

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

第二十章 传质与化学反应

§21-1 伴有化学反应的扩散方程

钢铁冶炼中的一些主要传质过程都是在发生化学反应的条件下进行的，二者又紧密地联系在一起。现考虑第十九章中图19-2所示的情况，当这单元体正六面体 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 中有化学反应发生时，就组分A而言，单元体内应存在下列质量平衡：

$$(A \text{ 的积累速度}) = (A \text{ 进入单元体的净速度}) + (A \text{ 在单元体内由于化学反应生成A的速度})$$

设在单元体内由于化学反应生成A的速度为 R_A (质量/体积·时间) 于是据 §19-2，可导出组分A的连续性方程如下：

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

..... (21-1)

假定密度 ρ 和扩散系数 D_A 皆为常数，可导出A的扩散方程为

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

..... (21-2)

如果採用柱坐标或球坐标，都只须要在表19-1中若干公式的右端加进一项 R_A ，便得伴有化学反应时的公式。

现只考虑沿 x 方向的一维传质兼有化学反应时的一种最简单的情况。

若 1) 流体为静止，传质仅仅依赖于分子扩散，

2) 体系的温度均匀一致。反应热很小，可以不考虑因反应热引起的温度变化。

3) 扩散系数 D 可视为常数。

则在此条件下组分A的浓度随时间的变化可表示为：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - R_A \quad (21-3)$$

如A随着反应进行而生成,则 R_A 取负值,如是减少或消失,则取正值。通过反应界面, A的扩散通量为:

$$N_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = k_A (C_{A\infty} - C_A^0) \quad (21-4)$$

式中 C_A^0 为界面上组分A的浓度, $C_{A\infty}$ 为流体内部组分A的浓度, k_A 为传质系数。

如令 N_A^* 和 k_A^* 分别表示在没有化学反应的条件下的质通量和传质系数,则在浓度差为一定的情况下:

$$\frac{N_A}{N_A^*} = \frac{k_A}{k_A^*} \equiv \beta \quad (21-5)$$

β 称作反应系数。

当过程达到稳态时, $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$,由方程(21-3)得

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - R_A = 0 \quad (21-6)$$

如果没有化学反应,则是

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = 0 \quad (21-7)$$

这时的边界条件是:

$$1) \text{ 当 } x=0 \text{ 时, } C_A = C_A^0 \quad (21-8a)$$

$$2) \text{ 当 } x=\delta \text{ 时, } C_A = C_{A\delta} \quad (21-8b)$$

δ 为浓度边界层的厚度。

若反应为一级不可逆反应, ($A \rightarrow \text{生成物}$):

$$R_A = k_1 C_A \quad (21-9)$$

k_1 为反应速度常数,代入方程(21-6)则得:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_A = 0 \quad (21-10)$$

下式据边界条件(21-8),解这个方程,求边界层内的浓度分布。

将方程(21-10)改写为

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{k_1}{D_A} C_A = 0$$

21-3

並命 $\sqrt{\frac{E_1}{D}} = a$, 則得

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - a^2 C_A = 0 \quad (21-11)$$

方程 (21-11) 的輔助方程為 $r^2 - a^2 = 0$, 其根為 a 與 $-a$, 故 (21-11) 的全解為

$$C_A = m e^{ax} + n e^{-ax}$$

由於 $e^{ax} = \cosh ax + \sinh ax$, $e^{-ax} = \cosh ax - \sinh ax$, 代入上式得

$$C_A = (m+n) \cosh ax + (m-n) \sinh ax$$

命 $m+n=A$, $m-n=B$, 則得方程 (21-11) 的解為

$$C_A = A \cosh ax + B \sinh ax \quad (21-12)$$

將上述邊界條件 (21-8a) (21-8b) 代入, 求 A 與 B

$$A = C_A^0$$

$$B = \frac{C_{A\delta} - C_A^0 \cosh a\delta}{\sinh a\delta}$$

於是得濃度分布式如下:

$$C_A = C_A^0 \cosh ax + \frac{C_{A\delta} - C_A^0 \cosh a\delta}{\sinh a\delta} \sinh ax \quad (21-13)$$

再將 $\cosh ax = \frac{e^{ax} + e^{-ax}}{2}$, $\sinh ax = \frac{e^{ax} - e^{-ax}}{2}$ 代入 (21-13)

式展開後加以整理, 考慮到 $\sinh a\delta - \cosh a\delta = -e^{-a\delta}$, $\sinh a\delta + \cosh a\delta = e^{a\delta}$, 故得:

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{e^{ax}}{2} \left(\frac{C_{A\delta} - C_A^0 e^{-a\delta}}{\sinh a\delta} \right) - \frac{e^{-ax}}{2} \left(\frac{C_{A\delta} - C_A^0 e^{a\delta}}{\sinh a\delta} \right) \\ &= \frac{C_{A\delta}}{\sinh a\delta} \left(\frac{e^{ax} - e^{-ax}}{2} \right) + \frac{C_A^0}{\sinh a\delta} \left\{ \frac{e^{(a\delta - ax)}}{2} - \frac{e^{-(a\delta - ax)}}{2} \right\} \end{aligned}$$

式右端的第二項括號內等於 $\sinh(a\delta - ax) = \sinh a\delta (1 - \frac{x}{\delta})$

方程可簡化為

$$C_A = \frac{C_{A\delta} \sinh ax + C_A^0 \sinh a\delta (1 - \frac{x}{\delta})}{\sinh a\delta}$$

将式两端同除以 C_A^0 ，将 $a = \sqrt{k/D}$ 代入，并且令 $r = \delta \sqrt{k/D_A}$ ，于是最终得出浓度分布的另一公式：

$$\frac{C_A}{C_A^0} = \frac{\frac{C_{A\delta}}{C_A^0} \sinh(r \frac{x}{\delta}) + \sinh(r(1 - \frac{x}{\delta}))}{\sinh r} \quad (21-14)$$

反应界面上 A 的质量通量

$$N_A = -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (21-15)$$

据式 (21-14)，求 C_A 对 x 的偏导数，再将 $x=0$ 代入所得的结果，得

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{r}{\delta \sinh r} (C_{A\delta} - C_A^0 \cosh r)$$

代入式 (21-15)，于是得出界面通量：

$$N_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{D_A \cdot r}{\delta \sinh r} (C_A^0 \cosh r - C_{A\delta}) \quad (21-16)$$

当反应終了，不再有 A 通过边界层进入流体内时，也就是当 $x=\delta$ ， $C_{A\delta}=0$ 时，

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D_A \cdot r}{\delta \sinh r} \cdot C_A^0 \cosh r \\ &= \frac{D_A \cdot r \tanh r}{\delta} \cdot C_A^0 \end{aligned} \quad (21-17)$$

§21-2 化学反应与传质的关系

大部分冶金反应都属于多相非催化反应。多相反应的特征是，反应物之间具有相界面。物质在相的界面上发生反应，或者物质通过相界面在相的内部发生反应。另一个重要标志是，对于一个给定的反应来说，反应物和产物不存在于一个相中。

在影响多相反应的各种因素中，相界面的性质是一项很重要的因素。对于有固相存在的反应体系来说（固-气，固-液，固-固）固相晶格的缺陷对过程动力学影响极大。在多相反应中，参与反应

的分子要由一相转移到另一相，因此界面积的大小将直接影响到传质速率，若反应体系中有固相，则细小的固相颗粒的反应速度显然要比大颗粒的快，因为前者的表面积大于后者。同理在液-气和液-液反应体系中，若是有小的气泡或液滴出现，也会使反应加速。其次，在固-液，固-气系统中，固体的形状如何也须要注意。例如拿平板和球作比较，在反应过程中，前者的表面积可以认为不变（忽略边缘的变化），而后者的表面积则是连续变化的。

如所周知，速率方程式总是要描述反应速度对浓度（活度）和温度的依赖关系，但联系到多相反应这里须要分析以下问题：

设有一气固相反应，其化学方程式如下



假定热的传递速度很快，系统是恒温系统。这时可以选择下式的表象关系式来描述化学反应速率（每一单位反应表面积）

$$\begin{aligned} \text{化学反应速率} &= -R_A = -R_B = R_{AB} \\ &= k_1 C_{B,i} - k_2 C_{AB,i} \end{aligned} \quad (21-19)$$

式中 $-R_A$ 、 $-R_B$ 分别表示 A 和 B 的消耗速率， R_{AB} 表示 AB 的生成速率， k_1 、 k_2 分别表示正反方向的速度常数， $C_{B,i}$ 和 $C_{AB,i}$ 分别表示反应界面上 B 和 AB 的浓度。

问题一方是，在很多情况下，这些界面浓度很难测量，用不能测定的未知量表示的速率方程式是没有用的。另一方面，随着反应的进行，表面积在不断变化，而这种变化也是不得而知的。例如一个球团矿，还原之前，我们可以计算它的表面积，开始反应后，则就不行了。渣/铁反应的表面积也是如此，而通常能测量到的只是总的反应速率，（正如同前节所述的只能测量到总传质系数那样）因此，除非系统中总表面积十分清楚，否则是无法用理论速率方程式来解释实验结果的。

从理论研究的需要来讲，无论是传热现象还是化学反应，我们都需要知道反应区的界面浓度，界面温度而这些数据恰恰没有。但

另一方面, 在现有的技术条件下, 气相的性质却是容易测到的, 因此解决上述问题的途径就是要把界面上浓度和各相的气相浓度的关系找出来, 根据这个关系可以把速率方程式中无法测定的界面浓度消去, 代之以气相浓度。温度的关系也是这样, 因为界面化学反应的行为决定于反应区的温度而不是决定于气相的温度, 而实际能测到的是气相温度, 因此也必须把界面温度和气相温度的关系找出来。

对传质现象的研究使这种解决途径成为可能。大家知道, 化学反应和传质是密切不可分的。由于界面反应, 反应区的反应剂浓度将会减少, 同时出现反应产物, 这将导致两个相反的效果, 一是化学反应的速率将会减缓, 因而反应剂消耗速率和产物生成速率随之减缓, 一是反应区和气相之间反应剂的浓度差将会随之增大, 因而促进反应剂向着反应区的质传递。所以总的来看, 界面浓度是化学反应和质传递二个速率之间的自动调节值, 它是温度, 时间等等变数的函数。

一、稳态假设:

在一个反应系统中, 当正反方向的反应速率不相等, 有效反应速率不等于零时, 系统显然处于不平衡态。不平衡态包括两种情况:

- 1) 稳态态 有效反应速率等于常数, 不随时间变化。
- 2) 非稳态态 有效反应速率不等于常数, 随时间变化, 现在结合方程式 (21-19) 首先分析一下稳态态:

已知化学反应速率等于

$$-R_B = R_{AB} = k_1 C_{B,i} - k_2 C_{AB,i} \quad (21-19)$$

考虑到反应剂 B 和生成物 AB 在气相中的传递, 此时应存在两个质传递量:

$$J_B = k'_1 (C_{B,b} - C_{B,i}) \quad (21-20)$$

$$J_{AB} = k'_2 (C_{AB,b} - C_{AB,i}) \quad (21-21)$$

式中 k'_1 , k'_2 分别是 B 和 AB 的传质系数, $C_{B,b}$, $C_{AB,b}$ 分别表

21-7

示流体内部的B和AB的浓度。

根据稳态的要求，各 R 、 J 和界面上浓度都应不随时间而变。

为此必须

$$-R_B = J_B \quad R_{AB} = J_{AB} \quad (21-22)$$

这一公式表明，在单位反应界面上反应剂的消耗速率等于它的供给速率，如令 V 表示反应区的体积，则得

$$-V \frac{dC_{B,i}}{dt} = B \text{ 的消耗速率} - B \text{ 的供给速率} = 0 \quad (21-23)$$

联立方程(21-19)和方程(21-20, 21)，消去不能测定的 $C_{B,i}$ 和 $C_{AB,i}$ ，结果得出：

$$-R_B = -R_A = R_{AB} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_1'} + \frac{k_2}{k_2'}} (k_1 C_{B,b} - k_2 C_{AB,b}) \quad \dots \dots (21-24)$$

稳态只是一种特殊情况。

对于非催化反应和有限尺寸的固体试样来说，尤其是当形成，固态产物层时，保持稳态是很困难的。因为随着反应的进行，反应界面向中心推进，面积不断减小，每个试样的总反应速率将随时而减小。与此同时，由于不断生成固态产物，(如海绵铁)依性质阻力增加，到达反应界面的反应气体也随时而减小，因此这一假设对大部分反应系统来说是不适用的。

一般的反应过程，通常都是处于非稳态状态，这种情况下的有效反应速率，随着时间不断变化，目前还很难确实给出一个速率方程式，为此在稳态和非稳态之间，提出了准稳态的概念。

二、准稳态假设：

仍以反应(21-18)为例，在准稳态假设中，界面反应的速率方程的形式仍然是：

$$-R_B = -R_A = R_{AB} = k_1 C_{B,i} - k_2 C_{AB,i} \quad (21-19)$$

但与稳态不同，式中的 R_A 、 R_B 、 R_{AB} 、 $C_{B,i}$ 、 $C_{AB,i}$ 都是时间的

函数。

现以 λ 表示产物层的厚度，则气体通过它时的质量通量分别是：

$$J_B = k_1'' \frac{C_{B,b} - C_{B,i}}{\lambda} \quad (21-25)$$

$$J_{AB} = k_2'' \frac{C_{AB,b} - C_{AB,i}}{\lambda} \quad (21-26)$$

式(21-25)和(21-26)表示了气体在产物层内沿 λ 方向的浓度梯度。由于 λ 值随着时间变化，所以实际上是引进了时间这个变量，不言而喻，在准稳态假设中， J_B 和 J_{AB} 都是时间的函数，不是常数。

在反应区内，气体反应剂的质量随时间的变化率是

$$-V \frac{dC_{B,i}}{dt} = B \text{ 的消耗速率} - B \text{ 的供给速率} \quad (21-23)$$

与稳态时 $-V \frac{dC_{B,i}}{dt} = 0$ 不同，在非稳态情况下

$$-V \frac{dC_{B,i}}{dt} \neq 0 \quad (21-27)$$

用到

理论上的速率方程式通常单位面积和单位时间，现如令 V 表示相当于反应界面上单位面积的反应区体积， L 表示反应区厚度，则 $V = 1 \text{ 厘米}^2 \times L \text{ 厘米}$ ，相当于单位反应界面而言，上式可写成

$$-L \frac{dC_{B,i}}{dt} = (-R_A) - J_B \quad (21-28)$$

反应区厚度 L 极小，约为 10^{-8} 厘米， $\frac{dC_{B,i}}{dt}$ 则决定于 B 供给速率和消耗速率的相对值。

如果消耗速率大于供给速率，($\frac{dC_{B,i}}{dt} < 0$) 则由于界面上浓度降低将引起两个效果，一是化学反应速率减缓，一是向界面处的传质速率加速，这两个步骤的相互作用将导致 $dC_{B,i}/dt$ 衰减为零。同理，如果消耗速率小于供给速率，($dC_{B,i}/dt > 0$) 则由于界面上浓度增加，将引起化学反应加速和传质速率减缓，最终仍促使 $dC_{B,i}/dt$ 趋近于零。所以每次波动之后，方程(21-28)

将收敛为如下形式。

$$0 = (-R_B) - J_B \quad (21-29)$$

考虑到当固体反应剂被消耗时,混合气体将占据固体的部分空间,这意味着 J_B 应比 $(-R_B)$ 稍微大一些。但由于固体的密度远大于气体的密度,这个超出的量极小,现有的技术也不能测出,所以方程(21-29)是可以接受的。

最后可得结论,对于一个多相反应来说,当反应区的厚度极小时,能够有如下准稳态存在。

$$-R_B(t) = J_B(t) \quad (21-30)$$

$$R_{AB}(t) = J_{AB}(t) \quad (21-31)$$

与稳态时 $-R_B = J_B = \text{常数}$ 不同,上式中的 $-R_B(t)$, $J_B(t)$ 都不是常数,而是时间的函数。

公式(21-30)在任一个反应时间内都是有效的。这正如同一个串联电路一样,在稳态时(如电压不变),

$$I_1 = I_2 = I_3 = \text{常数},$$

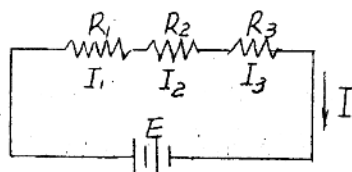
而在准稳态时,由于电池供电,电流随时间而减小,但在任何时刻,通过每个电阻的电流仍是相同的,即

$$I_1(t) = I_2(t) = I_3(t)$$

根据上节的概念,现在可导出准稳态下的速率方程式,联立方程(21-19)(21-25)(21-26)(21-30),消去界面浓度 $C_{B,i}$, $C_{AB,i}$, 则得:

$$-R_B = -R_A = R_{AB} = \frac{1}{1 + \frac{k_1 \chi}{k_1''} + \frac{k_2 \chi}{k_2''}} (k_1 C_{B,b} - k_2 C_{AB,b}) \quad (21-32)$$

方程(21-32)与(21-24)的区别在于后者包含了时间(通过产物层厚度 χ),这正是准稳态和非稳态所应考虑的变化。



§21-3 炭的燃烧

作为属于扩散控制的多相反应的一个实例，我们来分析一下丸粉中炭的燃烧。

为简化起见，取丸的形状为球形颗粒，并假设丸是纯炭，燃烧过程中表面无灰，这样可不考虑灰对气体扩散的影响。氧由气流中心扩散到颗粒表面，反应生成一氧化碳，反应式为：



在稳态情况下，每一克分子氧扩散到丸粒表面，便有二克分子CO穿过周围的气体薄膜扩散到气流中心。（图21-1）

假设 O_2 和 CO 在气体薄膜内互不发生反应，那么对气体薄膜来说，可以列出氧的平衡式如下：

$$N_{O_2, r} 4\pi r^2 \Big|_r - N_{O_2, r} 4\pi r^2 \Big|_{r+\Delta r} = 0$$

..... (21-34)

将式两端除以 $4\pi r^2 \Delta r$ （相当于气体薄膜的体积），并令当 $\Delta r \rightarrow 0$ 时的极限，得出：

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{O_2, r}) = 0 \quad \dots (21-35)$$

方程(21-35)表明，在所考虑的扩散路径内， $(r^2 N_{O_2, r})$ 是一个常数即

$$r^2 N_{O_2, r} \Big|_r = r^2 N_{O_2, r} \Big|_{r_2} = r^2 N_{O_2, r} \Big|_r \quad (21-36)$$

我们把这种情况和图(21-2)

所示的情况作比较。一个横截面均匀，长为 S 的细管插入纯液体A中，系统的温度和压力保持不变，管子一端流过气体B，B既不溶于A也不与A发

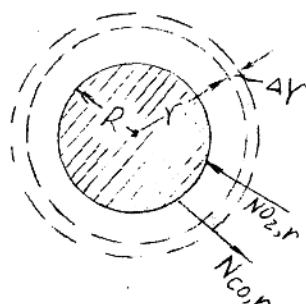


图21-1 通过球膜的扩散

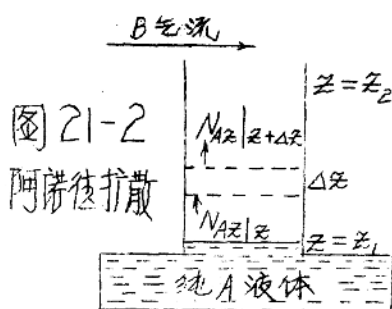


图21-2 阿诺德扩散

21-11

生反应。蒸发出的液体^A扩散进入气相，当达到稳态时，对体积元 $S\Delta z$ 来说，质量平衡式为

$$SN_{A,z}|_{z+\Delta z} - SN_{A,z}|_z = 0$$

两端除以 $S\Delta z$ ，并且取 $\Delta z \rightarrow 0$ 时的极限，则得

$$\frac{d}{dz} N_{A,z} = 0 \quad (21-37)$$

式(21-37)表明，通过从 z_1 到 z_2 这层气体的A的克分子通量 $N_{A,z}$ 是个常数。

比较一下图(21-1)和(21-2)可以看出，两种情况下扩散通过的面积条件是不相同的，前者在不断变化，后者则保持不变，因此在扩散过程中，保持为常数的前者为 $(r^2 N_{A,r})$ ，后者则为 $N_{A,z}$ ，二者不相同。这就再一次说明，在分析多相反应时要注意界面的几何形状。

现将方程(21-35)改写为：

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{O_2,r}) = 0 \quad (21-38)$$

对于CO来说，可导出类似的质量平衡方程：

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{CO,r}) = 0 \quad (21-39)$$

化学反应计量关系说明，每1克分子氧扩散到反应表面，便有2克分子CO通过气体薄膜扩散出来，因此两个扩散通量之间存在下列关系：

$$-N_{CO,r} = 2N_{O_2,r} \quad (21-40)$$

式中的负号表示扩散的方向相反。

据方程(17-35)，沿半径 r 方向氧的克分子通量是：

$$N_{O_2,r} = -CD_{O_2-空气} \frac{dy_{O_2}}{dr} + y_{O_2}(N_{O_2,r} + N_{CO,r} + N_{N_2,r}) \quad (17-35)$$

式中 C 为总克分子浓度。

因为 N_{N_2} 不扩散， $N_{N_2,r}$ 看作为零。

$$N_{O_2,r} = -CD_{O_2-空气} \frac{dy_{O_2}}{dr} + y_{O_2}(N_{O_2,r} - 2N_{O_2,r})$$

故方程简化成为

$$N_{O_2,r} = \frac{-CD_{O_2-\text{空气}}}{1+y_{O_2}} \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (21-41)$$

现命 W_{O_2} 表示总传质速率, 如对给定半径 R 来说, 其定义是

$$W_{O_2} = 4\pi r^2 N_{O_2,r}|_R \quad (21-42)$$

由方程 (21-35) 已知, 沿扩散路径 $(r^2 N_{O_2,r})$ 为常数, 故 W_{O_2} 亦是常数

$$W_{O_2} = 4\pi r^2 N_{O_2,r}|_R = 4\pi r^2 N_{O_2,r}|_r$$

现将方程 (21-41) 代入 (21-42), 则得

$$W_{O_2} = -4\pi r^2 C \frac{D_{O_2-\text{空气}}}{1+y_{O_2}} \frac{dy_{O_2}}{dr}$$

$$\text{或} \quad W_{O_2} \frac{dr}{r^2} = -4\pi C D_{O_2-\text{空气}} \frac{dy_{O_2}}{1+y_{O_2}} \quad (21-43)$$

这时的边界条件是,

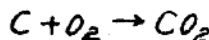
$$\text{当 } r=R \text{ 时, } y_{O_2} = y_{O_2}|_R$$

$$\text{当 } r=\infty \text{ 时, } y_{O_2} = 0.21$$

由 $r=R$ 到 $r=\infty$ 积分 (21-43) 式, 结果得出:

$$W_{O_2} = +4\pi C D_{O_2-\text{空气}} R \ln \left(\frac{1+y_{O_2}|_R}{1+0.21} \right) \quad (21-44)$$

知道了氧的传质速率, 便知道了氧的燃烧速率和放出的热。如果考虑在反应表面生成的是 CO_2 , 即



$$\text{这时应有 } N_{O_2,r} = -N_{CO_2,r} \quad (21-45)$$

代入下列方程

$$N_{O_2,r} = -CD_{O_2-\text{空气}} \frac{dy_{O_2}}{dr} + y_{O_2}(N_{O_2,r} + N_{CO_2,r} + N_{N_2,r}) \dots \dots \dots (21-46)$$

并且考虑到 $N_{N_2,r} = 0$, 故得:

$$N_{O_2,r} = -CD_{O_2-\text{空气}} \frac{dy_{O_2}}{dr} \quad (21-47)$$

氧的总传质速率 W_{O_2} 的推导方法和上节讲的相似。

现假设界面上的化学反应为一级反应，则当过程达到稳态时，应有以下边界条件

$$\text{当 } r=R \text{ 时, } N_{O_2, r}|_R = -k_s C_{O_2}|_R \quad (21-48)$$

式中 k_s 为反应速度常数，如化学反应速度比扩散速度快的多，扩散到界面的氧瞬时之间即消失， $C_{O_2}|_R$ 取为零，则(21-44)式变成

$$W_{O_2} = 4\pi C D_{O_2-\text{空气}} R \ln\left(\frac{1}{1+0.21}\right) \quad (21-49)$$

计算的结果是个负值，意味着氧的传递方向是由外向内，

从反应式 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ，还可看出，界面上每消耗1克分子 O_2 ，便消耗2克分子 C ，因此

$$-W_C = 2W_{O_2}, \quad (21-50)$$

C 的消耗速率 W_C 可以用它的克分子浓度及体积随时间的变化来表示：

$$W_C = \frac{P_C}{M_C} \frac{dV}{dt} = \frac{P_C}{M_C} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad (21-51)$$

P_C 为 C 的浓度， M_C 为 C 的分子量

由式(21-49)和(21-51)，得出：

$$dt = \frac{-P_C}{2M_C C D_{O_2-\text{空气}} \ln(1.21)} R dR \quad (21-52)$$

命 $R_{\text{始}}$ ， $R_{\text{末}}$ 分别表示粒粒燃烧前和燃烧后的半径，即

$$\text{当 } t=0 \text{ 时} \quad R=R_{\text{始}}$$

$$t=t_{\text{末}} \text{ 时} \quad R=R_{\text{末}},$$

积分上式，则得

$$t = t_{\text{末}} = \frac{P_C (R_{\text{始}}^2 - R_{\text{末}}^2)}{4M_C C D_{O_2-\text{空气}} \ln(1.21)} \quad (21-53)$$

公式中的气体克分子浓度 C 可以用 P/RT 代替， P 为燃烧口内气体的总压力， $R=83.14 \text{ 巴} \cdot \text{米}^3/\text{克分子} \cdot \text{度}$ ， $1[\text{气压}] = 1.013 \times 10^6 [\text{巴}]$ 。

根据公式(21-53)可以计算将一个粒粒从半径为 $R_{\text{始}}$ 燃烧到半径为 $R_{\text{末}}$ 时所需的时间。

§21-4 铁矿石的还原

提出某种反应过程的机构, 进行实验验证, 是反应动力学的主要研究方法之一。除了考虑化学反应速度和传质速度以外, 同时还考虑传热速度的反应动力学称作“宏观动力学”。“宏观动力学”则是反应工程学的基本研究内容。

迄今为止, 关于铁矿石的还原模型大体上可以分为两类。一类是“未反应核收缩模型”(Shrinking-Core Model)考虑^到反应界面上的数目, 又分为单界面未反应核模型和三界面未反应核模型。1965年以前所有的模型, 仅仅考虑了一个反应界面, 后来根据三氧化二铁的还原, 提出了三界面的模型。如果考虑到热效应的大小对体系温度的影响, 又可分为等温未反应核模型和非等温未反应核模型。用CO还原时, 可以看作是等温体系, 而用H₂还原时, 则须按非等温体系处理。

正像我们在上一章气固相反应的混合控制中所讲的那样, “未反应核模型”认为: 在未反应核和产物层之间有清楚的相界面, 化学反应在这个界面上进行。反应过程中还原气体的浓度分布如图21-3所示。

基于未反应核模型推导出未的反应速率式文献报导较多, 它也反映在赖岩提出的三炉数学模型当中。一般说来, 在速率式中都考虑了通过气体薄膜和还原产物层的传质阻力以及化学反应的阻力。

未反应核收缩模型只适用于矿石緻密无孔或若有孔隙度极低(例如小于5%)的情况。这时, 在核与产物层交界

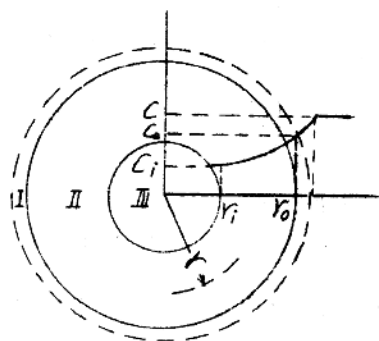


图21-3 未反应核收缩模型
(I 气体薄膜, II 还原产物层, III 未反应核, r_0 试样原始半径, r_i 未反应核半径, C_0, C_i 分别为试样表面和反应界面的还原气体浓度)

已上(或邻近这个交界面)的反应要比孔隙壁上的反应重要得多。

另一种模型是多孔物料模型。多孔物料模型认为:在反应进行过程中,还原气体藉助于扩散作用要渗透到整个矿粒内部,同时在气体所经之处与固相进行化学反应,因此,反应是在扩散带内进行,二者发生在同一个空间,而不是像未反应核模型那样,只是在一个轮廓清楚的反应界面上。在多孔物料中,不存在具有简单几何形状的反应界面,因此不可能靠观察界面的移动来分析反应进行的情况。

对这种反应体系的分析要比未反应核模型复杂得多,尤其是铁矿石的还原,在反应过程中还要形成中间产物,更加使得分析工作复杂化。由于这个缘故所以对多孔物料还原的研究至今还没有像对低孔隙率物料研究的那样深入广泛。

须要指出的是:一个适当的模型除了要考虑到固体试样在还原之前的结构特征以外,还必须考虑到试样在还原之中以及还原以后结构的变化。从动力学的观点出发,这涉及以下一些重要方面:孔隙率,比表面积,通过未还原固体的有效扩散率以及通过还原产物的有效扩散率等。

根据特尔克朵甘(E.T. Turkdogan)等人的观点,还原温度对孔隙结构以致对有效扩散率有很显著的影响,然而在一些研究工作中,这个影响或者被简化,或者没有考虑。

1978年,索恩(H.Y. Sohn)提出了多孔铁氧化物的多级还原模型,同时指出:当每进行一个还原步骤时,矿石的孔隙率都要发生显著变化,因此有效扩散速率在整个还原过程中实际上不能看作是常数。局部的有效扩散系数必须根据某些变量加以计算。另一方面,从特尔克朵甘等人的研究结果观受到,在还原过程中,矿石结构的变化主要是由于化学反应的结果,所以,在给定的温度之下,有效扩散系数可以认为与还原时间无关。索恩提出的模型中考虑影响有效扩散系数的变量包括:矿石原有的孔隙率、温度,以及不同矿物(赤铁矿、磁铁矿、浮氏体)的无氧铁浓度。后者指的是单位