

多组分传质过程的 Maxwell-Stefan 方法模拟

谷 伟 张 虎 李增耀 陶文铨

(热流科学与工程教育部重点实验室, 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049)

摘 要 为定量研究多组分系统在多孔介质内传质过程中组分之间的交互作用现象, 本文基于 Maxwell-Stefan 模型对 CH₄/Ar/H₂ 混合气体在单个直孔道内的纯扩散过程和 C₂H₆/C₃H₈/N₂ 混合气体在活性炭上的吸附扩散过程进行了模拟, 定量地描述和分析了多组分系统中组分之间在传质过程中的交互作用。研究表明: 对于扩散过程, 组分之间的交互作用表现为大分子对小分子的拖带; 对于吸附过程, 这种作用表现为强吸附质能够替代已被吸附在吸附剂表面的弱吸附质; 主体扩散为主要的传质形式。

关键词 多组分系统; 传质过程; Maxwell-Stefan 模型; 多孔介质

中图分类号: TQ21.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2012)04-0681-04

The Simulation of Mass Transfer Processes of Multi-Component Systems by Maxwell-Stefan Model

GU Wei ZHANG Hu LI Zeng-Yao TAO Wen-Quan

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract To quantitatively study the interaction between each species of multi-component system during mass transfer in porous media, the Maxwell-Stefan model is used to simulate the pure diffusion process of CH₄/Ar/H₂ mixture gas in a single straight channel and the absorption process of C₂H₆/C₃H₈/N₂ mixture gas in the active carbon. The interaction between each species is described and analyzed quantitatively. The results show that: for diffusion process, the interaction among species is caused by dragging effect of heavy species on light one; for absorption process, the interaction arises from the displacement of weak adsorbate by strong one; and the mass transfer process is dominated by bulk diffusion.

Key words multi-component system; mass transfer process; Maxwell-Stefan model; porous medium

0 引 言

在传统的化学工程中, Fick 定律被广泛用来描述传质过程, 该定律认为扩散通量与浓度梯度存在线性的关系, 即浓度梯度是产生扩散的推动力。在 1962 年 Duncan 和 Toor^[1] 通过 H₂/N₂/CO₂ 三元混合气体在两个储气元间的等摩尔反向扩散实验观察到了 N₂ 逆着浓度梯度扩散的现象, 因此 Fick 定律并不是在所有情况下都成立, 仅能应用在下述情形^[2]: 1) 二元以内组分系统的扩散; 2) 多组分系统中稀有组分的扩散; 3) 多组分系统中各组分分子的大小和性质相近; 4) 无外力场(电场、离心力等)作用。因此需要提出一种更为有效的方法来描述复杂多组分系统的扩散过程。

在过去的 20 余年间, Krishna^[2] 等基于 Maxwell (1866 年) 和 Stefan(1871 年) 理论, 发展了 Maxwell-Stefan 模型, 该模型考虑了热力学的非理想性和外

部力场的影响, 被广泛用于描述单组分或复杂多组分系统的传质过程。本文基于 Maxwell-Stefan 模型, 对多元混合气体在孔道内的扩散过程及活性炭内的吸附过程进行了模拟, 研究了不同组分之间在传质过程中的交互作用。

1 孔道内扩散过程的模拟

1.1 扩散通量

Maxwell-Stefan 模型将由体扩散、努森扩散和黏性流引起的扩散通量表示为^[4]:

$$\mathbf{N} = -\frac{1}{RT}[\mathbf{B}(x, P, T, r)]^{-1} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial z} - \frac{B_0}{\eta_m RT} \frac{\partial P_t}{\partial z} [\mathbf{B}(y, P, T, r)]^{-1} \Delta \mathbf{P} \quad (1)$$

收稿日期: 2011-12-12; 修订日期: 2012-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51136004)

作者简介: 谷 伟 (1986-), 男, 河南新乡人, 博士研究生, 主要从事微尺度传热研究。

式中, N 为扩散通量; P 为压力; R 为气体常数; T 为温度; $B_0 = r^2/8$ 为黏性流参数, r 为孔的半径; z 为沿扩散方向的位置坐标; η_m 为混合气体的动力黏度, 可采用 Wilke 等人提出的半经验公式得出^[5], 而单组分的动力黏度可由 Chung 公式^[6] 得出:

$$\eta = 40.785 \frac{F_c(MT)^{1/2}}{V_c^{2/3}\Omega_v} \quad (2)$$

式中, η 为动力黏度; M 为摩尔质量; V_c 为临界状态摩尔体积; Ω_v 为黏性碰撞积分; F_c 为修正参数。

式(1)中矩阵 B 和 A 与二元扩散系数、努森扩散系数和组分的摩尔分数 x 有关:

$$B = \begin{cases} \frac{1}{D_{i,Kn}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{i,j}} & i = j \\ -\frac{x_i}{D_{i,j}} & i \neq j \end{cases}, \quad A = \begin{cases} \frac{1}{D_{i,Kn}} & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3)$$

二元扩散系数 $D_{i,j}$ 与总压力和温度有关, 可由 Fuller 等^[6] 提出的下式得出:

$$D_{i,j} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{i,j}^{1/2} \left[\left(\sum_v \right)_i^{1/3} + \left(\sum_v \right)_j^{1/3} \right]^2} \quad (4)$$

式中, $D_{i,j}$ 为二元扩散系数; $M_{i,j} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$; \sum_v 为组分中各原子扩散体积之和。

矩阵 B 和 A 中的努森扩散系数由下式得出:

$$D_{i,Kn} = \frac{2r}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (5)$$

1.2 质量守恒方程

通过解局部质量守恒方程可得出各组分的分压力关于时间和扩散距离的分布:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P}{RT} \right) = -\frac{\partial N}{\partial z} \quad (6)$$

本文采用 FVM 数值^[7] 方法对式(6)进行求解。

1.3 结果和分析

我们以 $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ 所组成的混合气体为研究对象, 对图 1 所示的单个直孔道内不考虑吸附作用的扩散过程进行了模拟。孔道的半径 $r=0.8 \mu\text{m}$ 和长度 $L=20 \text{ cm}$, 整个扩散过程在 300 K 下进行。

边界条件为:

$$z = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = 0; \quad z = L, \quad P = P_b \quad (7)$$

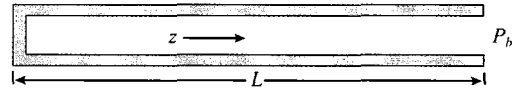


图 1 单个直孔道示意图

Fig. 1 Scheme of single straight channel

假设通道内在初始时刻充满分压力为 P_i 的混合气体, 因此初始条件为:

$$t = 0 \quad \text{且} \quad 0 < z < L, \quad P = P_i \quad (8)$$

我们对如下工况进行了模拟: CH_4 、 Ar 、和 H_2 的初始压力 P_i 分别为 0.000 MPa 、 0.055 MPa 和 0.045 MPa ; 背压 P_b 分别为 0.055 MPa 、 0.045 MPa 和 0.000 MPa 。

由图 2 可以看出, Ar 出现了逆向扩散现象: Ar 并没有像 Fick 定律所预料的那样由孔内向孔外扩散直至达到平衡状态, 而是首先由孔外向孔内扩散, 即由低浓度区向高浓度区扩散。这是因为 CH_4 相对于 H_2 为大分子, CH_4/Ar 之间的相互作用要强于 H_2/Ar , 所以 CH_4 在由孔外向孔内扩散的过程中会拖带一部分 Ar 气体到孔内, 该过程持续到孔内外 CH_4 的浓度差低到一定程度, 以致其对 Ar 的拖带作用小于 Ar 孔内外浓度梯度推动作用与 H_2 对 Ar 的反向拖带作用之和。为更清楚地了解组分之间的相互作用, 图 3 显示了 Ar 的分压力在不同时刻的分布情况。

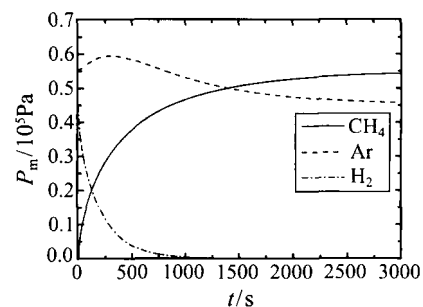


图 2 单个直孔道内扩散过程的模拟结果

Fig. 2 Simulation results of diffusion processes in single straight channel

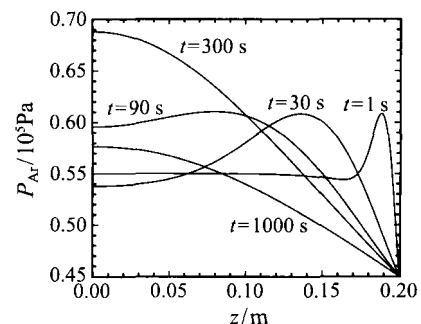


图 3 Ar 的分压力在不同时刻下的分布情况

Fig. 3 Partial pressure distribution of Ar at different times

2 多孔介质内吸附扩散过程的模拟

2.1 扩散通量

2.1.1 孔体积扩散通量 多孔介质内的孔体积扩散通量可用下式来描述:

$$N^P = -\frac{1}{RT} [B^P(x, P, T, r)]^{-1} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{B_0}{\mu_m RT} \frac{\partial P_t}{\partial z} [B^P(y, P, T, r)]^{-1} \Lambda^P P \quad (9)$$

n 维矩阵 B^P 和 Λ^P 中的 $D_{i,Kn}$ 和 $D_{i,j}$ 需采用多孔介质的迂曲因子进行修正^[4].

2.1.2 表面扩散通量 对于多孔介质内的吸附扩散过程, 必须考虑表面扩散通量以描述被吸附分子在吸附剂表面上的迁移运动. 表面扩散通量为^[3]:

$$N^s = -H \frac{\partial P}{\partial z} \quad (10)$$

矩阵 H 为表面扩散系数、吸附浓度和组分分压力的函数:

$$H = \begin{cases} \frac{D_i^s C_i}{P_i} & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (11)$$

通过假设局部吸附平衡, 进而引入吸附等温线关系式 (12) 可建立吸附浓度与吸附质局部分压的关系.

$$C(x, t) = f[P(x, t)] \quad (12)$$

2.2 质量守恒方程

对于多孔介质, 质量守恒方程采用下式的表达式^[8].

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon \frac{P}{RT} + (1 - \varepsilon) C \right] = -\frac{1}{z^s} \frac{\partial}{\partial z} \{ z^s [\varepsilon N^P + (1 - \varepsilon) N^s] \} \quad (13)$$

式中 s 为表征吸附剂颗粒形状的几何因子, 对于平板、圆柱和球形分别为 0、1 和 2. 在假设局部吸附平衡的情况下, 式 (13) 中的吸附浓度 C 可由吸附等温线关系式 (12) 来消除. 采用数值方法解偏微分方程 (13) 可得到各组分分压力关于时间和扩散位置的分布. 各组的平均分压力可由下式得出.

$$\bar{P} = \frac{1+s}{L^{s+1}} \int_0^L z^s P dz, \quad C = \frac{1+s}{L^{s+1}} \int_0^L z^s C dz \quad (14)$$

2.3 结果和分析

我们对 $C_2H_6/C_3H_8/N_2$ 所组成的混合气体在活性炭上的吸附过程进行了模拟, 其中前两种组分为吸附质, N_2 作为惰性气体载体. C_2H_6/C_3H_8 在活性炭上的吸附等温线采用扩展的 Langmuir 吸附等温线, 如下式.

$$C_i = C_{s,i} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (15)$$

表 1 列出了式 (15) 中 C_2H_6 和 C_3H_8 的饱和吸附浓度 C_s 和吸附偏好度 b 的值.

表 1 283 K 下扩展 Langmuir 吸附等温线中的参数^[8]

Table 1 Parameters of extended Langmuir absorption isotherm equation at 283 K

| 参数 | C_2H_6 | C_3H_8 |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_s/\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 6.10×10^{-3} | 5.60×10^{-3} |
| $b/10^{-5}\text{Pa}^{-1}$ | 5.20 | 47.5 |

吸附扩散过程进行的程度采用下式所定义的摄取分数来定量表达.

$$F_i = \frac{\left[\varepsilon \frac{\bar{P}_i}{RT} + (1 - \varepsilon) \bar{C}_i \right] - \left[\varepsilon \frac{\bar{P}_{0,i}}{RT} + (1 - \varepsilon) \bar{C}_{0,i} \right]}{\left[\varepsilon \frac{\bar{P}_{b,i}}{RT} + (1 - \varepsilon) \bar{C}_{b,i} \right] - \left[\varepsilon \frac{\bar{P}_{0,i}}{RT} + (1 - \varepsilon) \bar{C}_{0,i} \right]} \quad (16)$$

式中, $i = 1, 2, \dots, N$, $C_{0,i}$ 和 $C_{b,i}$ 分别为初始和平稳态下的吸附浓度.

表 2 列出了本文所使用的活性炭的结构参数, 其左右两端为吸附面. 当温度为 283 K 时, C_2H_6 和 C_3H_8 在活性炭上的表面扩散系数^[4] 分别为 3×10^{-5} 和 $0.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

表 2 活性炭的结构参数

Table 2 Structure parameters of activated carbon

| 参数 | 数值 |
|---|------|
| 吸附形状 | 平板 |
| 吸附半长度/cm | 0.22 |
| 大孔孔隙率 | 0.31 |
| 迂曲度 | 4.7 |
| 大孔半径/ μm | 0.8 |
| 氮吸附比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 1200 |

采用与式 (7) 和式 (8) 相同的初始和边界条件, 其中 N_2 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的初始压力 P_i 分别为 0.10 MPa、0.00 MPa 和 0.00 MPa; 背压 P_b 分别为 0.08 MPa、0.01 MPa 和 0.01 MPa

图 5 显示了 C_2H_6 和 C_3H_8 在 283 K 下的摄取分数随时间的变化趋势. 图中, 离散的点为文献 [9] 中的实验结果, 曲线为模拟结果. 可以看出, 模拟结果和实验结果吻合得较好. 实验结果和模拟结果均显示 C_2H_6 与其单独在活性炭上的吸附呈现出完全不同的吸附行为. C_2H_6 在其吸附过程中表现出明显的过冲现象, 这是由于 C_2H_6 相对于 C_3H_8 为弱吸附质但却拥有较大的表面扩散系数, 所以 C_2H_6 能够较快地渗入到活性炭中从而率先占据吸附位. 而当 C_3H_8 相对较慢地渗入到活性炭中时, 由于 C_3H_8 较 C_2H_6 为强吸附质, 因而会替换部分原来已被吸附的 C_2H_6 , 从而导致 C_2H_6 在吸附过程中表现出的吸附过冲现象.

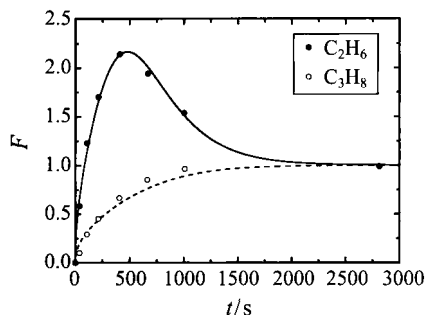


图 5 C_2H_6 和 C_3H_8 在 283 K 下的摄取分数随时间的变化
Fig. 5 Fractional uptake of C_2H_6 and C_3H_8 vs. time at 283 K

为更清楚地了解组分之间的相互作用, 图 6 显示了 C_2H_6 的分压力在不同时刻的分布情况。

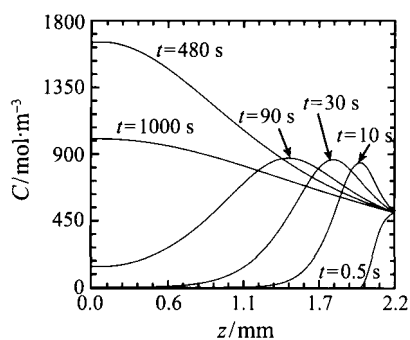


图 6 283 K 下 C_2H_6 在活性炭颗粒中的浓度分布情况
Fig. 6 Concentration distribution of C_2H_6 in activated carbon particle at 283K

由图 7 可以看出: 无论是 C_2H_6 还是 C_3H_8 , 都

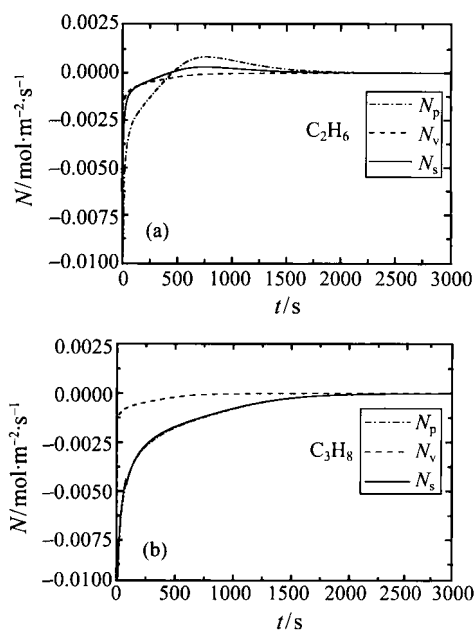


图 7 颗粒入口处三种传质形式所产生的摩尔通量随时间的变化
Fig. 7 Change of mole flux caused by three different ways vs. time at the inlet of particle

以孔体积扩散作为主要的传质方式, 且黏性摩尔扩散通量所占比重最小; 而对于 C_3H_8 , 表面扩散与孔体积扩散所占比重相当。由于强吸附质 C_3H_8 的替代, C_2H_6 的孔体积摩尔扩散通量大约在 500 s 以后转为正值 (即由颗粒内部向外扩散), 而 C_2H_6 吸附浓度在此时达到最大 (如图 5 所示)。

3 结 论

采用 Maxwell-Stefan 模型分别对 $CH_4/Ar/H_2$ 混合气体在单个直孔道内的纯扩散过程, 以及 $C_2H_6/C_3H_8/N_2$ 混合气体在活性炭上的吸附扩散过程进行了模拟研究。主要得出以下结论:

- 1) Maxwell-Stefan 模型能够比较准确地模拟出多组分系统的传质过程;
- 2) 不同组分之间在传质过程中存在着明显的交互作用。对于扩散过程, 交互作用表现为不同组分之间的相互拖带。对于吸附过程, 这种作用表现为强吸附质能够替代已被吸附在吸附剂表面的弱吸附质;
- 3) 多组分系统的传质特性完全不同于双组分传质。在多组分系统的传质过程中, 不同组分之间的交互作用可能产生逆向传质现象;
- 4) 孔体积扩散为主要的传质形式。

参 考 文 献

- [1] Duncan J B, Toor H L. An Experimental Study of Three-Component Gas Diffusion [J]. *AIChE Journal*, 1962, 8(1): 38-41
- [2] Krishna R, Wesselingh J A. The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(6): 861-911
- [3] Krishna R. A unified Approach to the Modelling of Intraparticle Diffusion in Adsorption Processes [J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(2): 91-104
- [4] Do H D, Do D D. Maxwell-Stefan Analysis of Multicomponent Transient Diffusion in a Capillary and Adsorption of Hydrocarbons in Activated Carbon Particle [J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(6): 1239-1252
- [5] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. *Transport Phenomena* [M]. 2ed. New York: Wiley, 2002
- [6] Poling B E, Prausnitz J M, John Paul O C, et al. *The Properties of Gases and Liquids* [M]. New York: USA, McGraw-Hill, 2001
- [7] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 第 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001
TAO Wenquan, *Numerical Heat Transfer* [M]. 2ed. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001
- [8] Do D D. Dynamics of Adsorption in Heterogeneous Solids [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 104: 777-835
- [9] Hu X, Rao G N, and Do D D. Multicomponent Sorption Kinetics of Ethane and Propane in Activated Carbon: Simultaneous Adsorption [J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(1): 39-45