

综述与专论

非电解质溶液扩散系数的理论研究评述

阎建民¹, 罗先金¹, R. Krishna²

(¹上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; ²阿姆斯特丹大学化工系, 荷兰)

摘要: 许多过程都涉及扩散控制的传质, 相应的扩散速率计算对过程工程的精确量化具有重要意义. 本文简述了扩散速率的理论表述模型, 并着重介绍了非电解质溶液内扩散系数的理论分析计算途径. 分子动力学模拟正处于发展中, 并用于估算自扩散系数, 但进入实用化阶段尚需时日, 唯象模型仍为最重要的理论计算手段. 作为最常用的方法, 由无限稀释浓度下的扩散系数以及合适的插值方法可计算特定浓度下的扩散系数; 自由体积理论是半经验性模型, 可以计算自扩散系数, 并借助混合规则计算相互扩散系数; 最后, 对扩散系数的理论研究作了展望.

关键词: 扩散系数; 唯象模型; Maxwell-Stefan 方程

中图分类号: TQ 021.4

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 10 - 2263 - 07

Review on theoretical calculation of diffusion coefficients in non-electrolytic solutions

YAN Jianmin¹, LUO Xianjin¹, R. Krishna²

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Nieuwe

Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands)

Abstract: The knowledge of diffusion is crucial in many processes because reactions and separations are often limited by a diffusional process. Different approaches to describing diffusion transfer are presented, and the existing models for estimation of the diffusion coefficients in non-electrolytic solutions are discussed in this paper. The most widely applied models are combinations of interpolation schemes, with the diffusion coefficients at infinite dilution. The phenomenological approach is capable of modeling variations of diffusion coefficients with molar fraction. Another series of models for the estimation of diffusion coefficients are based on the concepts of free volume and activation energy. However, all the variations of this approach operate in term of self-diffusion coefficients, and the self-diffusion coefficients may be related to mutual diffusivities by mixing rules. The approach of molecular dynamics simulation is developing, and widely used for the estimation of self-diffusion, but the strong influence of fluctuations makes it difficult to estimate the mutual diffusion coefficients with good accuracy in a reasonable time. Finally, the evaluation of diffusion coefficients for multi-component mixtures is also presented, and the future research in this area is proposed.

Key words: diffusion coefficients; phenomenological models; Maxwell-Stefan equation

2006 - 02 - 09 收到初稿, 2006 - 04 - 28 收到修改稿.

联系人及第一作者: 阎建民 (1966—), 男, 博士, 副教授.

Received date: 2006 - 02 - 09.

Corresponding author: Dr YAN Jianmin, associate professor. E-mail: yanjm@sjtu.edu.cn

引 言

分子处于无规则的布朗运动中, 其运动速度与温度、物质结构及分子间作用力有关. 非平衡态物系中, 分子运动使得不同组分的分子在空间趋于均匀分布, 这一过程称为扩散. 在蒸馏、萃取、吸附和催化反应等重要化工过程中, 扩散传质经常成为关键控制步骤. 为满足工程设计需要, 通常采用平衡级理论计算, 并采用半经验性方法确定一些参数(如填料的体积传质系数、理论板效率等), 用以评估扩散的影响. 最近的研究表明, 这种平衡简化处理存在相当大的误差, 动态传质理论则可以更好预测化工过程的浓度变化^[1]. 扩散过程的精确量化计算已成为化工理论必须面对的问题^[2].

1 扩散理论

二元 Fick 模型可以计算二元流体混合物的扩散传质速率. 多组分体系中, 如果某一组分的摩尔分数接近 1, 二元 Fick 定律的计算结果通常也可以满意. 对多组分扩散过程, 目前已经有严密的理论表述和计算方法^[3-4]. 表 1 归纳了目前常用的计算三组分扩散传质的三种理论模型, 从三元体系到更多组分体系的推广则只是数学技巧.

多元 Fick 定律可以与连续性方程联立求解, 扩散系数能够直接由实验测定. 但其应用需选取一种组分作为溶剂, 并选择一定的参照系描述扩散速度, 且选定不同溶剂或不同参照系而测定的扩散系数难以相互转换. 同时, 扩散系数随浓度的变化关系复杂, 并经常出现负值扩散系数. 可以认为, 多

元 Fick 定律的扩散系数难以作为混合体系的性质参数, 而只体现了某种复杂的函数关系. 另外, 多元 Fick 定律的待定系数较多, 对 n 元混合体系需要 $(n-1)^2$ 个扩散系数.

不可逆过程热力学模型减少了扩散待定系数的数目, 但系数随浓度变化的关系依然复杂. 同时不能避免参照系和溶剂的选择问题.

Maxwell-Stefan 方程采用不同分子的相对扩散速度, 基本避免了扩散参照系和溶剂的选择. M-S 扩散系数的数值相对稳定, 与 Fick 扩散系数的比值通常称为热力学校正因子, 可以通过活度因子计算获取. 同时, Maxwell-Stefan 方程包含了明确的物理意义: 分子扩散过程中受到的扩散推动力与摩擦阻力相等. 该方程由 Maxwell 最早用于二元气体的扩散计算, Stefan 将其用于多组分气体. 后人进一步推广到液体的扩散速率计算, 但采用活度梯度作为扩散推动力, 代替原方程中的浓度梯度.

无论应用哪一种理论模型, 都需要明确扩散系数的数值. 多种手段可以实验测定 Fick 扩散系数^[5], 但主要针对二元体系. 即使两组分, 因液体的扩散系数通常随浓度变化, 实验测定工作量也很大, 多元体系的测定则更为困难. 事实上, 虽然文献发表的三元液体扩散系数实验结果很多, 但涉及的三元体系为数不多, 而更多组分体系扩散系数的实验测定尚难以实现^[6].

鉴于扩散系数实验测定方面的难度, 人们一直很关注相关的理论预测研究. Chapman-Enskog 动力学理论可以预测不同温度下气体的扩散系数, 并可采用经验关系式校正分子极性和压力的影

Table 1 Three descriptions of diffusion in ternary mixtures

| Model | Basic equations | Undetermined coefficients | Serial number of equations |
|--|---|--|----------------------------|
| generalization of Fick's law | $J_1 = -D_{11} \frac{dx_1}{dz} - D_{12} \frac{dx_2}{dz}$ $J_2 = -D_{21} \frac{dx_1}{dz} - D_{22} \frac{dx_2}{dz}$ | Fick diffusivities $D_{11}, D_{12}, D_{21}, D_{22}$ | (1) |
| thermodynamics of irreversible processes | $J_1 = -L_{11} Y_1 - L_{12} Y_2$ $J_2 = -L_{12} Y_1 - L_{22} Y_2$ $Y_1 = \left(1 + \frac{x_1}{x_3} \right) \frac{d\mu_1}{dz} + \left(\frac{x_2}{x_3} \right) \frac{d\mu_2}{dz}$ $Y_2 = \left(\frac{x_1}{x_3} \right) \frac{d\mu_1}{dz} + \left(1 + \frac{x_2}{x_3} \right) \frac{d\mu_2}{dz}$ | Onsager coefficients L_{12}, L_{11}, L_{22} | (2) |
| Maxwell-Stefan equations | $-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = x_2 \frac{u_1 - u_2}{D_{12}} + x_3 \frac{u_1 - u_3}{D_{13}}$ $-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_2}{dz} = x_1 \frac{u_2 - u_1}{D_{12}} + x_3 \frac{u_2 - u_3}{D_{23}}$ | M-S diffusivities D_{12}, D_{13}, D_{23} | (3) |

响^[7]. 而液体, 即使相对稳定的 M-S 扩散系数, 也将随浓度不同有明显变化. 因此, 有价值的理论模型必须正确反映扩散系数与浓度间的关系. 分子动力学模拟和涨落理论已成为目前的研究热点, 但有价值的研究结果基本限于自扩散系数的理论预测. 唯象模型仍为目前常用的计算途径, 具体包括插值方法、自由体积理论及最近出现的 UNDF 模型. 另外, 离子溶液扩散受到双电层效应和电中性的影响^[5], 扩散系数随浓度变化关系更为复杂, 具体情况不在本文讨论范围之内.

2 扩散系数的插值计算

插值计算方法是最早的扩散系数计算手段, 只需要无限稀释浓度下的扩散系数以及合适的混合规则, 就可以插值计算一定浓度下的扩散系数. 由于计算简便, 至今仍为最常用的理论预测手段, 经常用于估算液体的扩散系数.

Einstein 提出用水力摩擦模型估算无限稀释浓度下溶质的扩散系数^[5]. 由于无限稀释浓度下活度因子等于 1, 这时 Fick 和 M-S 扩散系数相等

$$D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = \frac{kT}{6 \eta_j R_i} \quad (4)$$

式 (4) 通常称为 Einstein-Stokes 方程. 由此方程得出扩散系数的误差可达 20%^[7], 并且只适用于溶质分子尺度大于溶剂分子的情况.

后人提出很多关系式, 校正 Einstein-Stokes 方程包含的摩擦阻力项, 可以分为三类^[5].

(1) 修改数值因数: 如溶质分子大小接近溶剂分子时, 可将因数 6 改为 4 或 2

(2) 调整分子尺度因数: 如采用不同方法估

算溶质分子大小, 或引入溶质与溶剂分子大小的比例项.

(3) 修正溶剂黏度.

还有些有用半经验关系式, 一并列于表 2 其中最著名的修正关系式无疑是 Wilke-Chang 方程, 其原始文献荣膺 100 篇引用率最高的 *AIChE J.* 文献序列^[14], 方程为式 (5), 原始文献中数值因数 n 等于 7.4×10^{-8} , 是表征溶剂分子相互作用的因子 (如水取 2.26, 乙醇取 1.5, 非氢键溶剂取 1), V_b 为常压沸点下摩尔体积. 式 (5) 适宜于同类组分混合物, 并需根据组分类别调整因数 n 的数值, 否则误差可能很大. King 关系式 (6) 是针对水溶液扩散系数的关联式, 预测结果略优于 Wilke-Chang 方程, 但包含溶质与溶剂的蒸发焓比例项, 因此不能用于常见的盐类水溶液. Siddiqi 和 Lucas 给出了数百个扩散系数的预测误差比较, 他们的关联式 (7)、式 (8) 有明显优势. Rutten 提出的修正关系式 (12) 引入了溶质与溶剂分子的尺度比例项^[13], 预测结果略优于 Einstein-Stokes 方程, 其中的因数 n 也不需根据组分类别进行调整. 采用不同方法计算溶质、溶剂分子大小, 因数 n 有一定推荐值, 集中在 2~4.

由以上方程可以获取无限稀释浓度下的扩散系数. 进而插值计算一定浓度下的扩散系数时, 需要合适的混合规则. 最常用的是 Darken 关系式^[15]

$$D_{ij} = \frac{D_{ij}}{x_j} = D_{ij}^{i,0} x_j + D_{ij}^{j,0} x_i \quad (13)$$

和 Vignes 关系式^[16]

$$D_{ij} = \frac{D_{ij}}{x_j} = \left(D_{ij}^{i,0} \right) x_j \left(D_{ij}^{j,0} \right) x_i \quad (14)$$

Table 2 Diffusion coefficients at infinite dilution

| Authors | Basic equations | References | Serial number of equations |
|--------------------|--|------------|----------------------------|
| Wilke-Chang | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = n \frac{T \sqrt{M_j}}{V_{b,i}^{0.6}}$ | [8] | (5) |
| King <i>et al.</i> | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 4.4 \times 10^{-8} \frac{1}{V_j/V} \left(\frac{H_j}{H} \right)^{1/2} T$ | [9] | (6) |
| Siddiqi-Lucas | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 2.98 \times 10^{-7} \frac{1}{V_j} V_i^{-1.026} V_i^{-0.5473} T$ | [10] | (7) |
| Siddiqi-Lucas | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 9.89 \times 10^{-8} \frac{1}{V_j} V_i^{-0.907} V_i^{-0.45} V_j^{0.265} T$ | [10] | (8) |
| Hayduk-Minhas | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 6.915 \times 10^{-10} \frac{1}{V_j} R_i^{0.2} R_j^{-0.4} T^{1.7}$ | [11] | (9) |
| Hayduk-Minhas | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 13.3 \times 10^{-8} V_i^{-0.71} \frac{1}{V_j} (10.2 V_i^{-0.791}) T^{0.147}$ | [11] | (10) |
| Hayduk-Laudie | for alkane mixtures $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = 13.26 \times 10^{-5} \frac{1}{V_j} V_i^{-1.14} V_i^{-0.589}$ | [12] | (11) |
| Rutten | $D_{ij}^{i,0} = D_{ij}^{j,0} = \frac{kT}{n \eta_j R_i}$ | [13] | (12) |

Table 3 Interpolation schemes

| Year | Basic equations | References | Serial number of equations |
|------|---|------------|----------------------------|
| 1970 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = 1 \left(D_{ij}^{i0} x_j + D_{ij}^{j0} x_i \right)$ | [18] | (15) |
| 1970 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = 1 \left(D_{ij}^{i0} \right) x \left(D_{ij}^{j0} \right) x_i$ | [18] | (16) |
| 1985 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = \left(\frac{D_{ij}^{i0}}{x_j} \right) x \left(\frac{D_{ij}^{j0}}{x_i} \right) x_i$ | [19] | (17) |
| 1992 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = \frac{x \left(\frac{D_{ij}^{i0}}{x_j} \right) + x \left(\frac{D_{ij}^{j0}}{x_i} \right)}{x_i R_j + x_j R_i}$ | [13] | (18) |
| 1995 | $\ln D_{ij} = x_i \ln \left(x_j \frac{D_{ij}^{i0}}{x_j} \right) + x_j \ln \left(x_i \frac{D_{ij}^{j0}}{x_i} \right)$ | [20] | (19) |
| 2001 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = \frac{\phi_{ij} V}{V_j} D_{ij}^{i0} + \frac{\phi_{ij} V}{V_i} D_{ij}^{j0}$ | [21] | (20) |
| 2005 | $D_{ij} = \frac{D_{ij}^0}{x_j} = \frac{\phi_{ij}}{\phi_{ij} + \phi_{ji}} D_{ij}^{i0} + \frac{\phi_{ij}}{\phi_{ij} + \phi_{ji}} D_{ij}^{j0}$ | [22] | (21) |

式 (13) 和式 (14) 预测的 M-S 扩散系数将随浓度单调变化, 这种单调增减关系并不准确, 即使近理想溶液的实验结果也未必符合, 如大部分水溶液的扩散系数通常出现极值点^[17]。

针对 Darken 和 Vignes 关系式, 有许多修正式, 其中部分列于表 3。早期的修正式是基于流体传递性质的类似规律, 但计算结果并无明显改善。如果扩散系数随浓度的变化关系不同于黏度, 式 (15) ~ 式 (17) 的误差普遍超过原型式 (13)、式 (14); 式 (18) 则需与式 (12) 结合使用, 预测扩散系数随浓度呈线性关系。

Cussler 分析非理想溶液共溶点附近扩散时, 提出扩散是分子簇 (而非单个分子) 的行为^[23], 后据此定义扩散摩擦因子, 并关联扩散系数随浓度的变化规律。这类模型是对 Fick 扩散系数实验结果的直接模拟 [如式 (19)], 不能通过热力学校正因子计算 M-S 扩散系数。受统计力学研究结果影响, 近期的一些研究强调局部浓度组成对混合规则的影响 [如式 (20)、式 (21)], 可以正确预测扩散系数随浓度的变化情况。

3 自由体积理论

自由体积概念是基于经验考虑, 同时具有统计力学背景。著名的 Arrhenius 关系式

$$k_{rate} = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(- \frac{G^\ddagger}{RT} \right) \quad (22)$$

常用于描述化学反应速率, 也用于描述传递特征, 即认为分子在传递过程中经过某种活化态^[24]。与扩散相联的布朗运动需要具备两个条件: 分子具有足够的能量脱离相邻分子的作用力, 同时具备一定

的自由空间供分子跃入。第二个条件就是自由体积理论的出发点。

液体体积包括分子所占据体积和自由体积。自由体积又可分为两部分: 其中分子周围的缝隙对传递过程没有贡献, 较大的自由体积方可提供分子跃迁的“空穴”。液体分子周围出现“空穴”的概率与扩散系数成正比

$$D_{i^*,i} = D_{i^*,i}^0 \exp \left(- \frac{V^*}{V^f} \right) \quad (23)$$

式中 $D_{i^*,i}$ 表示示踪分子 i 在组分 i 内的扩散系数, 即自扩散系数; V^* 为满足分子跃迁的最小摩尔“空穴”体积; V^f 是每摩尔分子享有的自由体积; 常数因子 γ 介于 0.5 ~ 1 之间。

Wesselingh 和 Bolen^[25] 假设 γ 等于 0.7, 并提出立体网格模型计算平衡自扩散系数 (前因子)

$$D_{i^*,i}^0 = \frac{1}{6} \frac{\sqrt{3kT}}{\sqrt{v_i} d_i} \quad (24)$$

v_i^* 表示组分 i 的最大压缩密度。最大压缩密度对应的最小摩尔“空穴”体积用式 (25) 计算

$$\frac{V^*}{V_c} = \left[1 + 1.75 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/3} + 0.75 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^{-1} \quad (25)$$

自由体积则为

$$V^f = V - V^* \quad (26)$$

Liu 等^[26] 建立模型将自由体积与自由能相关联, 并使用压缩因子作为参数求解, 他们采用简单立方型 van der Waals 状态方程计算了压缩因子。Fei 和 Bart^[27] 采用基团贡献法计算自由能, 并用于计算二元体系无限稀释浓度下的扩散系数, 得到很好的结果。

如何通过自扩散系数计算相互扩散系数, 目前

并无普遍适用的混合规则, 这是自由体积理论的缺点. Wesselingh 和 Bolen^[25] 采用几何平均方式计算摩擦因子

$$\mu_{ij} = \sqrt{\mu_i^* \mu_j^*} \quad (27)$$

对一些液体的计算结果基本合理.

4 UN D IF 和 GC-UN D IF 模型

参照 UN QUAC 模型, 最近 Hsu 和 Chen^[28] 建立了扩散系数的 UN D IF 计算模型. 他们按 Arrhenius 关系定义混合物的分子跃迁频率

$$k_{m,n} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{kT}{2M} \right)^{x_i/2} \exp \left(- \frac{N_C}{2kT} \prod_{j=1}^n x_j q_{ij} E_{ji} \right) \quad (28)$$

式中 N_C 为配位数, q_{ij} 为组分 i 的表面积, E_{ji} 为组分 i, j 间势能, x_j 为局部组成参数, 与组分 i, j 的表面积分数有关. 他们还定义了各组分的平衡位距 \bar{r}_i (正比于 UN QUAC 模型的体积参数) 以及混合物距离参数 \bar{r}_{ij} , 并且

$$D_{ij} = \frac{2}{3} k_{\alpha, ij} \bar{r}_{ij}^2 \quad (29)$$

$$k_{\alpha, ij} = x_i \left(\frac{\partial \ln k_{m,n}}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k} + x_j \left(\frac{\partial \ln k_{m,n}}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_k} \quad (30)$$

类似 UN QUAC 模型用于计算活度因子, 扩散系数也被分为不同贡献项

$$\ln D_{ij} = \ln D_{ij}^{ref} + \ln D_{ij}^{ex} + \ln D_{ij}^{res} \quad (31)$$

式 (31) 右边分别为参照项、超额项和剩余项. 参照项扩散系数用 Vignes 规则式 (14) 计算, 后两项共同体现热力学校正因子的作用.

文献提供了大量二元体系扩散系数计算结果^[28], 平均误差 1.6%, 明显小于各种插值方法. 剩余项计算所引入二元交互作用参数需要实验测定, 他们的进一步研究发现, 二元交互作用参数是化学基团特征, 并由此建立 GC-UN D IF 模型^[29], 以通过分子的化学基团构成计算剩余项.

参照项扩散系数的计算, 需要各种温度下无限稀释浓度的扩散系数值. 这成为 UN D IF 模型的主要缺陷, 因为目前还没有方法精确预测无限稀释浓度下的扩散系数, 这些数据需要通过实验测定.

5 扩散系数的分子动力学模拟

扩散系数还可以用非平衡态统计力学方法进行, 通过计入时间分布函数导出扩散系数与碰撞积分的关系式. 只要知道位能函数, 就能计算碰撞积分, 并进而预测扩散性质. 通过分子运动论, 人们早已能够准确预测稀薄的单原子气体扩散性

质^[30], 稠密流体或液体的扩散性质涉及多重的分布函数, 完全从理论上解决还有困难, 必须引入各种不同程度的近似. 目前的分子动力学 (MD) 模拟, 通过两种方法可以估算液体传递特征参数. 第一, 建立了不可逆过程的现代统计力学理论, 从而用平衡 MD 模拟估算非平衡特征参数. 第二种方法称为非平衡分子动力学 (NEMD), 主要通过松弛法数值模型, 将非平衡系统离散为平衡状态^[31].

有两个途径可以计算自扩散系数. 第一种途径基于 Green-Kubo 方程

$$D_{i^*,i} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle u_i(t) u_i(t_0) \rangle dt \quad (32)$$

积分项是组分 i 的速度相关函数. 不同的传递性质参数 (如黏度、扩散系数), 对应各自的相关函数. Einstein 式也用于计算自扩散系数, 出发点是原子的位置踪迹, 而非速度

$$D_{i^*,i} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |r_i(t) - r_i(t_0)|^2 \rangle \quad (33)$$

以上两式都可以准确计算自扩散系数, 所用机时都不长^[32]. 具体选择哪个途径主要从模拟计算的技术方面考虑.

直接用于相互扩散系数的计算时, MD 模拟并非简明可靠的方法. 这时扩散系数是各种分子的集合特征, 需要不断判断相关函数为自相关或交叉相关, 并计算热力学校正因子, 耗费大量机时^[32-33]. 另外, 计算活度因子时难以避免浓度误差, 为最终结果带来不确定性. 当考虑局部浓度涨落时, 统计计算结果更加恶化. Schanik 等^[33] 估算了苯环己胺混合物的多种传递特性, 包括两个扩散系数值, 与实验结果吻合. 但为了计算方便, 他们假定活度因子等于 1, 因而他们的方法不适用于非理想溶液. 基于类似手段, Dean 等^[34] 模拟计算包含 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 三种离子的溶液扩散系数. Zhu 等^[35] 将 MD 模拟用于无限稀释浓度扩散系数的计算, 与传统模型及实验数据比较的平均误差达 17%.

MD 模拟可与经验方法结合使用, 如采用 MD 模拟计算自扩散系数, 再由混合规则计算相互扩散系数^[36]. 这与各种唯象模型类似, 只是一种半经验方法.

6 总结与展望

确切说, MD 模拟是数值实验而非理论模型.

随着计算机技术发展,这种技术可以考虑更多的分子运动及分子间作用力的信息,通过不断完善的统计力学和非平衡热力学理论,对扩散系数的计算精度将逐步提高。

如何从自扩散系数计算相互扩散系数,正确合理的混合规则仍有待确立,这对于自由体积理论以及 MD 模拟的发展至关重要。

插值方法作为最常用的理论计算方法,误差来源有三:无限稀释浓度扩散系数的计算,插值混合规则以及热力学校正因子的计算。合理的插值混合规则必须考虑不同分子间作用力的差异,如此方可正确反映扩散系数随浓度的变化关系。这方面,式(19)~式(21)与 UNDF 模型可谓异曲同工。

通过插值方法计算二元扩散系数,目前可以满足设计精度要求,但多元系扩散系数的计算仍悬而未决。通常将二元混合规则(如 Vignes 关系)直接推广到三元体系,有

$$D_{i,j} = \left(D_{i,j}^{x_i=1} \right)^{x_i} \left(D_{i,j}^{x_j=1} \right)^{x_j} \left(D_{i,j}^{x_k=1} \right)^{x_k} \quad (34)$$

无限稀释组分之间的扩散系数, Kooijman 和 Taylor^[37] 建议

$$D_{i,j}^{x_k=1} = \left[\left(D_{i,k}^{x_k=1} \right) \left(D_{j,k}^{x_k=1} \right) \right]^{1/2} \quad (35)$$

但对于分子差别悬殊的溶液体系,式(35)存在明显的理论缺陷。

作者认为,不能通过简单的叠加来确定液体中分子间作用对扩散过程的影响,三体问题(three-body motion)导致的混沌因素必须予以考虑,无论液体的自由体积抑或分子的相互作用函数均受此影响。而当混合体系分子体积差别很大,如高分子盐体系,从分子的体积分数考虑可能得到更好的计算结果^[38]。一种很有希望的途径是借鉴多元活度因子的计算方法,考虑局部体积浓度的涨落建立混合规则^[6],引入合适的二元系参数以计算多元系扩散系数。

符 号 说 明

- c ——物质的量浓度, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
 D ——Fick 扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D ——Maxwell-Stefan 扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 $D_{i,i}$ ——组分 i 自扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 E_{ij} ——组分 i, j 间势能
 G ——摩尔活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 H ——摩尔蒸发焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 h ——Planck 常数, $6.6261 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$

- k ——Boltzmann 常数, $1.38065 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 k_{nw}, k_a ——速率常数
 L ——不可逆过程热力学系数
 M ——分子量
 N ——摩尔扩散通量
 N_C ——配位数
 R ——理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 R_i ——组分 i 分子半径
 r ——径向坐标
 T ——热力学温度, K
 t ——时间
 u ——分子扩散速率, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
 V ——摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
 V_b ——常压沸点下摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
 V^f ——摩尔自由体积, $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
 x ——摩尔分数
 Y ——不可逆过程热力学推动力
 z ——扩散坐标方向
 ——热力学校正因子
 ——常数因子
 ——运动黏度
 γ_{ij} ——局部组成参数
 ——不能传递系数
 i ——组分 i 分子的平衡位距
 μ ——化学位
 ——摩擦因子
 ϕ ——局部分子体积分数
 ——溶剂分子相互作用的因子

上角标

- ex——超额项
 ref——参照项
 res——剩余项
 *——最大压缩性质参量

下角标

- C——临界状态参数
 i, j ——组分代码

References

- [1] Taylor R, Krishna R, Kooijman H. Real-world modeling of distillation. *Chemical Engineering Progress*, 2003, 99 (7): 30
 [2] Liu Chunjiang (刘春江), Yuan Xigang (袁希钢), Yu Guocong (余国琮). Mass transfer calculations//Li Jinghai (李静海), Hu Ying (胡英), Yuan Quan (袁权), et al Prospects of Chemical Engineering in 21th Century. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 253
 [3] Shen Fu (沈复), Xu Xiaomin (徐孝民). Multicomponent mass transfer and its applications (). *Chemical Engineering*

- (化学工程), 1987 (3): 1
- [4] Taylor R, Krishna R. Multicomponent Mass Transfer. New York: Wiley, 1993: 1
- [5] Cussler E L. Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1997: 98, 215
- [6] Shapiro A A. Evaluation of diffusion coefficients in multicomponent mixtures by means of the fluctuation theory. *Physica A*, 2003, 320: 211
- [7] Reid R C, Sherwood T K, Prausnitz M. Properties of Gases and Liquids. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1977: 210
- [8] Wilke C R, Chang P C. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions *AIChE J.*, 1955, 1: 264
- [9] King C J, Hsueh L, Mao K W. Liquid phase diffusion of non-electrolytes at high dilutions *J. Chem. Eng. Data*, 1965, 10: 348
- [10] Siddiqi M A, Lucas K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. *Can. J. Chem. Eng.*, 1986, 64: 839
- [11] Hayduk W, Minhas B S. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *Can. J. Chem. Eng.*, 1982, 60: 295; Correction 1983, 61: 132
- [12] Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions *AIChE J.*, 1974, 20: 611
- [13] Rutten W M. Diffusion in liquids [D]. Delft: Delft University, 1992
- [14] AIChE Journal. The 100 most cited articles in AIChE Journal history. *AIChE J.*, 2004, 50: 4
- [15] Darken L S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 1948, 175: 184
- [16] Vignes A. Diffusion in binary solution *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1966, 5: 189
- [17] Wesselingh J A, Krishna R. Mass Transfer in Multicomponent Mixtures. Delft: Delft Academy Press, 2000: 168
- [18] Leffler J, Cullinan H T J. Variation of liquid diffusion coefficients with composition *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1970, 9: 84
- [19] Dullien F A L, Asfour A F. Concentration dependence of mutual diffusion coefficients in regular binary solutions: a new predictive equation. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1985, 24: 1
- [20] He C. Prediction of the concentration dependence of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34: 2148
- [21] Li J, Liu H, Hu Y. A mutual-diffusion-coefficient model based on local composition. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 187/188: 193
- [22] Yan Jianmin (阎建民), Luo Xianjin (罗先金), Krishna R. Theoretical calculation of diffusivity in multicomponent solutions // The 2nd Chinese National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005: A08
- [23] Cussler E L. Cluster diffusion in liquids. *AIChE J.*, 1980, 26: 43
- [24] Cohen M H, Turnbull D. Molecular transport in liquids and gases. *J. Chem. Phys.*, 1959, 31: 1164
- [25] Wesselingh J A, Bolen A M. Multicomponent diffusivities from the free volume theory. *Trans. IChE.*, 1997, 75: 590
- [26] Liu H, Silva C M, Macedo E A. Generalized free volume theory for transport properties and new trends about the relationship between free volume and equations of state. *Fluid Phase Equil.*, 2002, 202: 89
- [27] Fei W, Bart H J. Prediction of diffusivities in liquid *Chem. Eng. Technol.*, 1998, 21: 659
- [28] Hsu Y D, Chen Y P. Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures. *Fluid Phase Equil.*, 1998, 152: 149
- [29] Hsu Y D, Chen Y P. A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures. *Fluid Phase Equil.*, 2000, 173: 1
- [30] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. Transport Phenomena 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2002: 513
- [31] Dean R W, John N. Molecular dynamics simulations of multicomponent diffusion (): Nonequilibrium. *Method. J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 18362
- [32] Hoheisel C. Transport properties of molecular liquids. *Phys. Rep.*, 1994, 245: 111
- [33] Schanik H M, Luo H, Hoheisel C. Molecular dynamics calculation of the transport coefficients of liquid benzene + cyclohexane mixtures using six-center Lennard-Jones potentials *J. Chem. Phys.*, 1993, 99: 9912
- [34] Dean R W, John N. Molecular dynamics simulations of multicomponent diffusion (): Equilibrium method. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 18353
- [35] Zhu Y, Li X, Zhou J, Wang Y, Shi J. Prediction of diffusion coefficients for gas, liquid and supercritical fluid: application to pure real fluids and infinite dilute binary solutions based on the simulation of Lennard-Jones fluid *Fluid Phase Equil.*, 2002, 194: 1141
- [36] Zhou Y, Miller G H. Mutual diffusion in binary Ar-Kr mixtures and empirical diffusion model. *Phys. Rev. E*, 1996, 53: 1587
- [37] Kooijman H A, Taylor R. Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30: 1217
- [38] Francesco F, Prausnitz J M, Clayton J R. Multicomponent diffusion in highly asymmetric systems, an extended Maxwell-Stefan model for starkly different-sized, segment-accessible chain molecules *Macromolecules*, 2005, 38: 1364