

# 多组分物系传质过程扩散系数及其计算

王 维 德

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

**摘要** 扩散系数是传质过程的一个重要参数. 描述多组分物系传质过程的基本方程是 Maxwell-Stefan(MS)方程, 其定义的扩散系数表征物系中组分间的分子间相互作用力. 传统上应用的 Fick 扩散系数, 包括了分子间相互作用力和热力学非理想性两种因素的影响, 要准确计算比较困难. 文中讨论多组分物系扩散传质过程 MS 扩散系数、Fick 扩散系数的意义, 以及两者的关系和计算方法.

**关键词** 多组分物系, 传质过程, 扩散系数

**中图分类号** TQ 021.4

**文献标识码** A

扩散系数是传质过程的一个重要参数, 它是物系传质过程中各组分扩散迁移特性的表征. 扩散系数的大小与物系的性质有关. 从根本上讲, 它取决于物系中各组分分子的大小和结构. 物系组分分子大小和结构, 决定了物系中分子间相互作用力. 对于二组分物系, 扩散系数的计算比较简单, 尤其对于低压下的二组分气相物系, 气体可视为理想气体, 扩散系数的关联计算已经达到相当高的精度; 对于多组分物系, 由于组分间的交互作用, 扩散系数的计算相当复杂. 迄今为止, 多组分物系扩散系数的计算还不成熟, 有待深入开展研究. 多组分物系传质过程与二组分物系传质过程有着质的区别, 前者比后者要复杂得多. 由于实际发生的传质过程严格说来大多数都属于多组分物系, 因而多组分物系传质过程的模拟计算具有很重要的实际意义. 本文讨论这个问题.

## 1 二组分物系扩散系数及其计算

### 1.1 MS 扩散系数

**1.1.1 MS 扩散系数的意义** 通过对扩散过程引起组分分子相对运动的作用力的分析, 可以得到计算组分  $i$  的扩散通量  $J_i$  的算式<sup>[1~2]</sup>为  $J_i = -c_i D \Gamma \cdot \nabla x$ . 此式为二组分物系传质 MS 方程. 式中  $J_i$  为  $i$  组分的扩散通量,  $c_i$  为总浓度,  $D$  为 MS 扩散系数(其表征物系中两组分分子间相互作用力的大小),  $\cdot \nabla x$  为浓度梯度,  $\Gamma$  为热力学因子. 对于二组分物系其计算式为

$$\Gamma = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \quad (1)$$

热力学因子是对物系热力学非理想性的修正, 若物系为理想物系, 其值为 1; 物系的非理想性越大, 其值偏离 1 的程度越大.  $\Gamma$  的计算与热力学模型有关<sup>[2,3]</sup>.

1.1.2 MS 扩散系数的计算 (1) 气相物系. 在较小的压力下, 气体可视为理想气体. 对于理想气体, 扩散系数与浓度无关. 由动力学理论分析得到的一个用于计算气体二元物系扩散系数的简化计算式为

$$D_{AB} = 1.883 \times 10^{-2} T^{1.5} \frac{((M_A + M_B)/M_A M_B)}{P \Omega_{AB}^2 \Omega_D}, \quad (2)$$

式中各参数的意义见文献 [2]. 在应用上, 已有许多经验或半经验关联式发表, Reid 和 Danner 等人推荐使用 Fuller 等人提出的关联式为<sup>[4]</sup>

$$D_{AB} = 1.103 \times 10^{-2} T^{1.75} \frac{((M_A + M_B)/M_A M_B)}{P \left( \frac{1}{V_A} + \frac{1}{V_B} \right)^2}, \quad (3)$$

式中各参数的意义和计算参见有关手册. (2) 液相物系. 对于液相物系, 扩散系数与组成(浓度)有关. 有文献报道了许多液相扩散系数与浓度关系的关联式, 如 1966 年, Vignes 提出了一个几何平均型方程式为  $D_{AB} = (D_{AB}^0)^{x_A} (D_{BA}^0)^{x_B}$ . 该式中  $D_{AB}$  为 A 在 B 中液相 MS 扩散系数,  $D_{AB}^0$  为无限稀释扩散系数,  $x_A, x_B$  为 A 和 B 在液相中的摩尔分数. 此式计算结果与实验数据符合较好. 还有其他研究者提出一些液相扩散系数的关联计算式<sup>[5]</sup>. 在上述所有扩散系数关联式中, 都包含无限稀释溶液扩散系数的计算. 无限稀释溶液扩散系数  $D_{AB}^0$  是指当  $x_A \rightarrow 0, x_B \rightarrow 1$  时的扩散系数. 在一定条件下, 无限稀释溶液扩散系数一般可采用关联式的理论计算得到. 文献 [2] 列出了一些常用的无限稀释溶液扩散系数关联计算式.

## 1.2 Fick 扩散系数及其计算

传统上由 Fick 定律计算扩散通量

$$J_i = -c_i \mathcal{D}_i \nabla x_i, \quad (4)$$

式中  $\mathcal{D}_i$  为 Fick 扩散系数. 比较式  $J_i = -c_i D \Gamma_i \nabla x_i$  和式(4), 得

$$\mathcal{D}_i = D \Gamma_i \quad (5)$$

由式(5)可知, Fick 扩散系数由两部分组成, 一部分为表征分子间相互作用力的 MS 扩散系数, 另一部分为表征物系热力学非理想性的热力学因子. 对于非理想物系, 热力学因子受浓度的影响相当大<sup>[6]</sup>, 要准确计算 Fick 扩散系数比较困难. 因此, Standart 等人主张, 有关液体扩散系数应据 MS 扩散系数进行报道<sup>[6]</sup>. 求得 MS 扩散系数后, 再据一定的热力学模型求得热力学因子. 然后, 由式(5)求 Fick 扩散系数. 对于由组分 A 和组分 B 组成的二组分物系, 具有下述倒易关系为

$$D_{AB} = D_{BA}, \quad \mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{BA}. \quad (6)$$

## 2 多组分物系扩散系数及其计算

### 2.1 MS 扩散系数

多组分物系传质过程与二组分传质过程有着质的区别, 前者比后者要复杂得多. 由组分间的交互作用, 某一组分的传质通量除了与它本身浓度梯度有关外, 还与其它组分的浓度梯度

有关. 对于多组分物系传质过程, 采用矩阵进行描述较为方便. 多组分物系的传质普遍化 MS 方程的形式为

$$J = -c_i D \Gamma \cdot x = -c_i B^{-1} \Gamma \cdot x, \quad (7)$$

式中  $D$  为多组分物系传质过程 MS 扩散系数矩阵. 设为  $n$  组分物系, 则其形式为

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & D_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} \end{bmatrix}. \quad (8)$$

式(8)主对角矩阵元素反映某组分的浓度梯度对自身扩散通量的影响, 交叉项元素则反映组分间的交互作用影响. 注意上列矩阵元素  $D_{ij}$ , 已不同于由  $i$  和  $j$  组成的二组分物系 MS 扩散系数(以下简称二元对 MS 扩散系数)  $D_{ij}$ .  $D_{ij}$  是物性参数, 而  $D_{ij}$  是多组分物系传质过程模拟计算的模拟参数.  $D_{ij}$  已不存在倒易关系, 即

$$D_{ij} \neq D_{ji}, \quad i \neq j. \quad (9)$$

在式(7)中,  $\Gamma$  称为热力学校正因子矩阵, 其元素由下式计算. 即

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, P, \Sigma} \quad (10)$$

在式(10)中,  $\delta_{ij}$  为 Kronecker 函数,  $\Sigma$  表示除  $x_j$  和  $x_n$  外其它组分的摩尔分数保持不变. 根据求算活度系数的不同热力学可得到求算  $\Gamma_{ij}$  的具体计算式<sup>[2]</sup>. 式(7)中  $B$  称为二元对 MS 扩散系数倒数矩阵, 它是关联多组分物系扩散系数与二组分物系扩散系数之间关系的矩阵函数. 其元素由下式计算, 即

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{D_{ik}}, \quad (11a)$$

$$B_{ij} = x_i \left( \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right). \quad (11b)$$

式中,  $D_{ij}$  为  $i$  和  $j$  构成的二元对 MS 扩散系数. 求得  $B$  后, 再求其逆矩阵即得  $D$ .

## 2.2 Fick 扩散系数

将适用于二组分物系的 Fick 扩散定律推广到多组分物系, 则式(4)推广成为

$$J = -c_x [\mathcal{D}] \cdot x, \quad (12)$$

式中  $[\mathcal{D}]$  为适用于多组分物系的 Fick 扩散系数矩阵. 对于  $n$  组分的物系, 它具有与式(8)相似的形式. 同样地, 元素  $\mathcal{D}$  不同于二元对 Fick 扩散系数, 前者不具有倒易关系. 即

$$\mathcal{D}_{ij} \neq \mathcal{D}_{ji} \quad (i \neq j). \quad (13)$$

比较式(7)和式(11), 可得到相似于式(5)的关系为

$$[\mathcal{D}] = D \Gamma. \quad (14)$$

求得  $D$  和  $\Gamma$  后, 据上式即可求得  $[\mathcal{D}]$ .

## 3 结束语

多组分物系传质过程与二组分物系传质过程有着本质的区别. 描述多组分物系传质过程的基本方程为 MS 方程, 该方程是基于对物系组分分子间相互作用力的分析得到的. MS 方程

中 MS 扩散系数表征分子间相互作用力大小, 热力学因子表征物系热力学非理想性的大小, 意义明确. 而传统上应用的 Fick 扩散系数则包含了上述两方面因素的影响, 其计算和研究较不方便. 多组分物系的计算采用矩阵工具较为方便. 多组分物系 MS 与 Fick 扩散系数矩阵, 可通过热力学因子矩阵进行关联. 扩散系数矩阵非对角元素的数值大小, 表征了组分交互作用的大小, 它们的数值和意义都与二组分物系扩散系数不同.

## 参 考 文 献

- 1 Krishna R, Wesselingh A. The Maxwell-Stefen approach to mass transfer[J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(6): 861 ~ 911
- 2 Taylor R, Krishna R. Multicomponent mass transfer[M]. New York: Wiley, 1993. 13 ~ 94
- 3 郭天民, 周培正, 钟银珠等. 多元汽液平衡和精馏[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 85 ~ 206
- 4 Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. A new method for prediction of binary gas phase diffusion coefficients[J]. Ind. Eng. Chem., 1966, 58: 19 ~ 27
- 5 Vignes A. Diffusion in binary solutions[J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1966, 5(2): 189 ~ 199
- 6 Standart G L, Taylor R, Krishna R. The Maxwell-Stefan formulation of irreversible thermodynamics for simultaneous heat and mass transfer[J]. Chem. Eng. Commun., 1979, (3): 277 ~ 289

# Diffusivity of Multicomponent Mixture during the Process of Mass Transfer and Its Calculation

Wang Weide

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Diffusivity is an important parameter of the mass transfer process. Maxwell-Stefen (MS) equation is the basic equation for describing mass transfer process of multicomponent mixture. MS diffusivity characterizes the interaction force of molecules among the components in the mixture. Fick diffusivity in conventional use includes the influences of intermolecular interaction force and thermodynamic imperfection which is fairly difficult to calculate accurately. The author discusses the significance of MS diffusivity and Fick diffusivity of multicomponent mixture during mass transfer process, their relation and their calculation.

**Keywords** multicomponent mixture, mass transfer process, diffusivity