

关于水气界面处的气体传输^{*}

贾 复

中国科学院力学研究所, 北京 100080

摘 要 水气界面处的气体传输问题由于其对于地球大气中温室效应气体收支的重要意义, 近年来受到广泛的关注. 综述国际上在水气界面处传质研究的新进展, 在简评各种基本的传质模型基础上, 着重介绍在剪切水气界面附近湍流相干结构及其与气体传输的关系方面的一些新发现、新观点. 对于实际海气界面气体传输的若干机制进行了评述. 为实际估算海气界面处气体传输速度的目的, 建议了一种综合考虑剪切与波破碎两种机制的气体传输复合计算方法, 得到与实测较满意的符合.

关键词 气体传输, 水气界面, 水气界面附近湍流

1 引言及早期模式研究

液 - 气界面处的传质是广泛存在于自然界和工程技术实践中的问题. 为了提高气体吸附、蒸发、冷凝设备的效率, 把握气泡柱、搅拌器中气液相间的传质和反应过程之间的关系, 人们十分关心影响液 - 气界面气体传输过程的因素, 化学工程师们进行了大量有关的实验和理论研究. 可以说, 在 70 年代以前, 液 - 气界面处的传质研究主要是由化学工程界所推动. 80 年代以来, 另外一个很不同的社会需求领域给水 - 气界面处气体传输的研究带来新的推动力. 从全球环境角度看, 海洋是温室效应气体的最大的汇. 通过水 - 气界面, 浩瀚的海洋以何等速率吸收大气中的 CO_2 等影响地球气候的气体? 这种速率与风速、海洋水面水文状况关系又如何? 人们如何进行监测? 这些都逐渐成了社会公众所关心的问题. 国际社会对环境保护及全球气候变化的严重关切, 使水 - 气界面处气体传输研究出现了一个新高潮. 1983 年在美国 Cornell 大学, 1990 年在美国 Minnesota 大学以及 1995 年在德国 Heidelberg 大学, 相继召开了三次关于水气界面处的气体传输国际学术会议^[1~3]. 不同领域的研究者们汇聚一堂, 充分展示了当前人们对于这个问题的浓厚兴趣及其研究成果. Jahne 及 Haussecker 最近专门就这一专题作了深入的评论^[4].

水 - 气界面处的气体传输是一个很复杂的过程: 在水 - 气直接连接处, 传输是在浓度梯度下通过分子扩散实现, 而交界面两侧一般都毗邻水和气的湍流边界层, 这些湍流层中的湍流活动直接调控着分子扩散层中的扩散过程. 此外, 对于自然界水 - 气系统而言, 风生波、波破碎

收稿日期: 1998-01-08, 修回日期: 1999-02-23

^{*} 国家自然科学基金 (19672070) 资助项目

及由此产生的气泡、水滴都使问题更加复杂。让我们从最基本的过程谈起。由于传输最终通过分子扩散进行，可根据 Fick 定律写出

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z}$$

其中 F 为气体通量， D 为所传输的痕量气体的分子扩散系数， C 为其浓度， z 为水面法向（一般即为铅直）坐标。也可以把通量近似写为如下形式：

$$F = k\Delta C, \quad k = D/\Delta z \quad (1)$$

其中， Δz 是气体浓度有显著变化的深度尺度， ΔC 为浓度在其中的变化。 k 具有速度量纲，是人们习惯采用表示气体传输的量，称为传输速度，得知 k 后，便可根据气体浓度梯度导出其传输通量。

气体传输的最早、最简单的模式也许是 Whitman (1923) 的所谓“膜模式” (film model)^[5]。Liss 及 Salter^[6] 近年来基于它进行了许多实质性工作，从而使膜模式并没有失去它的价值。膜模式的要点示于图 1。

膜模式认为，在液-气界面两侧各存在一很薄的膜层，痕量气体的浓度梯度就集中在膜层之中，在层内进行的是分子扩散过程。层外端流活动的强弱影响着膜层厚度 Δz 的变化，从而会改变浓度梯度而影响气体传输速度。所导出的传输速度表达式即为式 (1)。对于一个恒稳传输过程，可有

$$F = k_g(c_g - c_{sg}) = k_l(C_{sl} - C_l) \quad (2)$$

其中 k_g , c_g , c_{sg} 和 k_l , C_l , C_{sl} 分别为气相和液相气体的传输速度、整体浓度及在界面处的浓度。假设在界面处所传输的气体满足 Henry 定律，则有

$$c_{sg} = HC_{sl} \quad (3)$$

其中 H 为 Henry 常数。由 (2), (3) 式可有

$$F = K_g(c_g - HC_l) = K_l(c_g/H - C_l)$$

其中， $1/K_g = 1/k_g + H/k_l$, $1/K_l = 1/k_l + 1/Hk_g$ 均可视为传输的总阻力。如记 $1/k_l \equiv r_l$, $1/Hk_g \equiv r_g$ (可以把 r_l 和 r_g 分别理解为气体传输时在液相和气相中的阻力)。总阻力 R 则有

$$R = r_l + r_g \quad (4)$$

r_l 和 r_g 的相对大小表示着传输阻力主要来自何方。一般实测到的总是总阻力，不过 r_l 与 r_g 中通常总有一个占主导。对于相对不溶的气体，如 O_2 , N_2 , CO_2 等，液相阻力大，而水溶性气体，如 H_2O , SO_2 , SO 等，则气相阻力较大。前者称为液相控制的气体传输，后者称为气相控制的气体传输。对于人们有很大兴趣的液相控制传输情形，由于物质扩散系数远小于动量扩散系数，Schmidt 数约为 1000 的量级，因此在液相一侧，物质扩散的边界层远比速度边界层薄，传输的

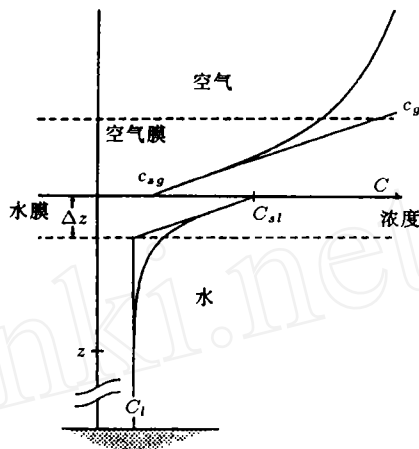


图 1 水气界面两侧的物质浓度边界层示意图

阻力以及溶解的气体浓度梯度也都集中在这一薄层内。这些基本的概念都被证明为正确的。膜模式的缺陷是导致了 $k \propto D$ (公式 (1)) 的结论, 而这和普遍接受的 $k \propto D^{1/2}$ 不一致。此外对于膜层外湍流与膜层厚度的关系并未涉及, 因此还不能直接应用。尽管如此, Liss 等人^[6] 采用膜模式揭示了许多重要痕量气体传输阻力的特点。

膜模式的缺陷引导了 Higbie (1935)^[7] 的“穿透模式” (penetration model)、Danckwerts (1951)^[8] 的“表面更新模式” (surface renewal model) 的出现。Higbie 设想液体中的湍流活动时地 (例如以时间间隔 t^*) 把深处液体带至表面并在时间间隔 t^* 内与气相接触进行非定常分子扩散过程, 然后这些处于表面的流体又将沉入深处, 表面被新的深处流体所置换。根据这种模式有

$$k = 2(D/\pi t^*)^{1/2} \quad (5)$$

其中 t^* 是表面暴露时间。为了计及湍流随机性对表面置换的作用, Danckwerts 修改了 Higbie 模式中恒定暴露时间 (即 $t^* = \text{const.}$) 的假设, 认为表面元随机地被置换且被置换概率与其存在于表面的时间无关。根据这样的模式, 气体传输速度可表为

$$k = (Ds)^{1/2} \quad (6)$$

其中 s 为表面置换率。这些表面更新模式都正确地导出了 $k \propto D^{1/2}$ 的结论, 也合理地把湍流活动的影响模式化为表面更新作用, 在概念上有了前进。表面更新模式成了多年来液气界面传质的重要模式。但是无论在 Higbie 模式中还是在 Danckewerts 的模式中, 本质性问题都依然存在: 体现湍流作用的暴露时间或表面置换率在一给定流动系统下仍为未知, 有待后验性地决定。

60 年代末至 70 年代初, 为了合理计及湍流的作用, 出现了所谓涡结构模型, 即 Fortescue 和 Pearson (1967)^[9] 的所谓大涡结构模式和 Banerjee 等 (1968)^[10] 和 Lamont 及 Scott (1970)^[11] 提出的所谓小涡结构模式。大涡模式认为, 在液体表面, 主宰气体传输的涡是长度尺度为 L 和速度尺度为 q 的一些旋子结构 (roll cell), 并且假设 L 为湍流的积分尺度而 q 为湍流动能的均方根。即认为气体传输是以湍流含能涡为主进行的。如此得到的气体传输速度为

$$k = 1.46[D(q/L)]^{1/2} \quad (7)$$

Lamont 及 Scott 虽然认为湍流能谱各种波数涡旋都起作用, 但采用 Kovaszny 谱分析的结果, 发现小尺度耗散涡对于气体传输更为重要, 因而被称为小涡结构模型。所导出的气体传输速度是

$$k = 0.40(\epsilon\nu)^{1/4} Sc^{-1/2} \quad (8)$$

其中, $Sc = \nu/D$ 为 Schmidt 数, ϵ 为湍流耗散率, ν 为粘性系数。

涡结构模型在概念上使表面更新涡进一步与湍流的概念建立了联系, 实用上也有了更重要的价值。但是对于一给定流动系统如何确定模式中参数的问题以及到底是什么尺度的涡对于气体传输起主要作用等问题没有得到解决和统一。

除此之外, 还有采用涡动扩散系数概念的一类模式。如 Levich^[12] 和 Henstock 与 Hanratty^[13]。这些模式均认为湍流涡动扩散系数随着距表面距离减小而急剧减小。如湍流扩散系数与至表面距离平方成比例, 也可导出 $k \propto D^{1/2}$ 的结果。这些模式正确反映了边界条件的作用, 在液-气界面传质问题中也具有一定的实用功能。

以上种种, 基本都属于概念性模式。它们合理地引入了涡、表面更新等概念以及涡动扩散系数变化的特征等, 后来的事实也部分地证实了它们。不过它们终究并非建立在对于湍流的实

际测量或数值模拟的基础之上, 所含参数的确定有较大任意性. 由此也可以看出, 气体传输模式的进一步发展有待于对水 - 气界面邻近的湍流的观察和研究. 这也导致了人们对于靠近水气界面附近湍流的浓厚研究兴趣.

2 80 年代以来的若干重要结果

80 年代以来, 人们对于液 - 气界面附近流体运动的研究获得了若干重要的理论和实验的成果, 从而使水 - 气界面气体传输研究大大深入一步.

首先, 为研究可滑移边界对于湍流的作用, Hunt 和 Graham^[14] 建立了均匀各向同性湍流在运动边界附近结构特点的理论模式, 随即获得了实验的支持^[15]. 据此理论, 在边界处的粘性主导的薄层外, 在约一个积分尺度内湍流结构受到影响, 它是远场湍流和为抵消边界处法向速度而布置于边界一侧的涡映象所引起的无旋流动的迭加. Brumley 和 Jirka (1988)^[16] 对于振动栅格产生的湍流在自由面附近的特征进行了详细的测量和研究. 其结果表明, Hunt-Graham 理论正确地预言了均匀各向同性湍流在无剪切自由表面附近的行为. 在接近自由面时, 均匀各向同性湍流的铅直脉动速度受到抑制, 积分尺度趋于零, 而水平速度反而有一定增强, 积分尺度趋于常值. 根据上述理论 Banerjee 导出如下形式的气体传输速度关系式^[17]

$$k/u'_\infty = CS_c^{-1/2} Re_t^{-1/2} \{0.3[2.83Re_t^{3/4} - 2.14Re_t^{2/3}]\}^{1/4} \quad (9)$$

其中, C 为常数, $Re_t = u_\infty(2\Lambda_\infty)/\nu$ 为湍流 Reynolds 数, u_∞, Λ_∞ 为远场湍流速度和长度尺度. 据 (9) 式在得到的结果和大、小涡结构模式 (即式 (7) 和 (8)) 的比较示于图 2 (引自文献 [17]).

从图 2 可以看出, (9) 式在一定程度上统一了历史上大、小涡结构模式之争: 在大、小 Reynolds 数时, (9) 式分别趋于大涡结构模型 (即 (7) 式) 和小涡结构模型 (即 (8) 式). 这些研究标志了用流体力学的理论和实验方法深入探讨可滑移面附近湍流问题的开端.

当然, 在实际水气界面附近的湍流, 来源和结构多种多样, 远比均匀各向同性湍流复杂. 自然界大气海洋界面, 湍流能源最主要来自风的作用, 它通过直接的剪切作用和所产生的表面波的破碎等过程产生大量湍流, 因此研究剪切水气界面上气体传输机制成为一个重要目标. 80 年代末及 90 年代初期, Komori 等人^[18,19] 及 Rashdi 和 Banerjee^[20,21] 对于明渠流动的零剪切和剪切界面附近的湍流作了深入考察, 在揭示这类湍流结构特征、分析其与气体传输速度的关系上获得了一些实质性进展. Komori 等在明渠流动中同步进行了气体传输测量和界面附近湍流的可视化观察及激光测速, 发现水气界面“表面更新涡”与界面附近的有组织运动或猝发事件有很强的关联. 这种有组织运动有可能是固体底边界猝发涡升至界面所致^[18] (这种情况与化工过程的气 - 液界面传质有关), 也可能是在剪切水气界面附近直接发生的猝发形成^[19] (对于水深足够大的地球物理学问题, 底边界湍流影响一般很小). 在两种情况下, 这些涡或猝发事件出现的频率 f 可以与某些流动量关联 (如摩擦速度 u_* 等), 同时它们又可以和气体传输速度直接关联. 对于风剪切水面, Komori 等给出了 f 与 u_* 的实验关系, 该式可以拟合为

$$f = -115u_*^2 + 214u_* - 18.9 \quad (10)$$

其中 f 以 Hz, u_* 以 m/s 为单位. 这些关系式可以说是首次根据实际测量把剪切水表面更新涡特征时间确定下来, 同时赋予了明确的流体力学意义, 即表面附近猝发事件的频率. Komori 等把 f 作为 Fortescue 和 Pearson 的涡结构模型 (即 (7) 式) 中的 q/L , 结合其实测的 f 和 u_* 的

关系得到气体传输速度公式

$$k = 0.9t^{**}(Df)^{1/2} \quad (11)$$

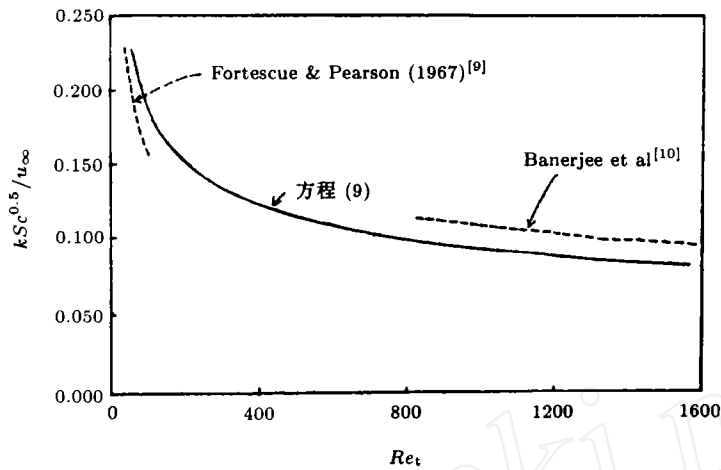


图 2 均匀各相同性湍流在自由面引起的传输速度

其中 $t^{**} = Tf$, $T = 0.003u_*^{-0.92}$, T 与 t^{**} 的物理解释可参见 [19].

图 3 示出按 (11) 式计算的结果与众多作者们在风水槽实验和海面野外实测的数据 (数据来源可参见 [19]).

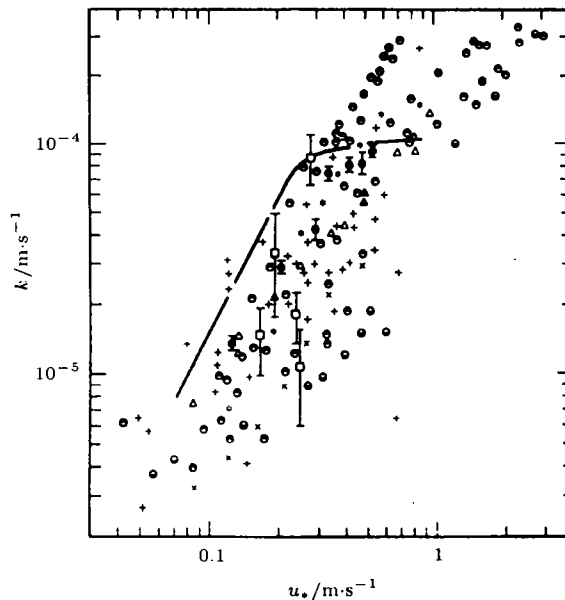


图 3 剪切模式与实测结果的比较

图 3 中首先可看出, 该模式 ((11) 式) 在较高风速时 ($u_* > 0.25 \text{ m/s}$) k 值趋于渐近值. Komori 等解释为剪切的作用趋于饱和. 由于公式 (11) 不计及波破碎的作用, 所以该模式只适用于不发生波破碎的风剪切界面的情形. 同时我们从图 3 看到, 即使在低风速, 与大多数实测结果相比该模式也偏高地估计了气体传输速度. 这可能和作者们如何合理计数猝发事件有关, 如 Banerjee^[10] 所指出, 也可能是由于把局部猝发事件的计数用于所采用的二维表面更新模型

过高估计了传输。

更有兴趣的是 Rashdi 和 Banerjee^[20,21] 对于剪切水气界面附近湍流相干结构的直接观察。他们发现：当水 - 气界面上的剪切率充分高时，在界面附近，如同 Kline 等人^[22] 在 60 年代对于固壁边界附近所发现的湍流猝发现象一样，也会发生快慢流体条带 (streak) 及间歇性猝发 (burst) 等过程。王双峰等^[23] 最近也作了类似的观察。不同处是采用了较大的水深，从而可以排除底壁面湍流边界层的干扰 (文 [20, 21]) 报道的实验水深为 3 cm)。他们同样观察到了界面附近湍流猝发演化的过程。尽管对于剪切水气界面附近湍流的这些研究还是初步的，但这些结果意味着，剪切对于湍流猝发是本质的，而滑移边界条件会给湍流猝发带来哪些新特点则是一些值得细致研究的问题。

3 风作用下水 - 气界面上的气体传输

当我们面对自然界实际的水气界面时，问题就变得非常复杂。在风剪切作用下，不止有所推动的水流、表面波动，风生波还会破碎，还会造成水滴的飞溅和气泡的卷入等。这些过程都会对气体传输作出贡献。图 3 中表示出的在外海、湖泊及实验室内不同尺寸风水槽内气体传输速度与风速关系的实测结果，使我们既明确地看到传输速度随风速增加而增加的事实，又得到了数据散布十分巨大的印象。测量数据散布如此之大由诸多因素造成。首先，迄今无论在实验室还是在实际现场，人们还不具有一种可准确地测量瞬态、局地气体通量的手段，这也是水气界面气体传输研究领域中最实质性的问题之一。Jahne 及 Houssecker^[4] 最近的文章对此作了专门的评述，对于气体传输测量的困难所在和最近出现的新技术、新成果都有精彩的评述，对于气体传输实际测量有兴趣的读者推荐去阅读。

当然，测量数据散布大也表明，水气界面处气体传输速度除了依赖风速外尚受到其他因素的影响，例如海水表面的污染膜就会极大地影响界面附近的湍流，从而影响传输速度。在当前的知识和技术水平上，人们对于水气界面处气体传输机制还不能作出明确的结论性意见。但是，对于以下人们讨论较多的诸传输机制作一简要评述是有益的。

3.1 表面波

早期研究 (70 年代) 中，人们就注意到了气体传输速度随风速的增加而增加的过程中，不同阶段有不同的规律 (如可参见 Cohen 的文 [24])。许多学者认为，从初始的线性增长阶段到其后的非线性阶段的转变发生在表面波出现时。因而一种显见的解释被提出，认为气体传输随表面波出现而加快是由于表面波增加了液 - 气的接触面积所致。这种解释吸引了许多研究者去证实它。然而结果却是否定的。一般估计，随风浪的出现水气界面的增加不超过 50% (参见文 [24])，细心的观测进一步表明 (Tchiersch 及 Jahne^[25])：即使在很高的风速下，表面波所增加的水气接触面积一般也低于 20%，不能解释高风速时传输速度成数倍的增加。

3.2 波与湍流的相互作用

人们公认界面附近湍流是气体传输的主要控制因素。表面波出现与传输加速的明显关联促使人们提出表面波强化界面附近湍流的机制。初看起来，这个模式不易理解，因为水表面的简谐运动并不能对于湍流输运有任何贡献。但是实际的水表面运动远非简谐波动，表面非线性波动与流体有旋运动是相容的。因此实际水表面波与水气界面附近湍流的相互作用应是客观存在的。对于海洋学家来说，波动与海洋湍流的相互作用早被视为当然的事实。Benilov^[26] 于 70 年代最早提出了风生波与海洋湍流相互作用的模式，得到了广泛的认同。贾复与 Thomas^[27] 通

过分层流体湍流混合实验, 表明表面波对于湍流确有强化作用. 最近, Agrawal 等人^[28] 在海上, Herring 等人^[29] 在实验室中都测量到在风生波作用下湍流被强化的结果.

当然波动与湍流的相互作用问题极为复杂, 人们的知识距离阐明这个问题特别是阐明与水-气界面处气体传输的关系, 相差还远.

3.3 波破碎

波的破碎是波能的主要耗散机制也是界面附近湍流的主要能量来源^[30]. Rapp 和 Melvill 对此进行了详尽的测量和分析^[31]. 不仅是那些具有明显空气挟卷的所谓“白帽”(white cap) 破碎事件会使大量波能耗散为湍流动能, 而且那些不大明显、不易察觉的所谓“微破碎”——如 Banner 和 Phillips^[32] 所考察和分析——在背风面产生寄生毛细波, 在低风速下也会出现, 也会使波能耗散转化为湍能. “白帽”破碎醒目而壮观, 但是其表面覆盖率远比直观的印象为小. 例如其覆盖率 w 可有如下估计^[33]

$$w = 1.12 \times 10^{-5} \times U^3$$

其中 U 为距水面 10m 高处风速, 以 m/s 为单位. 这样一来, 覆盖率高得多的微破碎在增加气体传输方面的作用应该得到足够的重视.

关于破碎波, 近年来对其能量耗散有了重要发现^[28,34,35]. 在自然水面上及实验室风水槽中的实际测量表明, 当有破碎波存在时, 水表面处的一薄层内波能耗散率很高, 比对应的剪切湍流边界层的耗散率高近两个数量级. 在层内它近似为常值, 沿深度的衰减具有零剪切湍流的特征, 在较深层才出现剪切湍流边界层的结构. Melvill 在最近关于破碎波对于海气相互作用的综述^[36] 中, 对此进行了讨论, 指出: 这种观察事实表明, Kitaigorodskii 在 1984 年提出的有破碎波存在时水气界面附近的三层结构模式^[37] 基本上反映了客观事实. 有理由认为该模式是关于破碎波对气体传输作用的一个比较合理和现实的处理. 这个模式模拟了由于波破碎造成的湍流片湍能的增加. 在该模式下气体传输速度可以表达为

$$k = 0.5(\alpha_b / Sc_t)^{1/2} Sc^{-1/2} (\epsilon_\nu(0)\nu)^{1/4} \quad (12)$$

其中 α_b 为常数, Sc_t 为模式中的湍流 Schmidt 数, ν 为粘性系数, $\epsilon_\nu(0)$ 为表层粘性耗散率. 应用这个模式的关键问题是如何确定 $\epsilon_\nu(0)$, 对此下节还要讨论, 而其他参数按照文 [37] 的论述可以取

$$\alpha_b \cong 0.1, \quad Sc_t \cong 1$$

3.4 剪切

风应力造成的剪切流, 是界面附近湍流能量的又一主要来源. 如上节所述, 对于剪切所造成的气体传输的研究在近年来有比较大的进展. 前述 Komori, Banerjee 和 Rashdi 等人的一系列工作, 揭示出风应力造成的表面附近的湍流猝发事件与由来已久的表面更新涡的概念有内在的关联. Komori 通过实验测量结果和基于表面更新涡模式对于气体传输的数值模拟的有效关联使人有理由相信, 界面附近湍流猝发事件是表面更新的实质. 不过在这方面还有许多的问题有待研究.

3.5 气泡

关于海水中的气泡以及气泡对于气体传输的作用问题, 研究工作已经很多(可参考 Thorp 的大量论文, 如文 [38]). 尽管如此, 仍不足以导出可信赖的相应模式. 最近, Keeling (1993)^[39]

及 Woolf (1993)^[40] 的模式研究表明, 通过气泡实现的气体传输量, 关键取决于直径大于 1mm 的气泡量的产生. 以往着重于小气泡作用的模式, 可能对于传输估计得过低. 气泡作用目前还难以可靠估计, 主要的原因是缺乏基本的测量数据. 最急需的测量对象和有待弄清楚的问题包括: 破碎波挟卷的空氣的体积分數, 破碎过程诱导出的速度场的确定、产生的气泡的初始尺度分布、气泡的分裂、表面化学及污染影响等.

4 海 - 气界面气体传输的一种复合计算方法

在罗列和评述了众多的气体传输模式之后, 我们毕竟还是希望能够有一种效果较好的实际计算方法. 问题的症结还是如何恰当计及风剪切和波破碎这两个因素.

前已述及, 尽管随着海面风速的增高, 破碎波覆盖面积也不断增大, 但其绝对覆盖率始终很小. 既然实际的海面在任何时刻都是破碎波和非破碎波覆盖面的复合, 因而其上的气体传输应该是剪切控制和破碎控制两种贡献的综合. 我们分别选择最适宜的模式来探讨它们的综合贡献. 对于剪切自由水面的气体传输, 我们采用 Komori 等的模式. 而如我们已经提到, 根据公式 (11) 计算的传输速度随风速的增大而趋于渐近值, 这使我们有可能把它应用于更高的风速. 同时由于该公式过高估计了气体传输速度, 我们根据众多的实测数据, 调整了 (11) 式中的比例常数使它可作为实际的剪切自由面气体传输速度公式, 该式成为

$$k = 0.34t^{**}(Df)^{1/2} \quad (13)$$

其中的 f, t^{**} 参见公式 (10) 与 (11).

对于破碎波的贡献, 我们采用 Kitaigorodskii 模式, 即采用公式 (12). 公式中 $\epsilon_\nu(0)$ 是唯一待定的控制参数, 它具有明确的力学意义, 即在水体表层的分子扩散层内的粘性耗散率. Kitaigorodskii 模式认为, ϵ_0 主要分布在表层, 且在最表层内可认为是常值. 如上所述及, 这些物理假设已由最近的观察结果所证实. 设在最表层 ϵ_0 为常值的层内的耗散占总耗散的相当大的部分, 可有关系式

$$\epsilon_\nu(0)d = n\epsilon_0$$

其中 d 为表面直接影响层的厚度, n 为该层内耗散占总量的百分数. 问题是如何估计 ϵ_0 和 d . 我们采用 Phillips 对耗散率的估计 (1985)^[41]:

$$\epsilon_0 = 3.42a\beta^3 \ln(C_D^{-1})u_*^3 \quad (14)$$

其中 $a\beta^3 \cong 1.0 \times 10^{-4}$, $\ln(C_D^{-1}) \cong 6.5$

采用文 [37] 的估计方法, d 可据表层内湍动压力和表面张力平衡的关系来估计其尺度

$$d \cong \gamma / (n\epsilon_0)^{2/3} \quad (15)$$

其中 $\gamma = \sigma/\rho$, σ 为海水表面张力, ρ 为海水密度. 如此我们可以得到破碎波引起的气体传输速度为

$$k = 1/2(\alpha_b/Sc_t)^{1/2} Sc^{-1/2} (\nu/\gamma)^{1/4} (n\epsilon_0)^{5/12} \quad (16)$$

对于一个由破碎波区和非破碎波区复合覆盖的海水表面, 破碎和剪切在相应的水面部分上分别为主要的控制因素. 它们的综合效果是

$$k = k_s + k_b \quad (17)$$

在这里我们记 k_s 为剪切控制的机制, 由 (13) 式计算; k_b 为波破碎控制机制, 由 (16) 式计算.

下面, 我们从与实测结果对照的角度讨论一下这个计算方法. 图 4 中引用了一些水 - 气界面气体传输实测数据作为代表, 其中包括了不同尺寸的 (长度为 7 m, 30 m 和 100 m) 风水槽实验数据和湖泊及海洋的实测数据 [18,42~45]. 同示于图中的还有模式预测结果: 即 (13), (16) 和 (17) 式的计算结果. 从图可看出, 按 (13) 式预言的剪切控制气体传输在低风速可以较好地反映实测, 而在 $u_* \cong 0.3 \text{ m/s}$ 以后则明显偏离实际情形. 按 (16) 式波破碎控制机制预言的结果可以整体地反映 k 随 u_* 的增加而增加的趋势, 但在低风速偏低. 复合模式 (公式 (17)) 在一定程度上改善了总的预言效果, 在物理内容上也较为全面. (17) 式中待确定的参数为 n , 即在海水最表层的粘性耗散占总耗散的百分比. 对应于 n 为 0.1~1, d 约为 10 cm~1 cm 的量级. 取 n 为 0.1 和 0.5, 传输速度 k 相差约 20%. k 对于 n 并不敏感.

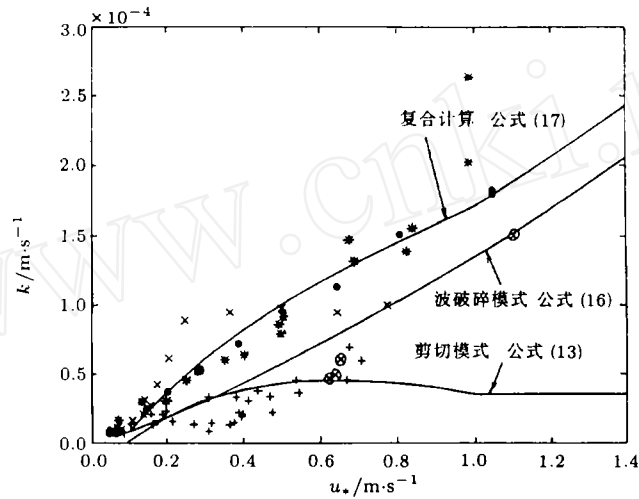


图 4 实测数据和复合计算结果的比较

× Komori et al^[18], * Wanninkhof and Bliven^[42], • Ocampo-torres et al^[43],
+ Watson et al^[44], ⊗ Upstill-Goddard et al^[45]

徐丰和贾复 [46] 最近把这个复合计算公式应用于气体传输的微波散射遥感反演中, 得到了与实际测量符合良好的结果. 在利用微波散射遥测海面气体传输的可行性方面的研究还处于探索阶段, Wanninkhof 和 Bliven 的开创性工作 [42] 值得注意.

总的说来, 在气体传输问题上, 人们对于水 - 气界面上实际发生的过程认识得还非常不够, 面临着许多具有挑战性的问题. 如上文中已述及, 目前人们最迫切期待在气体通量的直接、瞬态、局地测量技术方面有一个突破, 这也是气体传输问题研究能深化的前提. 剪切水气界面附近的湍流及其与剪切、波破碎、气泡之间的关系, 可能将是人们关注的另外的热点问题. 对于气体传输本身, 一个迫切需要澄清的问题是通过气泡途径的传输与通过水气表面扩散途径的传输相比占据何等地位.

Jahne 和 Haussecker 在文 [4] 中介绍了最近在测量技术方面的进展. 特别是他们发展起来的所谓控制通量技术 (CFT 技术), 所获得的结果令人鼓舞, 应视为测量技术最有前途的方向. 该文中展示出的传输速度随风速脉动而变化的实测结果, 是迄今瞬态测量的首次成功, 在测量技术的突破和完善基础上, 可以期待长期困扰人们的许多问题的帷幕被逐步揭开.

参 考 文 献

- 1 Brutsaert W, Jirka GH eds. Gas Transfer at Water Surfaces. Hingham, MA: Reidel, 1984. 639
- 2 Wilhelms C S, Gulliver J S eds. Air-Water Mass Transfer. Proc 2nd Int Symp. Gas Transfer at Water Surface. Minneapolis, MN, ASCE, Sept 11~14, 1990
- 3 Jahne B, Monahan E eds. Air-Water Gas Transfer. Selected Papers. 3rd Int Symp Air-Water Gas Transfer. July 1995, Heidesberg. Hanna, Germany: Aeon, 1995
- 4 Jahne B, Haussecker H. Air-water gas transfer. *Ann Rev Fluid Mech*, 1998, 30: 443~468
- 5 Whitman WG. Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas adsorption. *Chem Metall Eng Chem*, 1923, 29: 146~148
- 6 Liss PS, Slater PG. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 1974, 247: 181~184
- 7 Higbie R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans AIChE*, 1935, 31: 365~388
- 8 Danckwerts PV. Significance of liquid-film coefficient in gas absorption. *Indust and Eng Chem*, 1951, 43: 1460~1467
- 9 Fortescue GE, Pearson JRA. Gas absorption into a turbulence liquid. *Chem Eng Sci*, 1967, 22: 1163~1176
- 10 Banerjee S et al. Mass transfer to falling wavy liquid in turbulent flow. *Indust Eng Chem Fundamentals*, 1968, 7: 22~29
- 11 Lamont JC, Scott DS. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *AIChE Journal*, 1970, 16: 513~519
- 12 Levich VG. Physicochemical Hydrodynamics. Englewood Cliffs, N J, Prentice-Hall, 1962
- 13 Henstock WH, Hanratty TJ. Gas absorption by a liquid layer flowing on the wall of a pipe. *AIChE Journal*, 1979, 25: 122
- 14 Hunt JCR, Graham JMR. Free stream turbulence near plane boundaries. *J Fluid Mech*, 1978, 84: 209~235
- 15 Thomas NH, Hancock PE. Grid-turbulence near a moving wall. *J Fluid Mech*, 1977, 82: 481~496
- 16 Brumley BH, Jirka GH. Near-surface turbulence in a grid stirred tank. *J Fluid Mech*, 1987, 183: 235~263
- 17 Banerjee S. Turbulence structure and transport mechanics at interfaces. In: Proc 9th Int Heat Transfer Conf, 1990. Vol 1: 395~418
- 18 Komori S, Murakami Y, Ueda H. The relationship between surface-renewal and bursting motions in an open-channel flow. *J Fluid Mech*, 1989, 203: 103~123
- 19 Komori S, Nagaosa R, Murakami Y. Turbulence structure and mass transfer across a sheared air-water interface in wind-driven turbulence. *J Fluid Mech*, 1993, 249: 161~183
- 20 Rashdi M, Banerjee S. Streak characteristics and behavior near wall and interface in open channel flow. *Transaction of ASME Journal of Fluids Eng*, 1990, 112: 164
- 21 Rashdi M, Banerjee S. The effects of boundary conditions and shear rate on streak formation and breakdown in turbulent channel flows. *Phys Fluids*, 1990, A2(10): 1827~1837
- 22 Kline SJ, Reynolds WC, Schraub FA, Runstadler PW. The structure of turbulent boundary layers. *J Fluid Mech*, 1967, 30: 741~773
- 23 Wang Shuangfeng, Jia Fu, Niu Zhennan, Wu Zhangzhi. An experimental study on turbulent coherent structures near a sheared air-water interface. *Acta Mechanica Sinica*, 1999, 15(4): 289~298
- 24 Cohen Y. Mass transfer across a sheared, wavy air water interface. *Int J Heat Mass Transfer*, 1983, 26: 1289~1297
- 25 Tschiersch J, Jahne B. Gas exchange through a rough water surface in a circular wind tunnel. In: Broecker HC, Hass L eds. Symp Capillary Waves Gas Exch. Hamberg, Germany: Univ Hamurg Press, 1980. 17: 63~70
- 26 Benilov A Yu. Generation of ocean turbulence by surface waves. *Izv Atmospheric and Oceanic Physics*, 1973, 9(3): 293~303
- 27 贾复, Thomas NH. 表面波对于混合层中湍流强化作用的实验研究. *海洋与湖沼*, 1985, 16: 28~34
- 28 Agrawal YC, Terray EA, Donelan MA, Hwang PA, Williams AI, et al. Enhanced dissipation of kinetic energy beneath breaking waves. *Nature*, 1992, 359: 219~220
- 29 Herring F, Wierzymok D, Jahne B. Measurements of enhanced turbulence beneath short wind-induced water waves. In: 3rd Int Symp Air-Water Gas Transfer, July 1995. 125~134
- 30 Phillips OM. Spectral and statistical properties of the equilibrium range in wind-generated gravity waves. *J Fluid Mech*, 1985, 156: 505~531
- 31 Rapp RJ, Melvill WK. Laboratory measurements of deep-water breaking waves. *Phil Trans R Soc Lond*, 1990, A331: 735~800

- 32 Banner ML, Phillips OM. On the incipient breaking of small scale waves. *J Fluid Mech*, 1974, 65: 647~656
- 33 Monahan E, Spillane MC. The role of oceanic white caps in air-sea exchange. In: Brusaert W, Jirka GH eds. *Gas Transfer at Water Surfaces*. Hingham, MA: Reidel, 1984. 495~503
- 34 Drennen WM, Kahma KK, Terry EA, Donelan MA, Kitaigorodskii SA. Observations of the enhancement of kinetic energy dissipation beneath breaking wind waves. In: Banner ML, Grimshaw RBH eds. *IUTAM Symposium Sidney Australia 1991*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. 1991, 95~102
- 35 Melvill WK. Energy dissipation by breaking waves. *J Phys Oceanogr*, 1994, 24: 2041~2049
- 36 Melvill WK. The role of surface-wave breaking in air-sea interaction. *Ann Rev Fluid Mech*, 1996, 28: 279~321
- 37 Kitaigorodskii SA. On the dynamic theory of turbulent gas transfer across an air-sea interface in the presence of breaking wind-waves. *J Phys Oceanogr*, 1984, 14: 960~972
- 38 Thorp SA. Bubble clouds and the dynamics of the upper ocean. *Q J R Meteorol Soc*, 1992, 118: 1~12
- 39 Keeling RF. On the role of large bubbles in air-sea exchange and supersaturation in the ocean. *J Mar Res*, 1993, 51: 231~271
- 40 Woolf D K. Bubbles and the air-sea transfer velocity of gases. *Atmos Ocean*, 1993, 31: 517~540
- 41 Phillips OM. Spectral characteristics of breaking waves. In: Toba Y, Mitsuyasu H eds. *Ocean Surface: Wave Breaking, Turbulent Mixing and Radio Probing*. Reidel Publishing Company, 1985. 111~123
- 42 Wanninkhof R, Bliven LF. Relationship between gas exchange, wind speed, and radar backscatter in large wind-wave tank. *JGR*, 1991, 96C(2): 2785~2796
- 43 Ocampo-Torres FJ, Donelan MA, Merzi N, Jia F. Laboratory measurements of mass transfer of carbon dioxide and water vapor for smooth and rough flow conditions. *Tellus*, 1994, 46B: 16~32
- 44 Watson AJ, Upstill-Goddard RC, Liss PS. Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, 1991, 349: 145~147
- 45 Upstill-Goddard RC, Watson AJ, Liss PS, Liddicoat MI. Gas transfer velocities in lakes measured with SF₆. *Tellus*, 1991, 42B: 364~377
- 46 徐丰, 贾复. 利用微波散射估计海面气体传输速度. *遥感技术与应用*, 1998, 13(3): 14~18

GAS TRANSFER AT WATER SURFACES

Jia Fu

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract The issue of gas transfer at air-water interfaces has received world wide concern due to its relevance in the budget of climate modifying gases. Research advances made in recent years on the problems are surveyed in the present article. Particular attention was given to some new findings concerning the coherent structure near liquid surface and its relationship with the gas transfer taking place there, which shed new light on the mechanisms of gas transfer at sheared surface. Regarding the gas transfer processes comments are given to various mechanisms including surface wave, wave breaking, wind shear and air bobble entrainment. Finally, it is proposed that a combined model taking into account of both shear controlled and wave breaking controlled transfer processes may be of value for a practical transfer-rate estimation purpose.

Keywords gas transfer, air-water interface, near-surface turbulence