29)

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0 \quad \dots \quad (19-41)$$

可以选 (19-24) 式 (19-26) 式来表示 N_{Az} , 这里我们选用 (19-24) 式, 于是:

$$V_z^* \frac{dC_A}{dz} - \frac{d}{dz} \left(C_D \frac{dX_A}{dz} \right) = 0 \quad (19-42)$$

设空气—金属蒸汽混合气体是理想气体, 并且假设从 $z=0$ 到 $z=L$ 温度的变化很小, C 和 D_A 都是常数, 则上式变成:

$$\frac{d^2 X_A}{dz^2} - \frac{V_z^*}{D_A} \frac{dX_A}{dz} = 0 \quad (19-43)$$

边界条件是:

$$1) \text{ 当 } z=0 \text{ 时, } X_A = X_A^0 \text{ (饱和值)} \quad (19-44a)$$

$$2) \text{ 当 } z=L \text{ 时, } X_A = 0 \quad (19-44b)$$

边界条件 2 的含义是在 $z=L$ 处, 气相的温度很低, 以致 A 的蒸汽压可以忽略不计。

把方程 (19-43) 看作是常系数齐次线性微分方程, 它的通解为:

$$X_A = C_1 e^{r_1 z} + C_2 e^{r_2 z} \quad (19-45)$$

r_1, r_2 是下式的两个根:

$$r^2 - \frac{V_z^*}{D_A} r = 0 \quad (19-46)$$

显然, $r_1 = 0, r_2 = \frac{V_z^*}{D_A}$; 代入方程 (19-45), 于是得:

$$X_A = C_1 + C_2 \exp\left(\frac{V_z^*}{D_A} z\right) \quad (19-47)$$

据边界条件 (19-44a) (19-44b), 求式中的两个任意常数 C_1, C_2

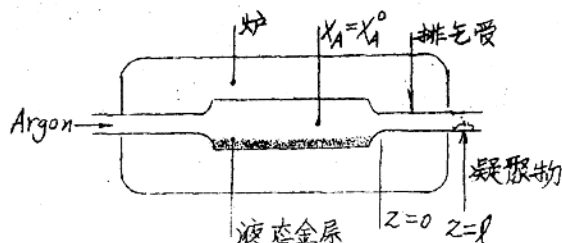


图 19-4 流动气流中的扩散

19-14

和 C_2 :

$$C_1 = X_A^0 \left[1 + \frac{1}{\exp(U_z^* L/D_A) - 1} \right] \quad (19-48)$$

$$C_2 = - \frac{X_A^0}{[\exp(U_z^* L/D_A) - 1]} \quad (19-49)$$

代入方程 (19-47), 结果得出浓度分布式如下:

$$\frac{X_A}{X_A^0} = \frac{\exp(U_z^* L/D_A) - \exp(U_z^* z/D_A)}{\exp(U_z^* L/D_A) - 1} \quad (19-50)$$

据方程 (19-24) 可知, 在排气受入口处 ($z=0$), 金属蒸汽的流量是:

$$N_{Az}|_{z=0} = C \left[-D_A \left(\frac{\partial X_A}{\partial z} \right)_{z=0} + X_A^0 U_z^* \right] \quad (19-51)$$

因据方程 (19-50):

$$X_A = X_A^0 \left[\frac{\exp(U_z^* L/D_A) - \exp(U_z^* z/D_A)}{\exp(U_z^* L/D_A) - 1} \right]$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial X_A}{\partial z} \right)_{z=0} = - \frac{U_z^*}{D_A} \frac{X_A^0}{\exp(U_z^* L/D_A) - 1}$$

代入方程 (19-51), 则得表示 $N_{Az}|_{z=0}$ 的另一个公式:

$$\begin{aligned} N_{Az}|_{z=0} &= C U_z^* X_A^0 \left[1 + \frac{1}{\exp(U_z^* L/D_A) - 1} \right] \\ &= C U_z^* X_A^0 \left[1 - \frac{1}{1 - \exp(U_z^* L/D_A)} \right] \end{aligned} \quad (19-52)$$

设排气受横截面积为 S , 则 $S N_{Az}|_{z=0}$ 表示单位时间内通过排气受的 A 量, 实验中这个量的大小可根据测定时间内在 $z=L$ 处凝聚物的多少确定。乘积 $S C U_z^*$ 传于单位时间内流过排气受的 A 分子数, 乘积 X_A^0 传于单位时间内收集所得的凝聚物克分子数二者之和。现命 P_A^0 表示 A 的蒸汽压, P 表示总压, 显然:

$$P_A^0 = P X_A^0 \quad (19-53)$$

$$X_A^0 = \frac{P_A^0}{P} \quad (19-54)$$

由(19-52)式:

$$X_A^0 = \frac{N_{Az}|_{z=0}}{C U_z^*} \left[\frac{\exp(U_z^* L / D_A) - 1}{\exp(U_z^* L / D_A)} \right]$$

分子和分母同乘以 S , 于是得出 A 的蒸汽压和实验值之间的关系式如下:

$$\frac{P_A^0}{P} = \frac{S N_{Az}|_{z=0}}{S C U_z^*} \left[\frac{\exp(U_z^* L / D_A) - 1}{\exp(U_z^* L / D_A)} \right] \quad (19-55)$$

扩散系数 D_A 是一个不定值, 因此设计实验最好能使扩散系数的影响可以忽略不计。公式(19-55)中的 $U_z^* L / D_A$ 是一个无量纲数群, 当 $U_z^* L / D_A \geq 5$ 时, 公式右端括号内的数值将 ≥ 0.993 , 并且 < 1 , 这时扩散系数的影响即可忽略不计。就是说, 要保证 $U_z^* L / D_A$ 具有足够的数值。为此排气管从 $z=0$ 到 $z=L$ 这一段的直径必须很小, 同时採用 Ar 气或 N_2 气作为载气, 而不用 H_2 或 He , 因为扩散系数在较重的气体中比在较轻的气体中小一些。

例19-2 为了研究 $Mn-Cu$ 合金热力学, 现设计一实验装置, 用以测量 $1400^\circ K$ 下 $Mn-Cu$ 熔融合金中 Mn 的蒸汽压, 用 Ar 气作为载气, 要求确定排气管的尺寸和 Ar 气流速。

解: 採用下式作为实验设计的依据:

$$P_{Mn}^0 = P \frac{N_{Mn}}{N}$$

式中 P_{Mn}^0 为气/液界面上 Mn 的平衡压力; N_{Mn} 为凝聚相来的 Mn 的克分子数; $N = N_{Mn} + N_{Ar}$, 即在某一定时间内通过排气管的气体的总克分子数, 当 $U^* L / D_{Mn-Ar} \geq 5.0$ 时, 此式基本上可以成立。

计算得出, $1400^\circ K$ 时 D_{Mn-Ar} 为 $2.6 \text{ 厘米}^2/\text{秒}$, 因此 $U^* L$ 必须大于 $13.0 \text{ 厘米}^2/\text{秒}$ 。由于 $U^* \cong \psi \dot{n} RT / \pi d^2 p$, $\dot{n} \cong \dot{n}_{Ar}$ (Ar 克分子数/秒), 故要求:

$$\frac{\psi \dot{n}_{Ar} R T L}{\pi p} \geq 13.0 d^2$$

若 $\dot{n}$ 变量之间的关系可用下图表示, 曲线右侧则是推荐的尺寸范围。