

高等学校规划教材

冶金传输过程 的耦合现象

刘起航 编著



冶金传输过程



西北工业大学出版社

高等学校规划教材

YEJIN CHUANSHU GUOCHENG DE OUHE XIANXIANG

冶金传输过程的耦合现象

刘起航 编著

西北工业大学出版社

西 安

【内容简介】 本书分为4章,介绍冶金传输过程中的耦合现象、分析三传耦合的基本原理和方法以及相流传质、非平衡态冶金热力学的原理和在冶金中的应用等。其内容属于冶金反应工程学范畴,旨在为冶金反应器的设计和优化提供基础理论和方法,同时也是冶金传输原理课程的延伸和扩展。

本书可作为高等学校冶金工程专业本科生和研究生的教材,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金传输过程的耦合现象/刘起航编著. —西安:
西北工业大学出版社, 2017.10
ISBN 978-7-5612-5704-3

I. ①冶… II. ①刘… III. ①冶金过程—传输—
耦合—研究 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 258379 号

策划编辑: 张 晖

责任编辑: 孙 倩

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号

邮编: 710072

电 话: (029)88493844 88491757

网 址: www.nwpu.com

印 刷 者: 北京京华虎彩印刷有限公司

开 本: 727 mm×960 mm

1/16

印 张: 5.125

字 数: 84 千字

版 次: 2017 年 10 月第 1 版

2017 年 10 月第 1 次印刷

定 价: 30.00 元

序 言

在 1957 年第一届欧洲化学工程学讨论会提出了以研究化学反应工程为中心的化学反应工程学后，化学反应工程学得到了长足的发展，同时，对冶金反应工程的开展也起到了很大的促进作用。“冶金反应工程学”是由日本学者鞭严出版了一本专著后而正式作为一门学科被提出的，其主要目的是将低温化学反应工程中的方法和研究手段应用到冶金生产过程中，对不同反应器进行模型计算是该学科的主要研究手段之一。随着计算机技术的普及和发展，国内许多学者在这方面进行了非常有意义的工作。通过计算机模拟来决定反应器的尺寸及几何形状，确定最优化操作条件和自动控制的措施是化学反应工程学的主要内容。冶金反应工程学的初衷是将这种化学反应工程学的方法应用到冶金过程中，由于高温火法冶金存在许多复杂的反应和多种的传输现象并存，这些传输现象相互之间并非独立的，其对高温反应机理产生较大的影响。在火法冶金过程中，从节约能耗的角度出发，在某一个工艺流程中的反应器的个数不是像化工过程那样多。从冶金方面几十年的有关研究的结果看，化学反应过程学的研究方法还不能完全应用于冶金生产过程中，冶金反应工程学还有待于进一步发展。

冶金反应工程学的理论基础还不是很完善，如果工程方面讲得过多，必然与一些相关专业课的内容重复。因此，这门课的改革准备从加强基础理论上入手，讲授的内容要源于冶金过程动力学和冶金传输原理，而且有所区别不能简单重复。鉴于上述原因，本书主要内容为冶金过程中的不同推动力（化学反应、动量传递、传热和传质等）之间的耦合现象，即不同推动力之间的相互作用。国内外的一些学者对这方面的研究越来越重视。本书第一章主要介绍耦合的基本原理，第二章介绍耦合过程的应用。第三章介绍两相流的传质过程，虽然本科阶段的课程已经讲过冶金传输原理，但所用的教材中传质的内容占的比例很小，因此有必要对传质的内容进行必要的补充。

近年来，非平衡态热力学发展的很快，国内的冶金工作者已经将其应用到冶金过程中，对此，第 4 章介绍非平衡态冶金过程热力学的基础知识。冶金反应工程学是近数十年发展起来的一门学科，它包含哪些内容和与其他学科的关系对学生来讲是较为重要的。北京科技大学魏寿昆院士对此提出了非常精辟的论述，为

此将魏寿昆院士的《冶金过程动力学与冶金反应工程学——对其学科内容及研究方法的某些意见的商榷》一文作为本书的附录。

将上面的内容综合编排后，本书定名为《冶金传输过程的耦合现象》，这样，它与冶金传输原理和冶金原理一起作为学生的参考教材，既可在这些课程之间建立有机的联系，也为学生学习新的冶金理论起到一个承上启下的作用。

编写本书曾参阅了相关文献资料，在此，谨向其作者深表谢意。

由于水平有限，不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

刘起航

于西安建筑科技大学冶金工程学院

2017年5月8日

目 录

第一章 冶金过程传输现象的耦合及 Onsager 定理	1
1.1 冶金过程传输现象的耦合	1
1.2 处理“耦合”所应用的 Onsager 原理	2
1.3 多组分扩散的菲克方程	6
1.4 导热对扩散的干涉——索莱特效应	9
1.5 多元系互扩散的近似处理与扩散系数的测定	11
1.6 通过可测传输性质确定唯象系数	14
1.7 非等温条件下二元液态铁合金扩散实验确定	15
1.8 实际冶金中近平衡体系问题的处理	17
第二章 采用分析方法处理耦合现象	21
2.1 传热与传质耦合的分析	21
2.2 传质与化学反应的耦合分析	29
2.3 传质、化学反应与传热耦合分析	37
第三章 分散相和两相流传质过程	40
3.1 界面现象及其对传质的影响	40
3.2 分散相（固体颗粒、液滴、气泡）与连续相（气、液）间传质特征	43
3.3 两相流的传质系数计算	45
3.4 液体内部组分向分散相（固体颗粒、液滴）内扩散	51
第四章 非平衡态冶金热力学简介	55
4.1 近平衡态体系、线性冶金不可逆过程热力学	55
4.2 远离平衡的体系、物理量间的关系、非线性唯象方程	58
4.3 远离平衡态、没产生耗散结构的化学反应体系	59

4. 4 远离平衡态的体系的性质、耗散结构和混沌	62
--------------------------------	----

附录

冶金过程动力学与冶金反应工程学——对其学科内容及研究方法的某些 意见的商榷	66
--	----

参考文献	75
------------	----

第一章

冶金过程传输现象的耦合及 Onsager 定理

1.1 冶金过程传输现象的耦合

体系中如果存在速度梯度、温度梯度或浓度梯度,那么,这些梯度将作为驱动力,通过微观载体(光子、声子、分子、原子、离子、电子等)的传递或宏观载体(流体微团)的输运,使动量、能量(热量)和质量发生迁移,力图消除物理量的不均匀分布。如果传输在两相间发生,那就是体系处于相不平衡状态而趋于平衡状态。因此说,传输现象是由于体系偏离平衡状态而存在热力学“驱动势”,在“势”的驱动下,过程自发地不可逆地进行,趋向于平衡态。平衡态热力学研究体系由一种平衡态趋向另一种平衡态,而非平衡态热力学即不可逆过程热力学是研究由非平衡态趋向平衡态的,因此,传输现象属于非平衡态热力学的研究范畴,也就是属于动力学问题。

传输理论是从两方面发展起来的。在微观方面是基于动量、能量、质量三大守恒定律应用于分子体系,依据分子结构和分子间相互作用力建立传输过程的分子运动学说,由此得到相应的传输系数。而在宏观方面则基于不可逆过程热力学,确定传输通量与驱动力之间的关系。特别是对于液体的结构,人们至今认识得很不充分,利用分子运动论来处理液体中的扩散的研究工作,发展得比较缓慢,较多的是用不可逆过程热力学的理论来研究液体中的扩散,并据此进行扩散试验,取得较大成效。

以不可逆过程热力学研究传输过程,一方面是确定传输通量和推动力之间的关系。另一方面,当两个以上的不可逆过程重叠,即所谓“耦合”(coupling)时,据此确定两个过程之间的“干涉效应”。对于多元系的扩散,由于各组元迁移速度不同并相互影响,因而可视作两个以上不可逆过程的耦合来处理。

两个以上不可逆过程重叠即不独立。对于传输现象和化学反应“耦合”而言,有时是几种传输现象和化学反应寓于同一总过程之中。如在钢铁冶炼过程中同时有传热、传质、流体流动及化学反应现象;有时是同一载体输运两种以上的物理量,如热气体干燥湿表面时气体传输质量和热量。另外也有一种传输现象的发生导致另一种传输现象的出现等。各过程“耦合”,意味着各过程之间存在“干涉效应”。

冶金过程是非常复杂的过程,各种化学反应和传输过程单独发生的情况几乎可以说是不存在的。冶金过程实际上是化学反应和传热、传质、黏性流动、导电及其他物理过程不同情况的“耦合”。如扩散现象是在等温或不等温条件下发生在多元金属溶液或复杂溶液中,并伴随有化学反应和一定的流体力学条件中。所以,研究“耦合”对于分析,控制冶金过程是至关重要的。

冶金过程中单一过程传输现象的研究已较为完备,但对冶金过程中的耦合现象研究还没有形成系统的学科。将线性非平衡态理论应用到冶金过程中,可以进一步深化人们对冶金过程的认识,推动冶金理论和技术的发展。

1.2 处理“耦合”所应用的 Onsager 定理

不可逆过程热力学是以由统计热力学导出的定理和假定为基础,对传输过程进行处理的。对于描述与时间有关的物理过程的方程,如果在时间变量上加不同的符号,方程结果不变,即以 $-t$ 代替 t 后方方程结果不变,这一过程就称为可逆过程,否则是不可逆过程,例如描述波在无吸收媒质中传播的波动方程为

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

以 $-t$ 代替 t ,此方程的结果不变,它是一个可逆过程,例如描述不稳定态的导热和扩散的方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1-2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1-3)$$

若以 $-t$ 代替 t ,方程就改变了,故这两个方程是不可逆方程。

1.2.1 基本原理和熵增速率

局部平衡原理:把所考察的体系分为三类,即非平衡系、平衡系和近平衡系。对于近平衡系,虽然,全局处于非平衡状态,但局部可以看成平衡状态。这样,由平衡体系热力学定义的全局的状态量和它们的函数关系就可以适用于近平衡系。

增熵速率:在第一类假定下求出近平衡系中由于不可逆过程发生而引起体系内的熵增速率有如下关系:

$$\frac{ds_i}{dt} = \sum J_i x_i \geq 0 \quad (1-4)$$

式中 x_i —— 热力学推动力,即广义的力,如化学位或浓度梯度、温度梯度、速度梯度等;

J_i —— 由推动力引起的热力学通量,如质量、热量、动量通量;

s_i —— 由于体系内部发生不可逆过程所引起的熵变,称内熵变。

下面以热流引起的熵变为例:由两个闭合相(相 1 和相 2)组成的体系,两相各自维持在均匀的温度 T_1 和 T_2 。对于单元系 $s = dQ/T$ 因为熵是延量,对整个体系熵变可加和为

$$ds = ds_1 + ds_2 \quad (1-5)$$

相 1:

$$dQ_1 = dQ_{i1} + dQ_{e1} \quad (1-6)$$

相 2:

$$dQ_2 = dQ_{i2} + dQ_{e2} \quad (1-7)$$

式中 dQ_{e1}, dQ_{e2} —— 外部供给相 1、相 2 的热量;

dQ_{i1}, dQ_{i2} —— 相 1、相 2 由体系内部获得(失去)的热量,显然, $dQ_{i2} = -dQ_{i1}$ 。

于是

$$s = \frac{dQ_{e1}}{T_1} + \frac{dQ_{e2}}{T_2} + dQ_{i1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1-8)$$

$$ds = ds_e + ds_i \quad (1-9)$$

对于不可逆过程 $ds_i \geq 0$, 则

$$ds_i = dQ_{i1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \quad (1-10)$$

当 $ds_i > 0$, 则 $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$, 才有 $ds_i > 0$, 即 $(T_1 > T_2)$;

$ds_i < 0$, 则 $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0$, 才有 $ds_i < 0$, 即 $(T_1 < T_2)$;

$ds_i = 0$, 则 $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0$, $ds_i = 0$, 即 $(T_1 = T_2)$ 。

即 $T_2 > T_1$, 热流由相 2 向着相 1; $T_2 < T_1$, 热流由相 1 向着相 2; $T_2 = T_1$, 净热流为零, 建立热平衡。故有

$$\frac{ds_i}{dt} = \frac{dQ_i}{dt} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \quad (1-11)$$

即

$$\frac{ds_i}{dt} = J_i X_i \geq 0 \quad (1-12)$$

式中, $J_i = dQ_i/dt$, 热通量; $X_i = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, 热力学推动力。

等温等压没有外力作用的多元系由扩散引起的熵增速率为

$$\frac{ds_i}{dt} = - \sum_{i=1}^n J_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y} \right)_{T, p} \quad (1-13)$$

式中 μ_i —— i 组分的化学位。

熵变速率等于过程速率(热力学通量)与状态函数(热力学推动力)的乘积,通量方向由推动力决定。

1.2.2 线性通量原理——唯象方程与干涉效应

热力学通量与推动力呈齐次线性关系。据此写出唯象方程式(又称现象方程)对于独立发生的不可逆过程,唯象方程为

$$J = LX \quad (1-14)$$

式中, L 为唯象系数(phenomenological coefficient)或迁移系数、传输系数(transport coefficient),它是仅由体系状态决定的物性常数。

独立发生的不可逆过程的唯象方程实际上把一些经验定律自动地包括在内。例如:

傅里叶导热定律为

$$J_q = -\lambda \text{grad} T \quad (1-15)$$

式中 λ ——导热系数。

菲克扩散定律为

$$J_m = -D \text{grad} C \quad (1-16)$$

式中 D ——扩散系数。

牛顿黏性定律为

$$J_\eta = -\eta \frac{dv}{dz} \quad (1-17)$$

式中 η ——黏滞系数。

化学反应式为

$$J_c = -kA \quad (1-18)$$

式中 k ——化学曳力系数;

A ——化学曳引力;

A/T ——化学亲合势。

导电欧姆定律为

$$J_e = -\Lambda \text{grad} \Phi \quad (1-19)$$

式中 Λ ——导电率;

Φ ——电势。

唯象系数 L 与可测传输性质(D, λ, η)之间,有一定的关系。对于非独立发生的不可逆过程,同时发生的过程相互“耦合”,有“干涉”作用。唯象方程组可反映

干涉效应:如两个不可逆过程耦合,可写出两个唯象方程为

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-20)$$

如果 n 个不可逆过程耦合,唯象方程可表述为

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik}X_k \quad (i=1,2,\dots) \quad (1-21)$$

式中 L_{ii} ——自唯象系数;

$L_{ik} (i \neq k)$ ——互唯象系数或耦合系数、干涉系数,描述两过程之间的干涉效应。

自唯象系数永远是正的,而互唯象系数则可正可负,因为干涉效应是有正有负的。例如,在初始均匀的多元物系中,因存在温度梯度而导致物质扩散,从而产生浓度梯度。这就是传热与传质耦合的一种情况,是为索莱特(Soret effect)效应,亦称热扩散效应。其唯象方程为

$$J_m = -D \text{grad}C + K \text{grad}T \quad (1-22)$$

式中, K 为热扩散系数。

同样的,体系中存在浓度梯度而导致热迁移,并产生温度梯度,是为杜复尔效应(Dufour effect)。其唯象方程式可写成

$$J_q = -\lambda \text{grad}T + l \text{grad}C \quad (1-23)$$

于是,传热与传质耦合时,可用唯象方程组来描述,有

$$\left. \begin{aligned} J_q &= -D \text{grad}C + K \text{grad}T \\ J_m &= -\lambda \text{grad}T + l \text{grad}C \end{aligned} \right\} \quad (1-23')$$

对于多元系的扩散,由于各组元的迁移都对另一组元的迁移有影响。把过程作为各组元扩散过程的耦合,应用式(1-10)来考察各组分扩散的“干涉效应”时,式中 $i, k, \dots, n$ 表示多元系中各组元。由此可见,一组元的通量,不仅由自身浓度梯度所决定,而是由体系各组元的浓度梯度共同决定。对于不等温三元体系的扩散,唯象方程组如下(质量通量 a, b, c 和热量通量 d):

$$J_{m1} = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + L_{14}X_4 \quad (a)$$

$$J_{m2} = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + L_{24}X_4 \quad (b)$$

$$J_{m3} = L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + L_{34}X_4 \quad (c)$$

$$J_{q4} = L_{41}X_1 + L_{42}X_2 + L_{43}X_3 + L_{44}X_4 \quad (d)$$

式中 X_1, X_2, X_3 ——组分 1, 2, 3 的浓度(化学位)梯度;

X_4 ——温度梯度。

1.2.3 昂色格(Onsager)倒易关系

唯象系数的大小是不能用热力学方法来推算的,必须用实验方法确定。式

(1-19)展开后,各唯象系数 L_{ik} 并非全都是独立的,它们之间存在一定的关系。也就是说,反映干涉效果的互唯象系数其数值之间有一定的关系,称为昂色格倒易关系,即

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n, i \neq k) \quad (1-24)$$

此关系可由理论导出。上式表明了耦合的对称性,即适当地选择“流”和“力”,所得到唯象方程的矩阵是对称矩阵。展开式(1-19)。它是一个对称矩阵,即

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + \dots + L_{1n}X_n \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + \dots + L_{2n}X_n \\ &\dots\dots\dots \\ J_n &= L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + L_{n3}X_3 + \dots + L_{nn}X_n \end{aligned} \right\} \quad (1-25)$$

$$\begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + \dots + L_{1n}X_n \\ L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + \dots + L_{2n}X_n \\ \vdots \\ L_{n1}X_1 + L_{n2}X_2 + L_{n3}X_3 + \dots + L_{nn}X_n \end{pmatrix} \quad (1-26)$$

对于对称矩阵,有关系式

$$L_{12} = L_{21}, L_{23} = L_{32}, \dots, L_{1n} = L_{n1} \quad (1-27)$$

即 $L_{ik} = L_{ki} (k \neq i)$ 。

昂色格倒易关系表明:当对应于不可逆过程 i 的通量 J_i 通过干涉系数 L_{ik} 为不可逆过程 k 的推动力所影响时,那么,通量 J_k 也会通过相同值的干涉系数 $L_{ki} (= L_{ik})$ 为过程 i 的推动力 X_i 所影响。 n 个不可逆过程的耦合,有 n^2 个唯象系数,其中 $n(n+1)$ 个是互唯象系数。因为式(1-22)方程的数目是 $n(n-1)/2$,故独立变化的互唯象系数实际上只有 $n(n-1)/2$ 个,这给实验工作带来了方便。

1.3 多组分扩散的非克方程

1.3.1 多组分扩散的非克第一和第二定律

非克第一定律的如下形式:

$$J_i = -D \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1-28)$$

仅仅对示踪扩散和二元系扩散才是正确的。对于多元系,由于各组元扩散存在干涉效应,上述形式未能确切描述扩散过程。

扩散推动力从根本上来讲是化学位梯度。 n 个组分扩散方程的耦合,唯象方

程为

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial y} \right)_{T,p} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (1-29)$$

式(1-29)表明,组分*i*的通量不仅正比于自身的化学位梯度,同时还受到其他组分化学位梯度的影响。

但是,在实验化学领域中,自菲克(1985年)开始研究扩散以来,扩散的推动力按惯例多数是以浓度梯度来表达。这比用化学位梯度表达推动力方便之处在于浓度分布可以直接测定,而化学位梯度则很难以直测;即使是想通过浓度分布导出化学位分布也因为在许多体系中,二者的关系仍不清楚,而不易行通。所以,解决多元系扩散的实际问题比较方便的是不直接用唯象方程的形式,而把唯象方程转化为用浓度梯度作推动力的菲克扩散方程的形式,并寻找出唯象系数 L_{ik} 与扩散系数 D (可测传输性质)之间的关系。

某组分*k*的化学位 μ_k 是温度,压力及体系其他组分浓度 C_j ($j=1,2,\dots,n-1$)的函数。因此,在一定的温度,压力下的化学位表述为

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial y} \right)_{T,P} = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial C_j} \right)_{T,p,C_m(m \neq i,n)} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (1-30)$$

把式(1-29)代入式(1-30),得

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=1}^n L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial C_j} \right)_{T,p,C_m} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (1-31)$$

如果以浓度梯度为推动力,则为

$$J_{ij} = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial C_j} \right)_{T,p,C_m} \quad (i,j=1,2,\dots,n-1) \quad (1-32)$$

这样,式(1-31)就变为

$$J_{ij} = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (i,j=1,2,\dots,n-1) \quad (1-33)$$

式(1-33)即多组分扩散的菲克第一定律表达式(等温条件下)。式中, D_{ij} 称为互扩散基值(interdiffusivity matrix),一般也称为互扩散系数,因次为(cm^2/s)。由昂色格关系, D_{ij} 之间可以得到 $n(n-1)/2$ 个关系式。另外,在近平衡体系中,吉布斯-杜亥姆方程 $\sum_{j=1}^n C_j (\partial \mu_j / \partial y)_{T,p=0}$ 亦适用。所以,式(1-23)中各推动力,即多组分扩散体系中各组分的化学位梯度亦并非线性无关的。可以导出,式(1-27)展开后 $(N-1)^2$ 个 D_{ij} 中,只有 $n(n-1)/2$ 个是独立变化的。二元系, $n=2$, $2(2-1)/2=1$,只有一个独立变化的 D_{ij} ,式(1-33)可简单写为

$$J_1 = - \tilde{D}_{12} \frac{\partial C_1}{\partial y} \quad (1-34)$$

且 $J_1 + J_2 = 0$ 。

式(1-34)中 D_{12} 就是独立变化的唯一的互扩散基值,这就是恢复到二元系菲克方程的形式,用一个互扩散系数来描述二元系扩散过程。不同的只是前者由不可逆热力学宏观处理,后者是由分子结构及其相互作用的运动论微观地导出。

三元系扩散过程,按公式(1-33)展开, $n=3$, 则有

$$J_1 = -\tilde{D}_{11}^{(3)} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{12}^{(3)} \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (1-35)$$

$$J_2 = -\tilde{D}_{21}^{(3)} \frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}_{22}^{(3)} \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (1-36)$$

且 $J_1 + J_2 + J_3 = 0$ 。

这里有 $(n-1)^2 = 2^2$ 个 D_{ij} 。即三元系扩散过程,由于干涉效应,需要用4个互扩散基值来描述过程,但其中只有 $3(3-1)/2 = 3$ 个 D_{ij} 是独立变化的。式中的 $\tilde{D}_{11}^{(3)}, \tilde{D}_{22}^{(3)}$ 称主扩散系数。上脚标(3)指有组分3存在, $\tilde{D}_{12}^{(3)}, \tilde{D}_{21}^{(3)}$ 称耦合扩散系数。

对于不稳定态扩散,即多组分扩散的菲克第二定律可表达为如下普遍形式:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1-37)$$

二元系可简化为

$$\frac{\partial C_{1i}}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (1-38)$$

三元系,按式(1-37)展开,由于干涉效应,需要用4个扩散系数描述扩散过程:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \tilde{D}_{11}^{(3)} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \tilde{D}_{12}^{(3)} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (1-39)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \tilde{D}_{21}^{(3)} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \tilde{D}_{22}^{(3)} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (1-40)$$

1.3.2 唯象方程式用于电解质溶液

唯象方程式对于电解质溶液中的离子扩散也是适用的。在不考虑电场作用下离子扩散推动力以下式定义的电化学位梯度 dn_i/dx 来表示,即

$$\eta_i = \mu_i + Z_i F \phi \quad (1-41)$$

式中 F ——法拉第常数, $F = 9.648\,530\,9 \times 10^4$ C/mol 当量;

ϕ ——电位, V;

Z_i ——离子电荷数, (价数)。

这样,唯象方程式变为

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial y} \right)_{T, \rho} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1-42)$$

在式(1-42)中,第二项扩散电位差 ϕ 的产生是由于阳离子与阴离子移动的难易程度有差别,电荷局部地分离所致。并由此有离子迁移。但是,上述电位梯度使移动慢的离子加速,移动快的离子减速,最终的结果是两者以同样的速度扩散,这样可保持电中性,即像炉渣那样的电离溶液有

$$\sum Z_i C_i = 0 \quad (1-43)$$

根据电中性条件可消去式(1-42)中的扩散电位。又根据渣中氧化物局部离子平衡的假定:



而有

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + \mu_{\text{O}^{2-}} \quad (1-44)$$

这样,离子扩散通量亦可以用中性化合物梯度作为推动力列入唯象方程中求算,也就是可以用中性化合物的浓度梯度表示推动力而得到相应的菲克方程式了。

1.4 导热对扩散的干涉——索莱特效应

以上菲克扩散方程只适用于等温条件,对于非等温扩散,还须考虑导热对扩散的干涉。

静止的气体或液体混合物,如果体系内有温度梯度存在,则混合物也将产生浓度梯度。这一现象被称作索莱特效应(Soret effect)。

有两个球,其中有同样组成的气体混合物(H_2 占35.6%, Ne 占64.6%)。连接后体系中便有温度梯度。此温度梯度除造成导热外,还使 H_2 分子向高温球迁移,使其中 H_2 的浓度增加,而 Ne 向低温球迁移,使其中的 Ne 浓度增加。浓度的变化可达6.9%之多。这就是热扩散现象,即索莱特效应。热扩散效应已被利用来分离同位素,并且还用于相对分子质量非常小的气体(H_2 , He)与中等相对分子质量气体(N_2 , 空气)之间的掺混。类似的现象是由于浓度梯度的存在,在传质的同时发生迁移,造成温度梯度。这就是扩散热效应,依据杜复尔效应(Dufour effect)。

通常,在分子扩散中由浓度梯度所引起的扩散方向与由温度梯度所引起的扩散方向相反。在稳定态下两者的扩散量平衡。因此,系统内某一点的性质并不随时间而变化。也就是说,温度梯度及浓度梯度都是恒定的。

若连接管是不导热材料制的毛细管,管内气体静止,即不存在对流混合,但球内气体却是充分混合的。这样,双组分混合物内由热扩散引起的扩散通量为

$$J_{AT} = -D_{ABT} \frac{1}{T} \frac{dT}{dy} = -D_{ABT} \frac{d \ln T}{dy} \quad (1-45)$$

式中, D_{ABT} 为热扩散系数。

稳定态下无净质流, 即热扩散通量与由浓度梯度引起的分子扩散通量相等。

即有

$$J_{AT} + J_A = 0, \quad J_{AT} = -J_A$$

故有

$$D_{ABT} \frac{d \ln T}{dy} = -D_{AB\rho} \frac{da_A}{dy} \quad (1-46)$$

用摩尔分数表示, 换算后得

$$D_{ABT} \frac{d \ln T}{dy} = -D_{AB} \frac{C^2 M_A M_B}{\rho} \frac{dX_A}{dy} \quad (1-47)$$

式中 M_A, M_B ——组分 A, B 的相对分子质量;

ρ, C ——体系的总密度, 总摩尔浓度。

定义热扩散比 K_{ABT} 为

$$K_{ABT} = \frac{D_{ABT\rho}}{D_{AB} C^2 M_A M_B} \quad (1-48)$$

则可写成为

$$\frac{dX_A}{dy} = -K_{ABT} \frac{d \ln T}{dy} = -K_{ABT} \frac{1}{T} \frac{dT}{dy} \quad (1-49)$$

或

$$-K_{ABT} = \frac{d \ln X_A / dy}{dT / dy} = \frac{dX_A}{d \ln T} \quad (1-50)$$

于是, 热扩散比的物理意义可理解为单位温度梯度产生的浓度梯度。亦将式 (1-50) 定义为索莱特效应系数 S, 即

$$S \equiv \frac{d \ln X_A / dy}{dT / dy} = \frac{d \ln X_A}{dT} \quad (1-51)$$

K_{ABT} 是温度的复杂函数。一般忽略温度对 K_{ABT} 的影响而对式 (1-49) 进行积分。 $T = T_1, X_A = X_{A1}, T = T_2, X_A = X_{A2}$ 。

$$\int_{T_1}^{T_2} -K_{ABT} \frac{dT}{T} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} dX_A$$

得

$$X_{A2} - X_{A1} = K_{ABT} \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1-52)$$

式 (1-52) 可用来近似地计算平均温度下等热扩散比。 K_{ABT} 可为正值, 亦可为负值。这取决于所考察体系的特征。 K_{ABT} 为正值, 意味着组分 A 向系统较冷部分积累。热扩散比也是组分浓度的函数, 但通常 $\Delta X_A = X_{A2} - X_{A1}$ 的数值很小, 由此而导致 K_{ABT} 的变化在积分时可忽略。从熵产生角度看, 在任扩散中, 浓度梯度