兰州铁道学院科学报告

关于非稳定状态下传质速率方程表达式若干问题的探讨

王 乃 忠

9
1982

兰州铁道学院学报编辑室

关于非稳定状态下传质速率方程表达式若干问题的探讨

王乃忠

在水和废水处理系统中经常遇到有关气体传递的问题。对于气一液相界面上的传质过程，在稳定扩散的情况下，多用双膜理论加以阐明。其传质速率方程可写成（见图1）：

$$N_A = k_g (P_b - P_i) \qquad (1)$$

$$N_A = k_l (C_i - C_b) \qquad (2)$$

$$N_A = K_g (P_b - P^*) \qquad (3)$$

$$N_A = K_l (C^* - C_b) \qquad (4)$$

式中 N_A —溶质组分A通过界面的传质速率（单位时间单位界面积通过的克分子量）；

k_g—单一气膜的传质系数；

k_l —单一液膜的传质系数；

K_g— 以气相为基准的传质总系数；

K_l — 以液相为基准的传质总系数；

P_b — 气相主体中组分A的分压；

P_i — 界面处组分A的分压；

C_b — 液相主体中组分A的浓度；

C_i — 界面处组分A的浓度；

P^* — 与液相主体浓度 C_b 相平衡时，气相中组分A所具有的平衡分压；

C^* — 与气相主体分压 P_b 相平衡时，液相中组分A所具有的平衡浓度。

并且，各传质系数之间存在着如下关系：

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{Hk_l} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{K_\ell} = \frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_\ell} \qquad (6)$$

$$K_g = HK_\ell \qquad (7)$$

其中H为亨利定律中的溶解度系数。

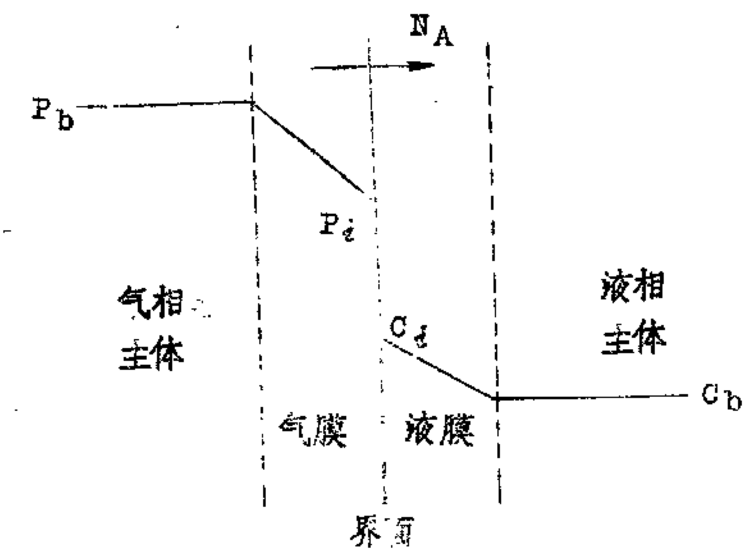

图1 双膜理论示意图

对诸如氧这样溶解度很低的气体组分而言，通过气膜的传质速度较之通过液膜的传质速度要快得多，因而后者将成为传质速度的限定（控制）阶段。但是，在非稳定扩散的条件下，上述表达式已难以应用，必须借助于偏微分方程

韦伯所著《水质控制的理化学方法》一书中，将如上条件下的方程的解表达为

$$\frac{C}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{4D_e t}\right)^{0.5} \qquad (8)$$

而膜界面处的传质速率则等于

$$N_A = \left(\frac{D_e}{\pi t}\right)^{0.5} \cdot C_s \tag{9}$$

式中D_e — 液相扩散系数；

t — 接触（暴露）时间；

C_s— 组分在液相中的平衡浓度，与上述的C^*值相当。

在Schroeder所著《Water and Wastewater Treatment》一书中，方程的解被述为

$$\frac{C'}{C'_0} = \frac{C - C_b}{C^* - C_b} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{Z/2\sqrt{Dt}}^{\infty} exp\left(-\frac{Z^2}{4Dt}\right) d\frac{Z}{2\sqrt{Dt}} \tag{10}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C^* - C_b}{\sqrt{\pi D t}}\left(-exp\left(-\frac{Z^2}{4Dt}\right)\right) \tag{11}$$

膜界面处的传质速率等于

$$N_A = -\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,(C^* - C_b) \tag{12}$$

而接触时间为t_c时的平均传质速率则等于

$$\overline{N_A} = -2\sqrt{\frac{D}{t_c}}\,(C^* - C_b) \tag{13}$$

本文就上述非稳定扩散条件下传质速率方程表达式的若干问题作一论述。

设气体组分通过厚为ΔZ的液膜层如图2所示。其物质平衡关系可表示为

$$FN_Z + F\Delta Z r_e = FN_{Z+\Delta Z} + F\Delta Z\frac{\partial C}{\partial t} \tag{14}$$

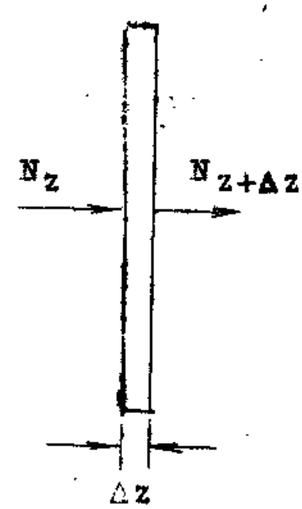

图2 气体组分通过液膜示意图

式中F—液膜表面积；

r_B—化学反应速率，

当液膜不存在化学反应时，上式可写成

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{\Delta Z}(N_Z-N_{Z+\Delta Z})=-\frac{\Delta N_Z}{\Delta Z}$$
$$=-\frac{\partial N_Z}{\partial Z} \tag{15}$$

根据费克第一定律，传质速率可表示为

$$N_Z=-D\frac{\partial C}{\partial Z} \tag{16}$$

代入式（15）得

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \tag{17}$$

式(17)即为非稳定状态下的一维传质微分方程。在最简单的情况下，其初始条件与边界条件可写成：

$t=0$，　　$Z>0$，　　$C=C_b$

$t>0$，　　$Z=0$，　　$C=C^*$

$t>0$，　　$Z=\infty$，　　$C=C_b$

为了数学上处理方便起见，以 $C'=C-C_b$ 作为新的变量，此时，式(17)应写成

$$\frac{\partial C'}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C'}{\partial Z^2} \tag{18}$$

而初始条件与边界条件则相应地改写为：

$t=0$，　　$Z>0$，　　$C'=0$

$t>0$，　　$Z=0$，　　$C'=C^*-C_b=C'_0$

$t>0$，　　$Z=\infty$，　　$C'=0$

下面利用拉普拉斯变换把式(18)的偏微分方程化成为较简单的常微分方程。

把式(18)的两边同时乘以 e^{-st}，在 $t=0\sim\infty$ 的范围内进行积分，则式(18)的左边项为

$$\int_0^\infty \frac{\partial C'}{\partial t} e^{-st} dt = \left[C' e^{-st}\right]_0^\infty + S\int_0^\infty C' e^{-st} dt$$

由于 $t=0$ 时 $C'=0$，故上式可写成

$$\int_0^\infty \frac{\partial C'}{\partial t} e^{-st} dt = S\int_0^\infty C' e^{-st} dt = S\,\overline{C'}$$

这里 $\overline{C'} = \int_0^\infty C' \exp(-st) dt$

是对原函数 C' 实施拉普拉斯变换所得的新函数，通常表示为：

$$L(C') = \int_0^\infty C' \exp(-st) dt = \overline{C'} \tag{19}$$

式(18)的右边项为

$$\int_0^\infty D\frac{\partial^2 C'}{\partial Z^2} e^{-st} dt = D\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\int_0^\infty C' e^{-st} dt$$

$$= D\frac{\partial^2 \overline{C'}}{\partial Z^2} = D\frac{d^2 \overline{C'}}{dZ^2}$$

把偏微分符号变成常微分符号，是由于在实施拉普拉斯变换时，对时间 t 进行了从 0 到 ∞ 的定积分，所以 $\overline{C'}$ 仅是 Z 的函数。

这样，就把式(18)变换为如下的常微分方程：

$$S\,\overline{C'} = D\frac{d^2 \overline{C'}}{dZ^2} \tag{20}$$

该方程的解可表示为

$$\overline{C'} = B_1 \exp(Z\sqrt{S/D}) + B_2 \exp(-Z\sqrt{S/D}) \tag{21}$$

把边界条件作拉普拉斯变换，则有

$$t > 0, \qquad Z = 0, \qquad \overline{C'} = \frac{C'_0}{S}$$

$$t > 0, \qquad Z = \infty, \qquad \overline{C'} = 0$$

将第一个边界条件代入式（21）得

$$\frac{C'_0}{S} = B_1 + B_2$$

再将第二个边界条件代入（21）得

$$B_1(\infty) + B_2(0) = 0$$

所以只能 $B_1 = 0$

于是得出

$$B_1 = 0$$

$$B_2 = \frac{C'_0}{S}$$

代入式（21），得

$$\overline{C'} = \frac{C'_0}{S} \exp(-Z\sqrt{S/D}) \qquad (22)$$

对上式进行拉普拉斯逆变换，

式左边 $L^{-1}(\overline{C'}) = C'$

式右边 $L^{-1}\{\frac{1}{S} \exp(-Z\sqrt{S/D})\} = \mathrm{erfc}(\frac{\frac{Z}{2\sqrt{D}}}{\sqrt{t}})$

于是有

$$C' = C'_0 \, \mathrm{erfc}(\frac{Z}{2\sqrt{Dt}}) \qquad (23)$$

式中 $\mathrm{erfc}(z)$ 称为误差函数，其积分式表示为

$$\mathrm{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{z}^{\infty} e^{-r^2} dr \qquad (24)$$

所以式（23）可写成

$$\frac{C'}{C'_s}=\frac{C-C_b}{C^*-C_b}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{Z}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty}exp(-f^2)df \qquad (25)$$

又由于误差函数对参变量 Z 的偏微分可表示为

$$\frac{\partial}{\partial Z}erfc(x)=\left(\frac{d}{dx}erfc(x)\right)\frac{\partial x}{\partial Z}=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-x^2}\frac{\partial x}{\partial Z}$$

因此式（25）对参变量 Z 的偏微分可写成

$$\frac{1}{C^*-C_b}\frac{\partial C}{\partial Z}=-\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-\left(\frac{Z^2}{4Dt}\right)}\cdot\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial Z}=-\frac{C^*-C_b}{\sqrt{\pi Dt}}exp\left(-\frac{Z^2}{4Dt}\right) \qquad (26)$$

在 Z＝0（界面）处的传质速率等于

$$N_A=-D\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_{z=0}=\sqrt{\frac{D}{\pi t}}(C^*-C_b) \qquad (27)$$

在接触时间为 t_c 时，界面处的平均传质速率应等于

$$\overline{N}_A=\sqrt{\frac{D}{\pi}}(C^*-C_b)\cdot\frac{1}{t_c}\int_0^{t_c}\sqrt{\frac{1}{t}}dt$$

$$=\sqrt{\frac{D}{\pi}}(C^*-C_b)\cdot\frac{1}{t_c}\left(2t_c^{1/2}\right)$$

$$=2\sqrt{\frac{D}{\pi t_c}}(C^*-C_b) \qquad (28)$$

式中 $2\sqrt{\frac{D}{\pi t_c}}$ 相当于传质系数 K，称 Higbie 关系式。从式（27）与式（28）看出，在此情况下，传质系数与液相扩散系数的 0.5 次方成正比。

根据上面对偏微分方程的求解与分析，对照上述所引用的表达式，可以得出如下结果：

(1)式(8)应改写成与式（23）相当的形式，即

$$\frac{\overline{C}}{C_s} = erfc\left(\frac{y}{2\sqrt{D_e t}}\right)$$

(2)式（10）应改正为式（25），即

$$\frac{C'}{C'_s} = \frac{C-C_b}{C^*-C_b} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{Z}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} exp(-f^2)\,df$$

(3)式（11）应改写成式（26），即

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{C^*-C_b}{\sqrt{\pi Dt}}\,exp\left(-\frac{Z^2}{4Dt}\right)$$

(4)式（12）应改写成式（27），即

$$N_A = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,(C^*-C_b)$$

(5)式（13）应改正为式（28），即

$$\overline{N}_A = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t_c}}\,(C^*-C_b)$$