

# 快速瞬态质量传递规律的实验与理论研究\*

淮秀兰<sup>1</sup> 刘登瀛<sup>1</sup> 姜任秋<sup>2</sup> Guo-Xiang Wang<sup>3</sup>

1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100080; 2. 哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001;

3. Department of Mechanical Engineering, The University of Akron, Akron, USA

**摘要** 建立了液-固及液-液快速阶跃式接触质量传递实验装置与实验测量系统, 并分别进行了相应的实验研究. 通过实验及理论分析, 揭示了液体与固体多孔介质及液体与液体突然接触时不同于经典传质理论所描述的物理机制, 研究了各种因素对快速瞬态质量传递规律的影响. 结果表明, 修正 Fick 定律表达式的计算结果与实验结果吻合良好, 能更好地描述两种介质突然接触时质量传递的阶跃函数特性与规律, 表明质量松弛时间、质扩散系数、边界质量扰动强度等对快速瞬态质量传递规律有一定的影响.

**关键词** 快速瞬态 传质 非 Fick 效应

传质是自然界中最常见的物理现象之一, 大多数工程领域都会遇到各种各样的传质问题. 1870 年德国生理学家 Fick 考虑到热传导与分子扩散传质具有类似物理行为, 类比于 Fourier 热传导定律, 提出了在等温等压情况下, 描述单纯依靠浓度差驱动下分子扩散传质质量传递宏观规律的数学表达式, 这就是反映扩散通量与浓度梯度之间关系的 Fick 第一定律和以此为基础结合质量守恒定律得到的描述瞬态浓度分布的质扩散微分方程——Fick 第二定律. 长期以来, 它们一直是解决工程实际中分子扩散传质问题的理论基础. 与将稳态情况下得到的 Fourier 导热定律推广到瞬态情况相似, 在连续介质小偏离平衡态的情况下, 认为 Fick 第一定律也适用于瞬态的分子扩散问题. 从理论上讲, 这种推广在扩散过程进行得较为缓慢, 即一种组分的质量扰动变化时间远大于它在另一种组分中达到局部平衡所需的松弛时间时, 是一种高精度的近似, 即所谓准静态过程, 其结果足以满足工程实际问题的需要. 然而, 对于快速瞬态传质问题, 当质量扰动的时间变化尺度小于一种组分在另一种组分中的松弛尺度时, 松弛时间对传质过程的进行有着本质的影响, 此时经典的 Fick 定律不再能真实准确全面地反映瞬

态浓度分布规律. 与扩散机制相比, 质量传递的物理行为必将发生根本性的变化<sup>[1~9]</sup>. 而随着科学技术的迅速发展, 快速瞬态传质过程越来越多地出现在工程实际中<sup>[1~3]</sup>, 目前解决这些实际问题的理论基础仍然是建立在局域平衡基础上的经典传质理论, 它掩盖了快速瞬态过渡过程中所出现的经典理论难以很好解释的超常效应-非 Fick 效应. 因此, 迫切需要找出适合于描述快速瞬态传质的宏观数学模型, 正确地描述快速瞬态分子扩散传质过程的动态特性. 这一工作在拓宽经典理论框架、丰富其内容的同时, 可更好地服务于工程实际, 也有助于人们进一步认识瞬态传质过程的物理本质.

## 1 实验研究

### 1.1 液-固快速接触质量传递规律的实验研究

液体在固体多孔介质中的瞬态传递过程十分复杂, 包括分子扩散、热扩散、分子力场与体积力等的影响. 实际过程中, 这些形式的传质现象往往同时并存. 在各种类型的传质都不能忽略的情况下, 必须统筹加以考虑, 这给理论分析工作带来很大困难. 而在一般情况下, 各种类型的传质具有不同的物理机制(如分子力场对扩散行为起阻碍作用, 传

2001-04-06 收稿, 2001-09-26 收修改稿

\* 国家重点基础研究发展规划项目(G2000026305)、国家自然科学基金重点项目(批准号: 59736130)、中国科学院“九五”基础性研究重大项目(No. KJ951-B1-704)及中国科学院工程热物理研究所所长基金资助项目

E-mail: hxl@mail.etp.ac.cn

质交换行为实际上已不完全正比于浓度梯度)。因此,通过实验研究来揭示综合作用下液体在固体多孔介质中快速瞬态传递过程的宏观物理行为与规律不仅是十分必要的,而且具有重要的理论与实际意义。

**1.1.1 实验装置与过程** 实验装置与方案设计如图1所示。图2为信号转换电路图,其中 $R_0(t)$ 为电阻浓度传感器探头间的电阻。质量传递过程开始前,探头间的电阻为一固定值,当导电的NaCl溶液传递至探头所处的位置时,探头间的电阻将发生改变,并联支路的总电阻也随之发生变化,从而导致支路两端的电压发生变化,由示波器记录这一电压变化历程。根据示波器记录的传感器探头两端电压的变化及电压和浓度的依变关系,即可得到探头处NaCl组分浓度随时间的变化规律。

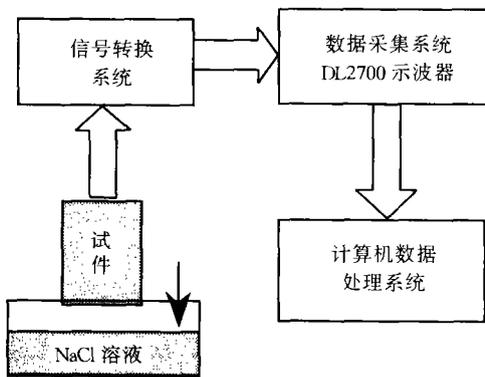


图1 实验方案示意图

**1.1.2 结果分析** 实验过程中,分别进行了NaCl溶液在厚纸板、石膏棒及金刚砂棒中的瞬态传质实验。

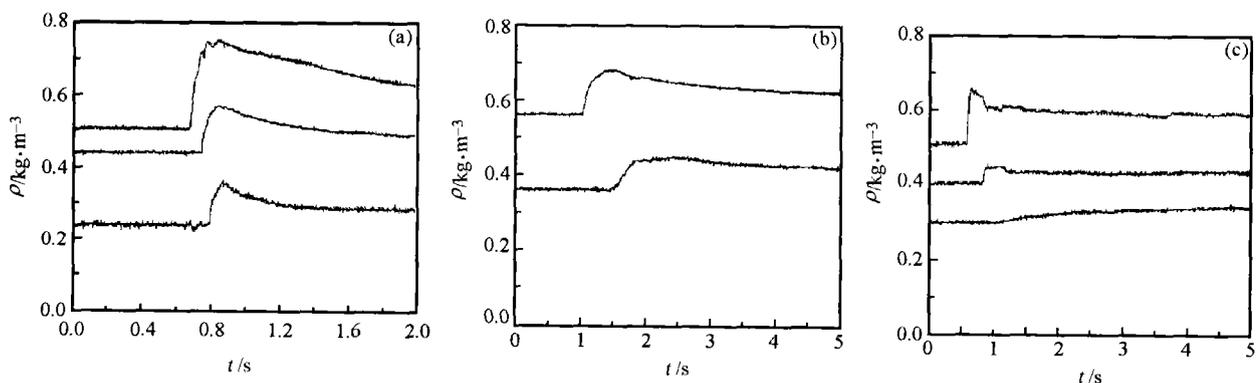


图3 在不同介质中靠近边界不同点处NaCl浓度随时间的变化

(a) 厚纸板; (b) 石膏棒; (c) 金刚砂棒

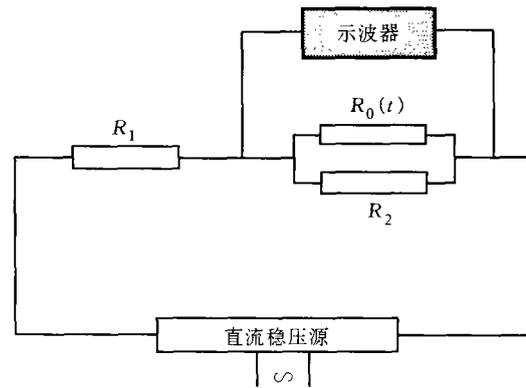


图2 信号转换系统

在NaCl溶液与3种试件快速接触的情况下,对NaCl溶液在3种固体多孔材料中的质量传递规律的测试结果分别如图3(a)~(c)所示。图中纵坐标为测量过程中示波器所记录的由于浓度变化而引起的电压变化。

由图可以明显看出:

(1) 当NaCl溶液与固体表面突然阶跃式接触时,在各种传质势的综合作用下,NaCl溶液在固体多孔材料中的传递对不同材料与不同位置具有不同的阶跃函数特性,即空间点的浓度在初始值的基础上有一个突然的升高,且随着时间的推移,质量传递速度逐渐变小。

(2) NaCl溶液在固体内部的质量传递实际上是边界上NaCl溶液的质量扰动沿途传播并不断衰减的结果。

(3) 固体试件内浓度的跃变主要出现在靠近表面较薄的一层内,而且主要是在较短时间内完成的。

以上结果清晰地展示了 NaCl 溶液与固体多孔材料快速阶跃式接触时, NaCl 溶液在固体多孔材料中的传递所具有的宏观动态变化规律. 从物理上讲, 在 NaCl 溶液与固体多孔材料快速接触情况下, NaCl 溶液在固体多孔材料中的传递是边界上质量扰动向其内部传播的结果, 与机械扰动在介质中的传播形成机械波相似, 质量扰动向介质内部的传播将形成质量波. 从数学上讲, 在 NaCl 溶液与固体多孔材料快速接触时, 在较短时间及靠近边界较薄一层距离内, 固体材料内空间各点的浓度随时间的变化规律具有明显的阶跃特性. 也就是说, 在较短时间与较小空间尺度内, 浓度随时间的变化规律具有明显的动态效应, 反映在瞬态浓度分布所满足的微分方程上, 意味着方程中存在着浓度对时间的二阶偏导数. 因此, 要正确地描述 NaCl 溶液与固体多孔材料快速接触时在短时间与小空间尺度内的质量传递规律或瞬态浓度分布规律, 应该采用含有浓度对时间的二阶导数项的微分方程——波动方程.

从微观的角度来讲, 当液体和固体多孔介质表面突然接触时, 在各种传质驱动力的作用下, 液体分子通过固体表面进入内部, 处在最前端的微元厚度内的分子迎头被撞击后, 一部分积累在当地, 另一部分将返回, 返回的分子由于受到后面浓度更高的分子的撞击, 加之各种力的综合作用, 微元厚度内的分子将继续向低浓度区传递, 在下一个相邻的微元层内形成与前一次相似的过程, 依次传播下去形成了质量传递.

综上所述, 在 NaCl 溶液与固体多孔材料快速接触情况下, 在较短时间及靠近边界较薄一层距离内, 质量传递具有明显的不同于经典传质理论所描述的传播机制, 其传播过程与固定床吸附中的“传质波”的传播过程相似. 显然, 质量扰动的传播速度实际上就是所谓的质量传播速度.

## 1.2 液-液快速接触质量传递规律的实验研究

**1.2.1 实验装置与过程** 实验系统装置如图 4 所示. 图 4(a)是在一有机玻璃板上设有矩形槽道, 槽道中间插有隔板, 两边各用带有垂直圆管及电阻浓度传感器探头的有机玻璃板作为盖板. 其中, 垂直圆管用于调节两侧组分的压力, 以消除压力梯度引起的扩散传质, 电阻浓度传感器探头用于测量组分浓度的变化, 用示波器记录电阻浓度传感器探头所感受到的电压, 它的大小随传感器探头间 NaCl 溶液浓度的变化而改变. 根据示波器记录的传感器探头两端电压的变化及电阻和浓度的依变关系, 可以得到 NaCl 溶液组分在纯水中进行瞬态扩散时空间各点浓度随时间的变化规律.

图 4(b)由带有活塞和电阻浓度传感器探头的圆管与水槽组成, 活塞作用有二: 一是保证圆管中的水不外流, 二是维持圆管下端部水面处于水平状态以确保探头位于边界面上. 充满纯水的圆管突然插入 NaCl 溶液中后, 边界点和距边界不同距离点处 NaCl 浓度随时间的变化规律可以通过电阻浓度传感器探头测定.

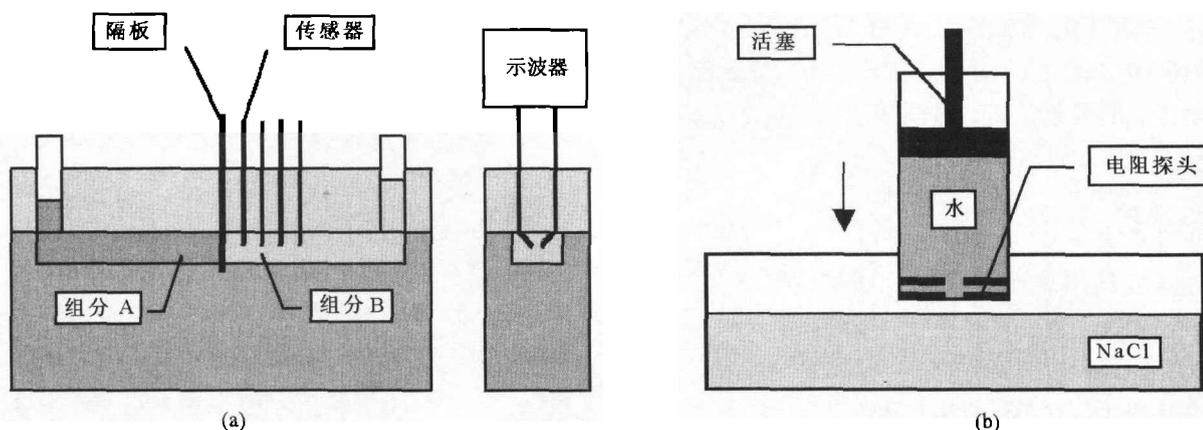


图 4 液-液双组分扩散系统示意图

(a) 水平系统; (b) 垂直系统

**1.2.2 结果与讨论** 图 5(a)和图 5(b)分别是由图 4(a)和图 4(b)系统测量的电阻浓度传感器探头两端

的电压变化, 它显示了纯水组分中不同地点处 NaCl 溶液浓度随时间的变化规律.

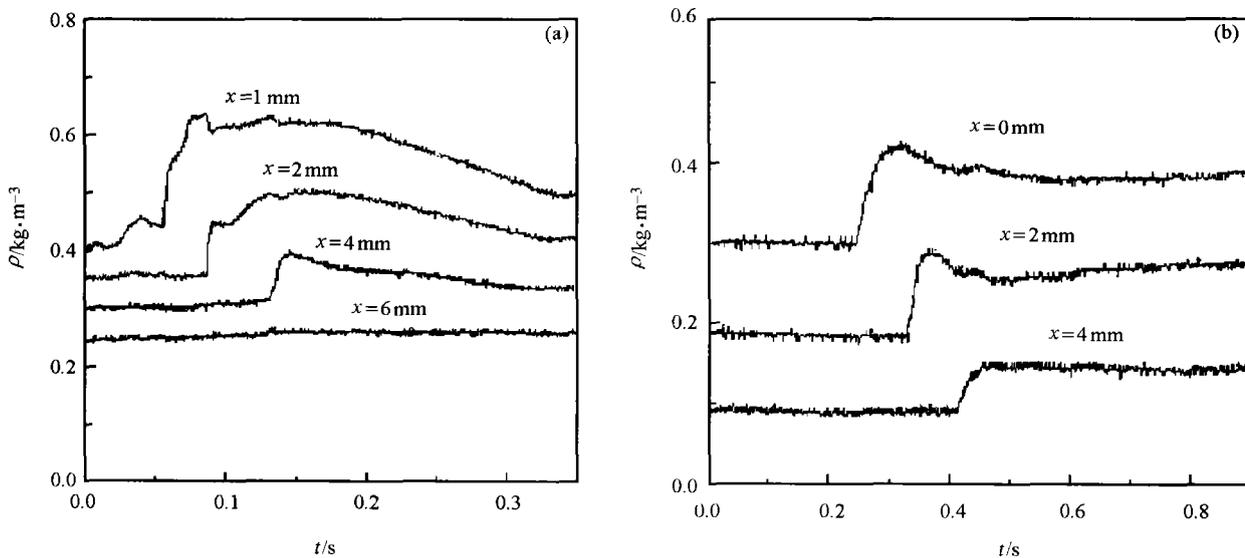


图5 纯水中 NaCl 溶液浓度随时间的变化规律

(a) 水平系统测试结果; (b) 垂直系统测试结果

实验结果表明, NaCl 溶液与纯水快速接触时, NaCl 溶液在纯水中的扩散也具有不同于经典扩散理论所描述的物理机制. 根据经典扩散传质理论, 只要边界上 NaCl 浓度发生改变, 其内部各点就能及时感受到这种变化. 而实验结果则表明: 当纯水边界上施加 NaCl 溶液的质量扰动时, 其内部各点并不能及时感受到这种变化, 这一现象在扰动开始后的较短时间及距边界较小的距离内表现得较为明显. 这说明当 NaCl 溶液和纯水两种组分突然接触时, 纯水中 NaCl 溶液浓度场的重新建立在时间和空间上均滞后于边界上 NaCl 溶液质量扰动的改变. 对于快速瞬态扩散传质, 当时间和空间尺度较小时, 浓度的动力学效应是一个必须考虑的因素; 而当时间和空间尺度较大时, 浓度的动力学效应可以忽略.

## 2 理论分析

上述实验结果表明, 当液-固或液-液突然接触时, 其质量传递必将出现明显偏离经典理论所描述的物理行为, 即在较短时间与较小空间尺度内, 浓度对时间的变化规律具有明显的动力学效应, 反映在瞬态浓度分布所满足的微分方程上, 意味着方程中存在着浓度对时间的二阶偏导数. 因此, 引入如下双曲型数学模型, 并进行了相应的数值模拟计算.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + t_J \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (1)$$

$$\text{初始条件: } t = 0, \rho = \rho_0, \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

$$\text{边界条件: } t > 0, x = 0, \rho = \rho_A; \quad (3)$$

$$x = b, \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

式中  $\rho$  为质量浓度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $t_J$  为质量松弛时间 (s),  $D$  为质扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $x$  为空间变量 (m),  $t$  为时间变量 (s).

质扩散系数  $D$  是根据实验所测浓度分布  $\rho$  及表达式  $\rho = \rho_A (1 - e^{-x/Dt})$  的计算得到的; 通过实验测定也可得到质量传播速度  $u$ , 再利用松弛时间  $t_J$ 、质扩散系数  $D$  和质量传播速度  $u$  之间的关系式  $t_J = D/u^2$  可以得出质量松弛时间.

图6为在图4(b)实验条件下, NaCl 溶液与纯水突然接触时, NaCl 溶液在纯水中浓度分布实验与计算结果的比较. 由图可以看出, 当两种液体组分突然接触时, 在一定的时间与空间范围内, Fick 定律表达式的计算结果与实验结果相差较大, 不能真实反映浓度随时间的阶跃特性变化规律; 随着时间和空间尺度的增大, Fick 定律表达式的计算结果与实验结果相符合, 由此也说明在一定的时间与空间范围内, 必须考虑浓度的动力学效应; 以修正的 Fick 定律表达式为基础得到的质扩散微分方程能更真实地描述两种液体组分突然接触时, 一种组分

在另一种组分中的扩散行为与规律.

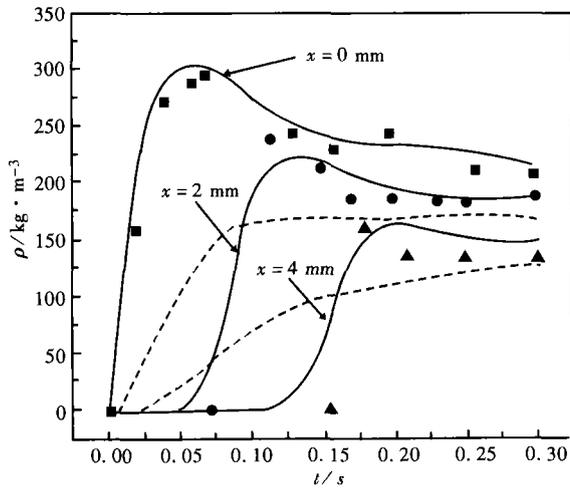


图6 计算与实验的纯水中 NaCl 溶液浓度随时间的变化规律

为了能进一步深入了解各种因素对快速瞬态质量传递过程的影响, 分别对各种不同条件下的质量传递过程进行了模拟分析, 计算所用物性参数与条件为: 厚度  $b = 0.006 \text{ mm}$ , 初始浓度  $\rho_0 = 0.0 \text{ kg/m}^3$ , 边界质

量扰动浓度  $\rho_A$  为  $100 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ , 松弛时间  $t_J$  为  $0.03 \sim 0.6 \text{ s}$ , 质扩散系数  $D$  为  $3.5 \times 10^{-6} \sim 15.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , 计算结果分别如图 7(a)~(c) 所示.

图 7(a) 为恒定浓度的质量扰动作用于介质表面, 质量松弛时间不同时, 距表面不同点处浓度随时间的变化规律. 质量松弛时间越大, 质量传递的波动效应与滞后现象越明显, 质量传递的物理行为与经典传质理论所描述的相差越远; 随着质量松弛时间的减小, 动力学效应减弱, 当质量松弛时间为零时, 即为经典的 Fick 传质. 由此说明, 对于质量松弛时间较大的介质, 浓度的动力学效应是一个不可忽略的因素.

图 7(b) 为不同质扩散系数时, 距表面不同点处浓度随时间的变化规律. 由图可以看出, 质扩散系数越大, 冲击性越强, 波动效应越明显. 因此, 介质的扩散系数越大, 越应考虑浓度的动力学效应.

图 7(c) 为边界上作用有不同浓度的质量扰动时, 距表面不同点处浓度随时间的变化规律. 边界质量扰动浓度越大, 浓度的阶跃性变化越明显, 冲击性越强, 波动效应越明显.

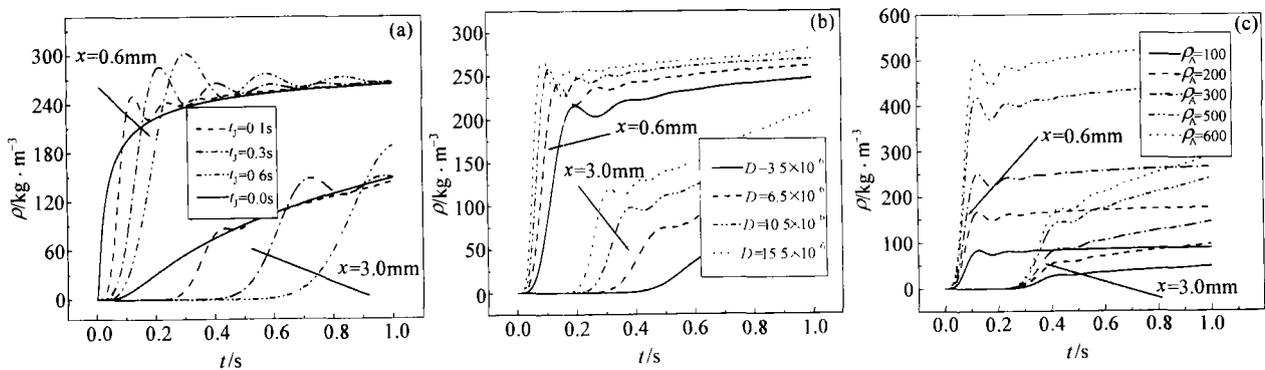


图7 不同条件下浓度随时间的变化规律

(a) 质量松弛时间不同; (b) 质扩散系数不同; (c) 边界质量扰动浓度不同

### 3 结论

进行了液-固与液-液快速阶跃式接触质量传递规律的实验与理论研究, 得出以下结论:

(1) 在液体与固体多孔材料阶跃式快速接触的情况下, NaCl 溶液在固体多孔材料中的传质是以有限速度进行的, 从而导致介质内部浓度场的重新建立, 在时间和空间上均滞后于边界上质量扰动的改变.

(2) 液体在固体多孔材料以及液体在液体中质

量传递的宏观物理行为具有不同于经典传质理论所描述的物理机制, 即质量传递浓度表现出阶跃式动态函数特性.

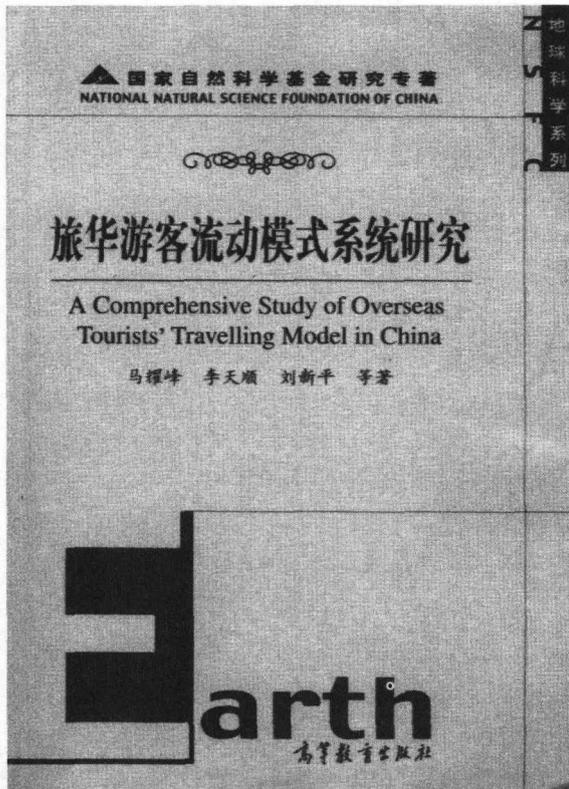
(3) 对于快速瞬态扩散传质, 当时间和空间尺度较小时, 质量传递的波动机制表现得较明显; 而当时间和空间尺度较大时, 质量传递的扩散机制表现得较明显, 整个过程是扩散机制和波传播机制联合作用的结果.

(4) 理论模型计算与实验结果吻合良好, 修正的 Fick 定律表达式能更好的描述两种液体组分突然

接触时,一种组分在另一种组分中的瞬态浓度分布及质量传递规律.质量松弛时间、扩散系数、边界质量扰动强度越大,动力学效应越明显.

### 参 考 文 献

- 1 刘登瀛,等.超急速传热对材料结构性能的影响.中国科学基金,1998,12(2):79
- 2 Wang G X, et al. An integrated model for dendritic and planar interface growth and morphological transition in rapid. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 30A(1): 1
- 3 Komovopoulos K, et al. Processing and characterization of laser-cladded coating materials. Journal of Engineering Materials and Technology, 1990, 112(4): 131
- 4 Jiang F M, et al. Hyperbolic heat conduction restricted by continuous boundary interface, Progress in Natural Science, 2001, 11(4): 294
- 5 姜任秋著.热传导、质扩散与动量传递中的瞬态冲击效应.北京:科学出版社,1997
- 6 淮秀兰,等.快速瞬态传质过程中非 Fick 效应的实验与理论研究.工程热物理学报,2000,21(5):595
- 7 Jiang R Q, et al. Study on the mass transfer characteristic during rapid transient molecular diffusion. The 5<sup>th</sup> International Union of Materials Societies' (IUMRS) International Conference on Advanced Materials, Beijing, 1999
- 8 Sobolev S L. Local non-equilibrium model for rapid solidification of undercooled melts. Phys Lett A, 1995, 199(5): 383
- 9 Galenko P, et al. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys. Physical Review, 1997, 55(1): 343



### 国家自然科学基金研究成果专著

《旅华游客流动模式系统研究》马耀峰,等著  
高等教育出版社 定价:27.30元

本书采用实证研究方法,选择北京、上海、广州、桂林、西安、杭州、南京、苏州、昆明、厦门、深圳和成都12个旅游热点城市,在市场调查的基础上,利用多种分析方法,较系统地论述了旅华游客的动态规律与发展趋势。

本书的研究主要涉及7个层面:

- 采用实证研究方法,选择12个旅游热点城市为样本,通过项目组旅游市场调查和全国海外旅游者抽样调查资料、旅游统计资料等,分析旅华游客的动态规律。
- 从世界旅游客源地入手,追溯我国入境旅游的源头,研究客源分布、游客构成、发展趋势以及客源地与中国的文化差异。
- 用数量方法,探讨海外旅游者行为模式的重要特征——选择偏好,从旅游资源类型、旅游城市、交通、餐饮、住宿、厕所等方面,分析其好恶、认知、偏好及选择性。
- 采用时间序列分析、空间分析、雷达图分析等手段,复合分析旅游者流动规律及其网络特征,构建中国入境旅游流的整体框架。

旅游流的整体框架。

- 通过数学建模,揭示主要旅游热点城市间旅游流的内在相关关系及其时空迁移特征,在数量层面探讨旅游流时空演变规律。
- 从中国入境旅游历史数据和属性特征的关系分析入手,通过旅游流人数增减变化、动态转移、旅游需求分析,进入预测预报层面,研究旅游流未来发展趋势。
- 运用GIS手段,构建入境旅游动态数据库,多层次揭示GIS在旅游研究中的应用。

本书可供旅游科研、管理部门和旅游企事业单位人员使用,亦可作为高校旅游、管理、地理、地质、经济、农林、环境等专业师生的参考书或本科生、研究生教材。

(供稿:武长白)