

第三篇 质量传输

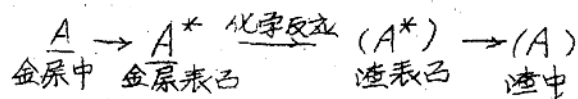
目 录

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 通过相界面的传质

上一章我们讨论了伴随有对流时的扩散，以及相变的传质系数。所考虑的传质，仅限于在单一相内进行。但是许多工艺过程，其中的传质往往是由单一相通过界面向另一相进行，即传质不仅限于一相，而是在两相中进行。这两个互相接触的相可能一个是气体，另一个是液体；或是两个互相不混合的液体；或者是单一液体流经一固体。例如矿石还原，气相中的 $\text{CO}(\text{H}_2)$ 以对流传质方式传递到气/固界面，然后通过界面再向反应面传递，与此同时，还原生成的 $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$ 则以相反的方向从固相内部通过界面向气相中传递。又例如金属液和渣液之间发生的过程，像脱硫脱磷，钢液中硅锰的氧化传质。概括起来，可以用下式表示。



这些都会包含着相际传质过程。

用实验方法研究相与相之间的传质，同时把各个相的阻力区别开是很困难的。通常测量到的只是总的传质系数 (Overall transfer Coefficient)。

在这一章里，我们将讨论单相传质系数和总传质系数之间的关系，并且详细地分析一下几种情况，说明不同的流体条件如何能够影响总传质系数以致单一相的传质系数。

我们已知，无论是分子传质，或是对流传质，单一相内的质传递都直接地决定于该相内扩散组元的浓度梯度。当过程达到平衡时，浓度梯度（因而扩散组元的净扩散速率）应该趋于零。对于相与相之间的质传递来说，也必须具备这样的条件，即这一相内部和另一相内部（或主体浓度）彼此是不平衡的，只有之

样, 才能在每一相内产生浓度梯度, 使相间传质成为可能。

§20-1 双垂阻力传质理论 (Two-Resistance Mass-Transfer Theory)

1924年, 惠脱曼 (W. G. Whitman) 氏根据对流传质的薄膜模型, 提出了“双膜理论”。这个理论的示意图可以用图 20-1(a) 表示:

这时的传质过程包括三个步骤: 从一相的内部向着相表面的传递; 通过相表面从一相传递到另一相和从另一相表面传递到该相的内部。

“双膜理论”有二项基本假设, 一是相

与相之间的传质速率仅仅决定于界面两侧每一相内的扩散速率, 一是扩散阻力从一相迁移到另一相时是没有阻力的。上一章已经说过, 从“薄膜模型”出发, 流相内的传质阻力一般认为只集中在界面附近假设的边界层内, 因此这一理论后来又叫做“双垂阻力理论”。

现在我们来研究一下像气相和液相接触, 并且在两相间发生传质这样的系统。如图 20-2 所示。图中绘出了各相中的浓度分布曲线。其中:

$Y_{A\infty}$ = 气相内部 A 的克分子分数;

Y_A^* = 气/液相界面上气相侧 A 的克分子分数, $Y_A^* < Y_{A\infty}$;

$X_{A\infty}$ = 液相内部 A 的克分子分数;

X_A^* = 气/液相界面上液相侧 A 的克分子分数, $X_A^* > X_{A\infty}$ 。

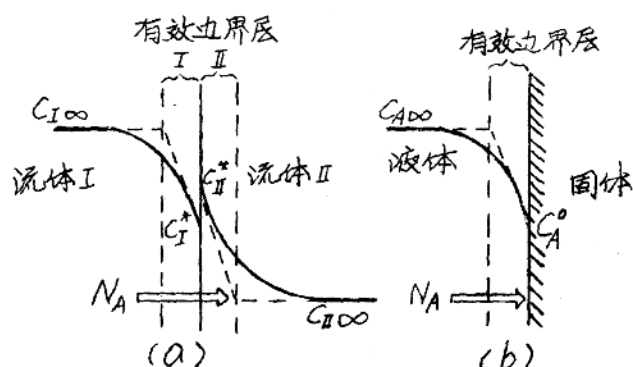


图 20-1 “双膜理论”示意图

20-3

显然, $X_{A\infty}$ 和 $Y_{A\infty}$ 是不平衡的, 否则, 溶质 A 的扩散便不能发生。

基于惠脱曼的假设, 如果扩散组元通过界面没有阻力, 则界面两侧的浓度 Y_A^* 和 X_A^* 应该是平衡浓度。(只有当分子被另一相容纳的速度慢于越过界面跃迁的速度时, 才不是平衡浓度, 这种情况很少) 于是对稳态传质过程来说, A 由气相内部

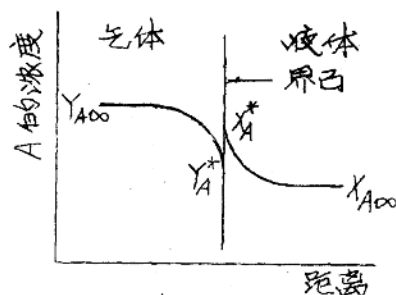


图 20-2 双阻力传质概念

到达界面的速率应等于它离开界面扩散进入液体内部的速率。如令 $k_{M,g}$ 和 $k_{M,L}$ 分别表示气相和液相内的局部传质系数, 则 A 的通量 N_A 等于

$$\begin{aligned} N_A &= k_{M,g}(Y_{A\infty} - Y_A^*) \\ &= k_{M,L}(X_A^* - X_{A\infty}) \end{aligned} \quad (20-1)$$

N_A 的单位是 克分子数/厘米²·秒; 括号内各浓度用 克分子分数表示, 故传质系数的单位应是 克分子数/厘米²·秒。注意这与上一章以及舍伍德数 Sh 中的传质系数单位不同, 后者是 厘米/秒, 这是因为浓度表示方法不同所致。

用实验方法确定传质速率时, 流体内部溶质的浓度, 通常可以取样分析, 但浓度边界层极薄, 不可能从中取出样品来分析 X_A^* 和 Y_A^* 的值, 因此通常只能依据 $X_{A\infty}$ 或 $Y_{A\infty}$ 计称总的传质效果。

现考虑一溶质 A, 分配在气相和液相溶剂内并且达到平衡的情况。当温度和气相内 A 的分压力都固定不变时, 液相浓度和气相浓度之间的平衡曲线如图 20-3 所示。除了公式 (20-1) 中的 X_A^* , Y_A^* , $X_{A\infty}$ 和 $Y_{A\infty}$ 以外, 图中还标出了 X_{Ay} 和 Y_{Ax} , 后两个数值分别表示与 $Y_{A\infty}$ 和 $X_{A\infty}$ 相应的平衡浓度。和 $X_{A\infty}$ 平衡的 Y_{Ax} , 如同 X_A 本身一样, 是衡量 X_A 大小的一分较好标准, 况且它和 $Y_{A\infty}$

在同一坐标轴上，因此可以用一个总传质系数 K_g 来衡量两个相的全部传质效果：

$$N_A = K_g (Y_{A\infty} - Y_{AX}) \quad (20-2)$$

根据图形的几何形状和公式(20-1)，可以得出单相的传质系数和总传质系数之间的关系式为：

$$\begin{aligned} \frac{N_A}{K_g} &= Y_{A\infty} - Y_{AX} \\ &= (Y_{A\infty} - Y_A^*) + (Y_A^* - Y_{AX}) \\ &= \frac{N_A}{k_{M,g}} + m'(X_A^* - X_{A\infty}) \\ &= \frac{N_A}{k_{M,g}} + \frac{m' N_A}{k_{M,L}} \end{aligned}$$

$$\text{或} \quad \frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_{M,g}} + \frac{m'}{k_{M,L}} \quad (20-3)$$

同理， X_{AY} 是衡量 Y_A 大小的标准，因此可以用它来定义另一个总传质系数 K_L ：

$$N_A = K_L (X_{AY} - X_{A\infty}) \quad (20-4)$$

于是得出：

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{m' k_{M,g}} + \frac{1}{k_{M,L}} \quad (20-5)$$

公式(20-3)和(20-5)中的 $1/K_g$ 和 $1/K_L$ 都是相当于总的传质阻力，而 $1/k_{M,g}$ 则相当于气相阻力， $1/k_{M,L}$ 相当于液相阻力。各自所占的比例是：

$$\frac{\text{气相阻力}}{\text{总的阻力}} = \frac{1/k_{M,g}}{1/K_g} \quad (20-6)$$

$$\frac{\text{液相阻力}}{\text{总的阻力}} = \frac{1/k_{M,L}}{1/K_L} \quad (20-7)$$

如果单相的传质系数 $k_{M,g}$ 和 $k_{M,L}$ 大致相等，则当 m' 取值

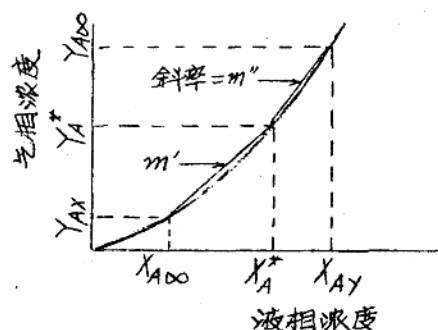


图20-3 溶质A在气相和液相之间分配平衡曲线

20-5

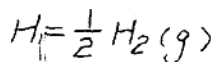
很小的时候(相当于图 20-3 中的平衡分配曲线比较平坦, 溶质 A 易于溶解于液体), 公式 (20-3) 右端的第二项可以忽略不计, 传质的主要阻力应是 $1/k_{M,g}$, 这时的传质速率属于“气相控制”, 要增加传质速率, 必须设法减小气相阻力。例如氨溶于水便属于这种情况。

相反, 如果 m'' 的数值大, (溶质比较地不易溶于液体), 则由公式 (20-5) 可见, 主要阻力应来自液体, 要增加传质速率, 必须增加液相的传质系数 $k_{M,L}$ 。CO₂-水体系便属于这种情况。这时 K_L 基本上等于 $k_{M,L}$, 过程属于“液相控制”。

同一相的对流传质系数 $k_{M,L}$ 和 $k_{M,g}$ 的大小决定于扩散组元的性质, 介质的性质以及系统的流体力学条件。通过相界面的传质过程是由各单元相内的传质过程而组成的, 应该注意的是: 即使 $k_{M,g}$ 与浓度无关, 但总的传质系数 K_g 还会随浓度而变(除非平衡曲线在所关心的浓度范围内是一直线。)对 K_L 来说也是如此。因此应用由实验测定得来的总传质系数时, 必须与浓度条件相似。此外, 对于由两种流体组成的系统来说, 其中一种流体的运动会影响另一种流体的运动, 所以系统的流体力学条件也必须相似。(严格说来, 这种情况下的 $k_{M,g}$ 和 $k_{M,L}$ 不是真正的独立参数。)

双阻力理论现在被广泛用来解释生产中的某些实际现象。讨论像金属、炉渣、气液两相与相之间的动力学问题。

例 20-1. 在 1150°C 下从熔融的铜液中脱氢。与铜液接触的气体为纯氢气, 压力为一大气压, H₂ 扩散进入 A_r 气, 反应式是



H 表示溶解在液态铜中的氢。在 1150°C, 氢的压力为一大气压条件下, 氢在铜液中的溶解度为 7.0 厘米³ H₂(STP)/100 克铜。假设在氢和铜液接触的过程中, 若尔相内的传质系数 ($k_{M,g}$ 和 $k_{M,L}$) 大体相等, 要求确定传质速率究竟是属于气相控制还是属于液相控制。

解：首先分析气相 (A_p-H_2) 和液相 (C_u-H) 之间的平衡情况，由于 1150°C 时 C_u 的蒸汽压非常低，气相中的 C_u 可忽略不计。分析传质速率的相对值，浓度单位要用克分子分数表示。将液相中氢的溶解度换算成其中氢的克分子分数 X_H ，则

$$X_H = \frac{7.0 \text{ 厘米}^3 \text{ H}_2 (\text{STP})}{100 \text{ 克 } C_u} \times \frac{1 \text{ 升 } H_2}{1000 \text{ 厘米}^3 H_2} \times \frac{1 \text{ 克分子 } H_2}{22.4 \text{ 升 (STP) } H_2} \times \frac{63.5 \text{ 克 } C_u}{1 \text{ 克分子 } C_u} \times \frac{1 \text{ 克分子 } H_2}{0.5 \text{ 克分子 } H_2}$$

$$= 3.96 \times 10^{-4}$$

反应的平衡常数可以表示如下：

$$K_{\text{平衡}} = \frac{X_H}{\sqrt{Y_{H_2}}}$$

Y_{H_2} 是气体中 H_2 的克分子分数。在 1150°C ，氢的压力为 1 大气压条件下， $Y_{H_2} = 1$ ， $K_{\text{平衡}} = 3.96 \times 10^{-4}$ ，于是得出氢在两相中平衡分数的关系式是：

$$X_H = 3.96 \times 10^{-4} \sqrt{Y_{H_2}}$$

根据图 20-3，结合 $Y_{H_{\infty}} = 0$ 和 $X_{H_{\infty}} = 3.96 \times 10^{-4}$ ，可以画出 m' 和 m'' 。此外，因假定若尔相中的传质系数 ($k_{M,g}$ 和 $k_{M,L}$) 大致相等，由公式 (20-1)，可以看出：

$$Y_{H_{\infty}} - Y_H^* \cong X_H^* - X_{H_{\infty}}$$

故得： $Y_H^* \cong X_{H_{\infty}} - X_H^* \cong 10^{-4}$

$$m' = \frac{Y_{H_2}^* - Y_{Hx}}{X_H^* - X_{H_{\infty}}} \cong \frac{(10^{-4}) - 1}{0 - (4 \times 10^{-4})} \cong 10^4$$

$$m'' = \frac{Y_{H_{\infty}} - Y_H^*}{X_{Hy} - X_H^*} = \frac{0 - Y_H^*}{0 - X_H^*} = \frac{\sqrt{Y_H^*}}{K_{\text{平衡}}} = \frac{10^{-2}}{4 \times 10^{-4}} \cong 10^2$$

当 $m' \cong 10^4$ 时，据 20-3 式，容易看出，传质的主要阻力是来自液相。总的传质速率受液相控制。若根据式 (20-5)，当 $m'' \cong 10^2$ 时，可以看出，传质的主要阻力还是来自液相，结论是一样的。

§20-2 气-固反应的混合控制

在第18章中，我们曾讨论了固相内扩散方程的解。当界面上有气-固反应出现时，有一些解仍然是适用的。在冶金的高温下，大多数反应很容易进行，所以我们会经常遇到固相表面上溶质的浓度和周围气相中溶质的浓度相互平衡的情况，这时过程显然属于“扩散控制”。但是也有一些例外，下面结合两种实例加以说明。

一、铁的渗炭过程中，表面反应和扩散作为限制性因素时的情况：

设有一块铁板，暴露在 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 气氛中，于是表面将按下式进行渗炭反应：



随之C要扩散进入铁板内部，C. 瓦格纳曾经提出，这一表面反应的速率式如下：

$$\frac{1}{A} \frac{dn_c}{dt} = r_1 \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} - r_2 P_{\text{H}_2}^{2-\nu} C_s \quad (20-9)$$

式中 $\frac{dn_c}{dt}$ 是单位时间内表面（面积为 A 厘米²）得到的炭量（克原子）， r_1 和 r_2 是反应速度常数； P_{CH_4} 和 P_{H_2} 是气相中 CH_4 和 H_2 的分压，假定都是常数； C_s 是炭的表面浓度（克原子/厘米³）； ν 是决定于反应机构，介于0和2之间的常数。

当达到平衡时， $\frac{dn_c}{dt} = 0$ ，于是炭的平衡浓度

$$C_e = \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \quad (20-10)$$

将式(20-10)代入公式(20-9)，得

$$\frac{1}{A} \frac{dn_c}{dt} = r(C_e - C_s) \quad (20-11)$$

式中 $r = r_2 P_{\text{H}_2}^{2-\nu}$

现假定铁板的厚度为 $2L$ ，中心用 $x=0$ 表示， $x=L$ 表示铁板厚度的一半，考虑 $0 \leq x \leq L$ 这一区域，其相应的扩散方程是：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (20-12)$$

C 是炭的浓度， D 是炭在铁中的扩散系数。

假设体系中的铁只有一个相，则初始条件及边界条件是：

$$C(x, 0) = C_i \quad (\text{均匀的}) \quad (20-13a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (20-13b)$$

和 $\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) + \frac{r}{D}(C_s - C_e) = 0 \quad (20-13c)$

条件式(20-13c)仅仅表示表面反应生成的炭量必须等于从表面扩散进入铁板内部的炭量。

下求方程(20-12)的解。

令 $\theta = C - C_e$ ，则方程(20-12)和(20-13)变成

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (20-14)$$

$$\theta(x, 0) = C_i - C_e = \theta_i \quad (20-15)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (20-16)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x}(L, t) + \frac{r}{D}\theta(L, t) = 0 \quad (20-17)$$

如同第18章中所讨论的那样，採用分离变量法，令 $\theta(x, t) = X(x)G(t)$ ，则方程(20-14)变成：

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \frac{1}{DG} \frac{dG}{dt} = -\lambda^2 \quad (20-18)$$

由此得：

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0$$

$$\frac{dG}{dt} + D\lambda^2 G = 0 \quad (20-19)$$

上两方程的解分别为：

20-9

$$X = C_1 \cos \lambda x + C_2 \sin \lambda x \quad (20-21)$$

$$G = \beta \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (20-22)$$

根据边界条件(20-16), 积分常数 C_2 应等于零, 即

$$X = C_1 \cos \lambda x \quad (20-23)$$

由于

$$\frac{\partial \theta}{\partial x}(L, t) = (-C_1 \lambda \sin \lambda L) \cdot G(t); \quad \theta(L, t) = (C_1 \cos \lambda L) \cdot G(t)$$

代入(20-17)式后, 得:

$$D \lambda \sin \lambda L = r \cos \lambda L \quad (20-24)$$

为了求出 λ , 将方程(20-24)改写成

$$\cot \lambda L = \frac{1}{(r/D)L} (\lambda L) \quad (20-25)$$

方程(20-25)的根可以看作是曲线 $y_1 = \cot \lambda_n L$ 和直线 $y_2 =$

$\frac{1}{(r/D)L} (\lambda_n L)$ 交点的横坐标(图20-4), 显然, 它们的交点有无穷多个, 于是方程(20-25)有无穷多个根, 由这些根可以确定出固有值 λ , 在图(20-4)中只画出根的前三项。

由方程(20-22)

和(20-23), 我们得到方程(20-14)的满足边界条件(20-16, 17)的一组特解

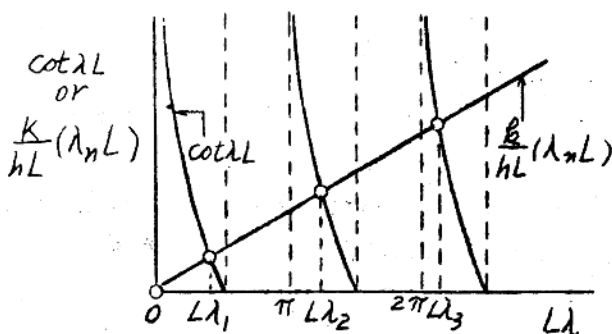


图20-4 方程(20-24)的根(前三项)

$$\theta_n(x, t) = A_n \exp(-\lambda_n^2 Dt) \cos \lambda_n x, \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (20-26)$$

式中 $A_n = \beta_n C_n$.

因为方程(20-14)和边界条件(20-16,17)都是齐次的,所以

$$\theta(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\lambda_n^2 Dt) \cos \lambda_n x \quad (20-27)$$

仍满足方程和边界条件。最后考虑初始条件,将式(20-15)代入式(20-27),则得:

$$\theta_i = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \lambda_n x \quad (20-28)$$

将式两端同乘以 $\cos \lambda_m x dx$, 再由 $x=0$ 到 $x=L$ 进行积分, 则:

$$\theta_i \int_0^L \cos \lambda_m x dx = \int_0^L \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \lambda_n x \cos \lambda_m x dx \quad (20-29)$$

当 $m \neq n$ 时, 可以证明:

$$\int_0^L \cos \lambda_n x \cos \lambda_m x dx = 0, \quad m \neq n,$$

此时式(20-29)右端的所有积分都等于零。如 $m=n$, 则积分结果是非零值

$$A_n \left[\frac{L}{2} + \frac{1}{2\lambda_n} \sin \lambda_n L \cos \lambda_n L \right]$$

方程(20-29)的左端积分等于 $(1/\lambda_n) \sin \lambda_n L$, 于是求出:

$$A_n = \frac{2\theta_i \sin \lambda_n L}{\lambda_n L + \sin \lambda_n L \cos \lambda_n L} \quad (20-30)$$

结果得出方程(20-14)的解是:

$$\frac{\theta}{\theta_i} = \frac{C - C_e}{C_i - C_e} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda_n L}{\lambda_n L + \sin(\lambda_n L) \cos(\lambda_n L)} \exp(-\lambda_n^2 Dt) \cos(\lambda_n x) \quad (20-31)$$

式中 λ_n 是方程(20-25)的根。

上式的推导以及所得到的解和固体表面向周围环境散热时的情况是完全类似的, 实际上, 如将固体传热传热公式中的某些符号和参数作相应的变换:

$$\frac{T - T_f}{T_i - T_f} \rightarrow \frac{C - C_e}{C_i - C_e}$$

$$\alpha \rightarrow \lambda$$

$$h \rightarrow r$$

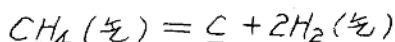
$$\frac{\alpha t}{L^2} (F_0) \rightarrow \frac{D t}{L^2}$$

$$\frac{hL}{K} (B_1) \rightarrow \frac{rL}{D}$$

便可得出方程(20-31)。因此在设计时我们也可以利用传热中一些图表。

二、气相中反应和扩散作为限制性因素时的情况

现在我们来讨论气相组成不是保持不变时的情况。当固相表面反应十分迅速，而又不能及时补充新鲜气体时，这种情况便会发生。举例来说，如用 CH_4 -H 混合气体为低碳钢的表面渗炭处理件的形状是一个松开了的带卷。如图 20-5 所示，气体由相互平行的钢板之间的空隙通过。设想 y 方向上的钢板厚度相当大，这一方向的扩散可以认为是半无限体系中进行。在 x 方向上，由于下列反应的结果：



甲烷要不断地被消耗，因此钢板中碳的浓度既随着时间 t 而变，又随着 x 而变。为简化问题起见，我们不考虑在与气流垂直的方向上的甲烷浓度变化，同时在固体内沿 x 方向碳的扩散也忽略不计（因为 y 方向上的扩散要比这个要大得多）。于是，对钢板内的扩散应用菲克第二定律

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (20-32)$$

式中 C 为炭的浓度， D 是炭在钢板内的扩散系数。

开始时，钢板内的炭浓度为 C_i ，即

$$C(x, y, 0) = C_i \quad (20-33)$$

沿着 $y=0$ 这一个平面，设想钢板表面的炭和气体中的炭处于平衡：

$$K_{\text{平衡}} = \frac{C_s P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \quad (20-34)$$

式中 $K_{\text{平衡}}$ 是反应(20-8)的平衡常数。 C_s 为局部的表面浓

度

由式(20-34)得

$$C_S = K_{\frac{P}{P_{H_2}}} \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}$$

$$= K_{\frac{P}{P_{H_2}}} \frac{P \cdot X_{CH_4}}{[P(1 - X_{CH_4})]^2}$$

式中 P 为总压力, X_{CH_4} 是局部
的甲烷的克分子分数, 因为

$X_{CH_4} \ll 1$, 分母中的 X_{CH_4} 可以
略去, 故

$$C_S = X_{CH_4} \frac{K_{\frac{P}{P_{H_2}}}}{P}$$

$$\text{或 } C(x, 0, t) = X_{CH_4}(x, t) \frac{K_{\frac{P}{P_{H_2}}}}{P} = C_S \quad (20-35)$$

在气体的入口处, 甲烷的原始浓度命为 $X_{CH_4}^0$, 则:

$$C(0, 0, t) = X_{CH_4}^0 \frac{K_{\frac{P}{P_{H_2}}}}{P} = C_e \quad (20-36)$$

C_e 是相应于气体固有组分的平衡浓度。

当气体在钢板间隙中由 x 位置流动到 $x + dx$ 位置时, 每一单
位时间内甲烷的消耗量为

$$-n \left(\frac{\partial X_{CH_4}}{\partial x} \right) dx$$

$\frac{\partial X_{CH_4}}{\partial x}$ 的符号为负, n 表示气流的速率(克分子/秒)

命 b 表示钢板的宽度(垂直于图乙), 则每一单位时间内通过
表面积 $b dx$ 扩散进入上下两钢板表层的炭量为:

$$-2(b dx) \left[D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} \right]$$

式中 C 的单位是克·克分子/厘米³。

命这个值等于单位时间内甲烷的消耗量, 并且将式(20-35)
代入, 则在 $x > 0$ 情况下,

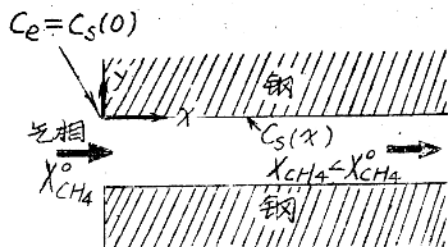


图20-5 气体流过平行
钢板的间隙时的渗炭

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{n_p}{2bDK_F} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (20-37)$$

总起来说, 现在就是要满足方程(20-33)(20-36)(20-37)的条件下解方程(20-32), 为此, C , 及格纳雷提出如下方法:

设浓度 C 仅仅决定于 $\xi/\sqrt{t}$ 和 $\eta/\sqrt{t}$, 并且规定两个无量纲数的定义如下:

$$\xi = \frac{2bDK_F}{n_p} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}; \quad \eta = \frac{y}{2\sqrt{Dt}}$$

将 ξ 和 η 代入方程(20-32), 得

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + 2 \left(\xi \frac{\partial C}{\partial \xi} + \eta \frac{\partial C}{\partial \eta} \right) = 0 \quad (20-38)$$

再将 ξ 和 η 分别代入方程(20-36)(20-33)(20-37), 于是得:

$$C(\xi=0, \eta=0) = C_e \quad (20-39a)$$

$$C(\xi=\infty, \eta=\infty) = C_i \quad (20-39b)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \xi}\right)_{\eta=0} = \left(\frac{\partial C}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} \quad (20-39c)$$

如命 $\sigma = \xi + \eta$, 并且认为 C 是 σ 的函数, 则方程(20-32)可以转换成下列常微分方程:

$$\frac{d^2 C}{d\sigma^2} + 2\sigma \frac{dC}{d\sigma} = 0 \quad (20-40)$$

在满足方程(20-39a, b, c)的条件下, 方程(20-40)的解是:

$$\frac{C - C_i}{C_e - C_i} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{2bDK_F}{n_p} x + y}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (20-41)$$

例20-2. 在 1000°C , 1大气压下, 用甲烷/氮-氢混合气体进行钢板的表面渗炭, 要求 $(C_s - C_i)/(C_e - C_i) \geq 0.75$. 试计算相应的距离 x 值(经过渗炭以后, 表面浓度 C_s 能符合质量要求的范围)已知相应的平衡常数 $K_F = 0.7$ 大气压·克/厘米³. 气流的线速度 = 10 厘米/秒; 钢板与钢板之间的间隙为 2 厘米, 气体连续

流过5小时。在1000°C下，炭在V-Fe中的扩散系数为 3×10^{-7} 厘米²/秒。

解：由方程(20-41)，知：

$$\frac{C_s - C_i}{C_e - C_i} = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{2bDK_F}{\dot{n}P} \chi}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

现根据对表乙浓度 C_s 的要求，令式左端等于0.75，则得

$$0.25 = \operatorname{erf} \left[\frac{\frac{2bDK_F}{\dot{n}P} \chi}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

查误差函数表，知自变量等于0.225，于是得：

$$\chi = 0.450 \sqrt{\frac{t}{D} \frac{\dot{n}}{2b} \frac{P}{K_F}}$$

式中气流速率 $\dot{n}$ (克分子/秒)等于

$\dot{n} = \frac{10 \text{ 厘米}}{\text{秒}}$	6.2 厘米^2	273°K	1 克-分子
		1273°K	$22400 \text{ 厘米}^3 (\text{STP})$

故：

$$\frac{\dot{n}}{2b} = \frac{(10)(273)}{(22400)(1273)} \text{ 克分子/秒-厘米}$$

再根据题设条件，将下列已知数值代入： $t = 18000$ 秒， $D = 3 \times 10^{-7}$ 厘米²/秒， $P = 1$ 大气压， $K_F = 0.7$ 大气压·克分子/厘米³，结果得：

$$\chi = 15 \text{ 厘米}$$

以上讨论结果说明，钢板表乙炭的浓度能符合技术规格的范围只是在一定的距离范围之内。因此为了防止表乙浓度出现不均匀的现象，只有提高渗炭气体的流速，保证出口气体中，反应剂气体具有足够的浓度才有可能。

三、氧化物还原反应的混合控制

氧化物还原反应的速率是冶金工作者所关心的重要问题之一。

近二十多年以来,人们对此曾进行了大量研究工作,但关于铁氧化物的还原究竟是受扩散过程还是受化学反应所控制,早期的意见极为分歧,后来提出了混合控制模型。这里仅对这个问题进行简要说明,下一章再进一步予以讨论。

我们分析一下用CO还原铁氧化物的反应,假定反应速度受氧化物/金属界面上的反应所控制,则对于一还原半径为 r_0 ,浓度为 ρ_0 的氧化铁球团来说,还原度 f 与时间 t 之间,可导出下列关系:

$$r_0 \rho_0 \{1 - (1-f)^{1/3}\} = k_c t \quad (20-42)$$

(公式的来源及推导法见W.M.Mckewan: Trans AIME Vol. 218, 2, 2~6, 1960, 此处略)式中 r_0 , ρ_0 为已知的一定值, k_c 是反应速度常数。当还原过程处于化学反应速度范围时,如将 $r_0 \rho_0 \{1 - (1-f)^{1/3}\}$ 对 t 作图,应得一直线。(图20-6)。由直线的斜率可以求出 k_c , 再用

$\ln k_c$ 对 T^{-1} 作图,即可求出反应的活化能。

Mckewan曾用CO还原粒度很小的赤铁矿粉球团,得出的实验数据和假设相一致。从这一事实出发,人们曾经认为化学反应速率是在还原过程的限制性环节。

接着,1962年E.Kawasaki

提出了气体扩散控制数学模型,认为还原速率完全是受还原气体以及还原生成的气体,通过还原产物层(海绵铁)时,按克分子通流扩散所控制。还原的理论关系式为:

$$\frac{W_0 r_0}{A_0 (\rho_0 - \rho_e)} \left\{ \frac{3}{2} [1 - (1-f)^{2/3}] - \frac{r_0 f}{r_0 + \delta} \right\} = k_d t \quad (20-43)$$

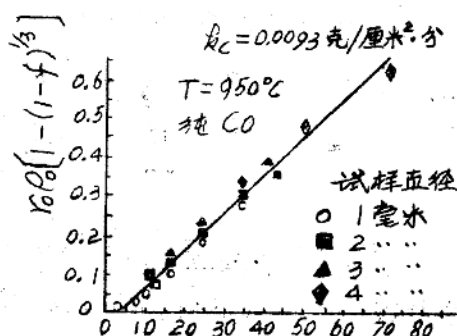


图20-6. 用CO还原赤铁矿(假定受氧化物/金属界面化学控制,据W.M.Mckewan)