

混合气体在典型多孔介质内扩散过程的数值模拟

谷伟, 张虎, 李增耀, 陶文铨

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为研究孔径大小对扩散过程的影响及组分之间在扩散过程中的相互作用, 采用 Maxwell-Stefan 模型对混合气体在典型多孔介质内的扩散过程进行了数值模拟. 首先引用前人的实验结果验证了该模型及数值方法的可靠性. 在此基础上, 采用该模型研究了孔径大小对 CH_4/Ar 二元混合气体在多孔介质内扩散过程的影响, 以及 $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ 三元混合气体在多孔介质内扩散过程中各组分之间的相互作用. 研究表明: 当孔半径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 时, CH_4/Ar 的扩散过程随孔半径的增大而加快, 当孔半径大于 $0.5\ \mu\text{m}$ 时, CH_4/Ar 的扩散过程不受孔半径的影响; 当不同组分之间的相互拖带作用大于自身的浓度梯度作用时, 可能产生逆向扩散、局部压力回升现象; 小分子较大分子扩散得快; Maxwell-Stefan 模型能够有效地模拟多元混合气体的扩散过程.

关键词: 多孔介质; 孔径大小; Maxwell-Stefan 模型; 拖带作用; 逆向扩散

中图分类号: O121.8; G558 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)03-0107-06

Simulation on Diffusion Processes of Multicomponent Gas Mixture in Typical Porous Media

GU Wei, ZHANG Hu, LI Zengyao, TAO Wenquan

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

Abstract: The diffusion processes of gas mixture in typical porous media were simulated by the Maxwell-Stefan model to study the effect of pore radius on the diffusion process and the interaction between each species of multicomponent during diffusion in porous media. The model and the numerical method adopted here were verified by the experimental data in literature. Then the effect of pore radius was examined on the diffusion process of CH_4/Ar mixture and the interaction between $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ during diffusion in porous media. The results show that the diffusion of CH_4/Ar will rise with an increase in the pore radius when it is smaller than $0.5\ \mu\text{m}$ while the diffusion process is independent on the pore radius when it is larger than $0.5\ \mu\text{m}$. Moreover, the adverse diffusion may occur when the dragging effect is stronger than the concentration gradient effect. In addition, species with small molecules diffuse faster than those with big molecules. These results imply that the Maxwell-Stefan model can describe the diffusion process of multicomponent gas mixture efficiently.

Keywords: porous medium; pore radius; Maxwell-Stefan model; dragging role; uphill diffusion

合理地描述多元混合气体在孔道内的扩散过程, 对于模拟和设计混合气体在多孔介质内的吸附扩散过程具有重要的意义. 在传统的化学工程中,

Fick 定律被广泛用来描述扩散过程, 该定律认为扩散通量与浓度梯度存在线性关系. 1962 年, Duncan 等^[1]通过 H_2 、 N_2 、 CO_2 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 N_2 逆着浓度梯度扩散的现象,因此 Fick 定律并不是所有情况下都成立,仅能应用在下述情形^[2]:①二元组分的扩散;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大小和性质相近;④无外力场(电场、离心力等)作用.工程实际中绝大部分物系都是多元物系,由于各组分间的交互作用,使得多元传质的特性完全不同于二元传质^[2],某些组分可能会产生渗透传质、传质障碍、逆向传质等交互现象^[3-5].对于这些现象,传统的 Fick 定律都无法解释,因此需要提出一种更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 等^[6]基于 Maxwell(1866 年)和 Stefan(1871 年)理论,发展了用于定量分析多组分系统中各组分扩散过程的 Maxwell-Stefan 模型,该模型考虑了热力学的非理想性和外力场的影响,可定量表达各种作用如温度梯度、电势差、化学势梯度对物质扩散的影响,被广泛用于描述单组分或复杂多组分系统的传质过程.本文以多孔介质为背景,基于 Maxwell-Stefan 模型对多元混合气体在孔道内的扩散过程进行模拟,研究了不同组分之间在扩散过程中的交互作用.

1 Maxwell-Stefan 模型

1.1 传输形式

气体在孔道内的传输形式可分为以下 4 类^[7].

(1)努森扩散:这种扩散是由气体分子与孔壁碰撞引起的.

(2)主体扩散:混合气体在扩散过程中不同种类分子之间将通过碰撞产生动量交换,从而引起主体扩散.

(3)表面扩散:对于被吸附在孔壁表面的分子,不同种类分子与孔壁表面的相互作用程度不同,从而导致不同种类分子在孔壁表面具有不同的迁移特性,因此这种扩散如努森扩散一样可以分离不同种类的分子.

(4)黏性流:这种扩散以总压力梯度为推动力,所有组分以同一速度在孔道中扩散.

本文不考虑表面扩散的作用.

1.2 扩散通量

对于不考虑吸附的 n 元组分系统的扩散问题,Maxwell-Stefan 模型由努森扩散、主体扩散和黏性流所引起的总扩散通量表示为^[7-8]

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

式中: $\mathbf{N}=[N_1, N_2, \dots, N_n]$ 为扩散通量; $\mathbf{P}=[P_1, P_2, \dots, P_n]$ 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^[9-10]提出的半经验公式得出.

组分 i 的动力黏度计算可采用 Chung 公式^[11]

$$\eta = 4.0785 \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \times 10^{-6} \quad (2)$$

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.

矩阵 $\mathbf{B}$ 和 $\mathbf{A}$ 为二元扩散系数、努森扩散系数和摩尔分数 x 的函数

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

二元扩散系数 $D_{i,j}$ 为总压力和温度的函数^[11]

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

式中: $M_{i,j}=2[(1/M_i)+(1/M_j)]^{-1}$; $\sum_v$ 为组分中各原子扩散容积之和.

如果知道参考状态 P_0 、 T_0 下的二元扩散系数 $D_{i,j}^0$,则任意状态下的扩散系数可由下式得出

$$D_{i,j} = D_{i,j}^0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75} \quad (5)$$

努森扩散系数可由下式得出

$$D_{i,Kn} = \frac{2r}{3} \left(\frac{rRT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (6)$$

式(6)假定扩散孔的截面为圆形,对于非圆柱孔的努森扩散系数计算表达式参见文献[6].

1.3 质量守恒方程

通过质量守恒方程,可以建立各组分的压力随时间和位置的变化

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathbf{P}}{RT} \right) = -\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial z} \quad (7)$$

通过解方程(7)可得出各组分的压力在不同时间下沿扩散距离的分布.对于 n 元混合气体,式(7)为 n

个非线性耦合偏微分方程,只能采用数值方法进行求解,本文采用 FVM 数值方法^[12].

2 模型及数值方法的验证

为验证该模型及数值方法的准确性,本文对 Duncan 等^[1]在 1962 年所做的实验进行了模拟. 如图 1 所示,左右两边容器的容积分别为 $7.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 和 $7.86 \times 10^{-5} \text{ m}^3$,连通管的长度和直径分别为 86 mm 和 2.08 mm. 两容器内总压力均为 101.3 kPa,实验温度为 35 ℃,容器内的工质为 $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 三元混合气体.

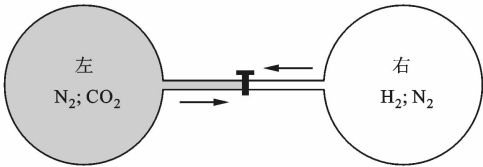


图 1 文献[1]实验示意图

35 ℃、101.3 kPa 下的二元扩散系数为

$$D_{\text{H}_2-\text{N}_2} = 8.33 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{H}_2-\text{CO}_2} = 6.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{N}_2-\text{CO}_2} = 1.68 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

初始时刻两边容器内各组分的摩尔分数见表 1.

表 1 左右容器各组分初始浓度设置

容器位置	$x(\text{H}_2)$	$x(\text{N}_2)$	$x(\text{CO}_2)$
左边	0.000 00	0.500 86	0.499 14
右边	0.501 21	0.498 79	0.000 00

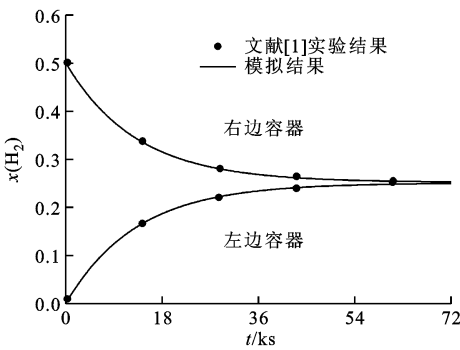
采用 FVM 对方程(7)进行离散,连通管沿扩散方向被划分为 50 个节点. 由于式(7)为 3 个非线性耦合偏微分方程组,即使采用全隐格式,如果时间步长取得过大,计算结果仍会发散,因此采用亚松弛技术以避免计算结果发散. 图 2 是时间步长为 0.01 s、松弛因子为 0.1 时模拟结果与实验结果的对比,可以看出,该模型及数值方法能够获得可靠的模拟结果.

3 多孔介质模型

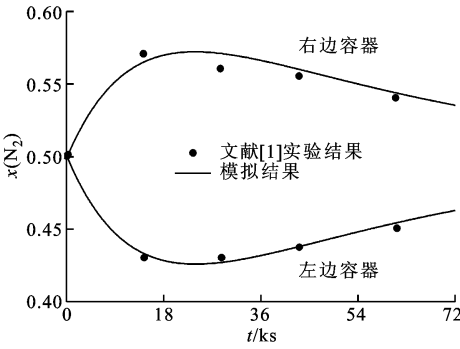
基于 Maxwell-Stefan 模型及上述数值方法,本文对三元混合气体在如图 3 所示的多孔介质内的扩散过程进行了模拟. 用迂曲度 τ 对多孔介质内的 $D_{i,j}$ 和 $D_{i,\text{Kn}}$ 进行修正,即

$$D_{i,j}^p = D_{i,j}/\tau; \quad D_{i,\text{Kn}}^p = D_{i,\text{Kn}}/\tau \quad (8)$$

根据活性炭的特性,设定迂曲度为 4.7,孔半径为 0.8 μm,孔隙率为 0.31^[13].



(a) H_2 的摩尔分数随时间的变化



(b) N_2 的摩尔分数随时间的变化

图 2 模拟结果与文献[1]的实验结果对比

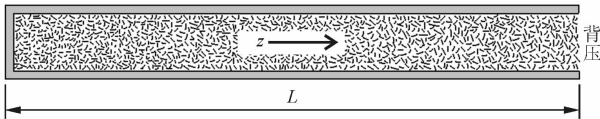


图 3 多孔介质示意图

边界条件为

$$z = 0, \frac{\partial P}{\partial z} = 0; \quad z = L, P = P_b \quad (9)$$

初始条件为

$$0 \leq z < L, P = P_i \quad (10)$$

解方程组(7)可得到各组分的压力随时间和沿扩散位置的变化,从而得到多孔介质内部各组分的平均压力随时间的变化

$$P_{i,m}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L P_i(t,z) dz \quad (11)$$

4 模拟结果及分析

4.1 孔半径对扩散过程的影响

以 CH_4/Ar 二元混合气体为例,通过改变多孔介质的孔半径来研究孔径大小对扩散过程的影响. 表 2 列出了组分之间的二元扩散系数,表 3 列出了各组分的摩尔质量及动力黏度. 将充满 CH_4 的如图 3 所示的多孔介质放入 H_2 环境中,观察不同孔半径下的扩散过程. 本文取 $L = 20 \text{ cm}$, $T = 300 \text{ K}$.

表 2 300 K、0.1 MPa 下的二元扩散系数
cm² · s⁻¹

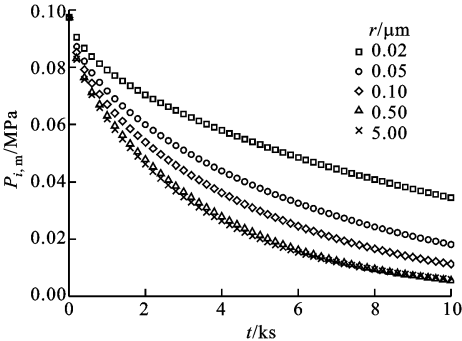
参数	CH ₄ /H ₂	H ₂ /Ar	CH ₄ /Ar
D _{i,j}	0.728 6	0.805 3	0.212 5

表 3 各组分的摩尔质量和 300 K 下的动力黏度

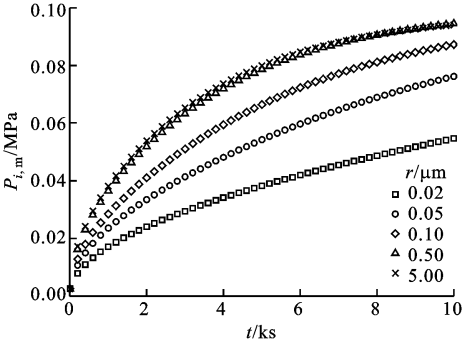
参数	CH ₄	H ₂	Ar
摩尔质量/g · mol ⁻¹	16.043	44.010	39.948
动力黏度/kg · m ⁻¹ · s ⁻¹	1.09 × 10 ⁻⁵	0.9 × 10 ⁻⁵	2.22 × 10 ⁻⁵

CH₄ 和 Ar 的初始压力分别为 0.1 MPa 和 0 Pa,背压分别为 0 Pa 和 0.1 MPa.

图 4 为 CH₄/Ar 二元混合气体在不同孔半径的多孔介质内扩散过程的模拟结果. 由图 4 可以看出: 当孔半径小于 0.5 μm 时,CH₄/Ar 的扩散过程随孔半径的增大而加快;当孔半径大于 0.5 μm 时,CH₄/Ar 的扩散过程不受孔半径的影响. 这是因为随着孔径的减小,气体分子的主导扩散形式逐渐由主体扩散向努森扩散转变. CH₄/Ar 混合气体的分子有效直径为 0.365 nm,其平均分子自由程可由下式得出



(a)CH₄ 的扩散过程



(b)Ar 的扩散过程

图 4 孔半径对扩散过程影响的模拟结果

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{2^{1/2} \pi d^2 P} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{2^{1/2} \pi \times (3.65 \times 10^{-10})^2 \times 1.013 \times 10^5} = 0.063 \text{ }\mu\text{m}$$

(12)

当孔半径大于 0.5 μm 时,CH₄/Ar 的扩散形式以主体扩散为主,当孔半径小于 0.5 μm 时,随着孔半径的减小,扩散形式逐渐向努森扩散转变,直到孔半径小于 0.03 μm,CH₄/Ar 开始完全进行努森扩散. 由式(4)、(6)可知,二元扩散系数与孔半径无关,而努森扩散系数与孔半径的 3/2 次方成正比,因此当孔半径小于 0.5 μm 时,CH₄/Ar 的扩散过程随孔半径的减小而减缓,当孔半径大于 0.5 μm 时,CH₄/Ar 的扩散过程与孔半径无关.

4.2 三元组分系统的扩散

以 CH₄/Ar/H₂ 三元混合气体为例,通过设置不同的初始和边界条件来研究三元混合气体在图 3 所示的多孔介质内扩散时的相互作用. 计算所需的二元扩散系数可从表 2 中查得. 本文取 L=20 cm,r=0.8 μm, T=300 K.

各工况的初始及边界条件如下.

工况 1:CH₄、Ar 和 H₂ 的初始压力分别为 0.5 MPa、0.5 MPa 和 0 Pa,背压分别为 0 Pa、0.5 MPa 和 0.5 MPa.

工况 2:CH₄、Ar 和 H₂ 的初始压力分别为 0 Pa、0.5 MPa 和 0.5 MPa,背压分别为 0.5 MPa、0.5 MPa 和 0 Pa.

图 5 为上述两种工况下的模拟结果. 对于工况 1,前 2 ks 内 Ar 在多孔介质内的平均压力要小于背压,随着 Ar 不断地由内部向外部扩散,即逆着浓度梯度方向扩散,这种现象至 2 ks 左右即 Ar 在内部的平均压力达到最低值时消失. 这是因为 CH₄ 相对于 H₂ 为大分子,CH₄/Ar 之间的相互作用要强于 H₂/Ar 之间,所以 CH₄ 在由多孔介质内部向外部扩散的过程中会拖带一部分 Ar 到外部,直到内部 CH₄ 的浓度降低到一定程度,其对 Ar 的拖带作用小于 Ar 内外浓度梯度的推动作用,随后 Ar 在自身浓度差的推动下开始向内部扩散. 为进一步说明这种分子之间的相互拖带作用,我们在模拟时相互调换了 CH₄ 和 H₂ 的初始压力和背压(即工况 2). 从模拟结果可以看出,Ar 正如预期的那样出现了逆向扩散现象,即 Ar 在前 2 ks 内逆着浓度梯度向多孔介质外部扩散.

为了进一步了解扩散过程中组分之间的相互作用,图 6 列出了工况 1 各组分在不同时刻的压力和摩尔通量的分布情况. CH₄ 和 H₂ 的压力分布与预期的一样,而 Ar 的压力分布(图 6c)形式比较特别,这是由 CH₄ 及 H₂ 在扩散过程中对 Ar 共同作用的结果. 前 500 s 时 Ar 在靠近多孔介质入口处的压力

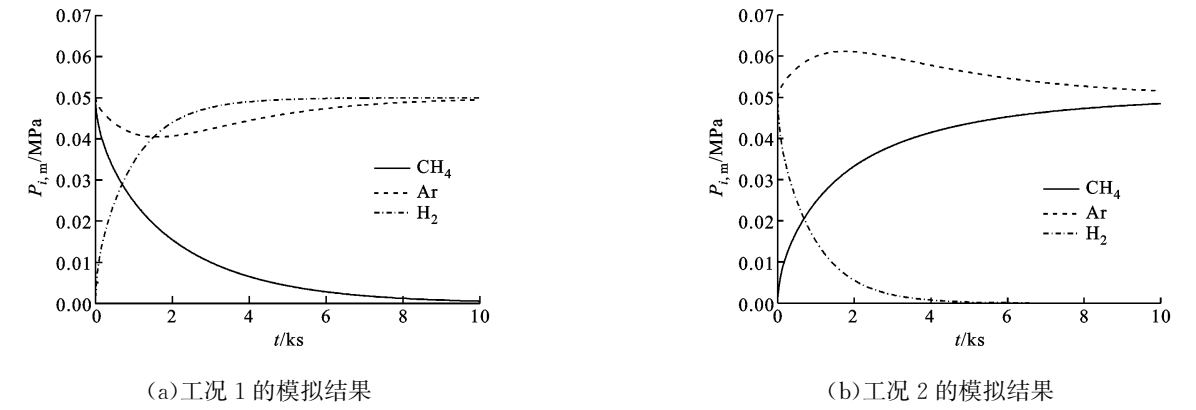


图 5 三元混合气体在多孔介质内扩散过程的模拟结果

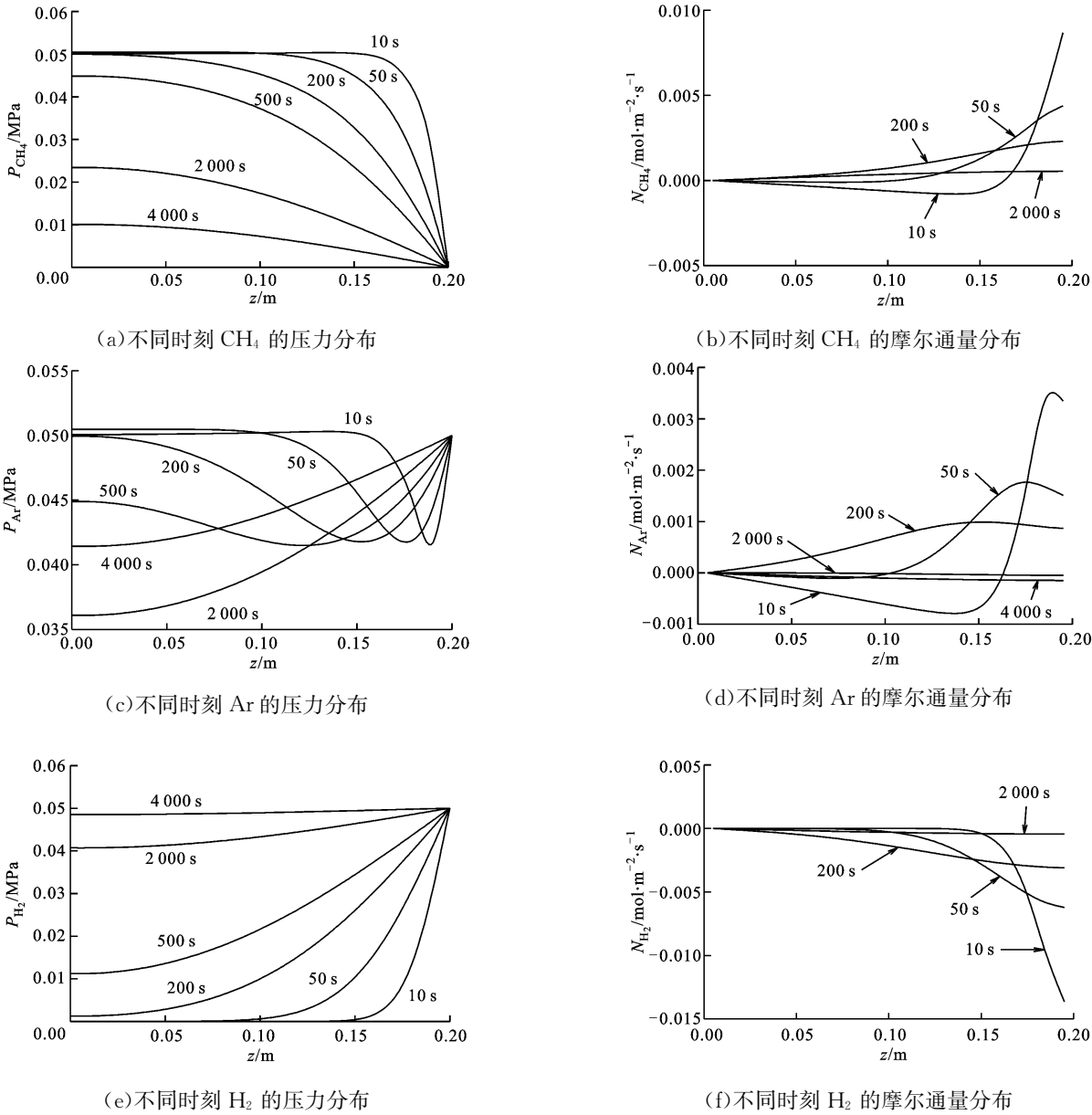


图 6 工况 1 各组分在不同时刻的压力和摩尔通量分布

明显低于两侧,这是由于入口区域的 CH_4 首先受到边界条件的影响而向外部扩散,并将该区域的部分 Ar 带到外部(500 s 以前,Ar 入口处的摩尔通量大于 0),从而引起该处 Ar 局部压力下降,而在 10、50 s 时,Ar 的压力在靠近内部处出现了微升,这是由于小分子 H_2 相对 CH_4 扩散较快,率先进入孔内拖带未受 CH_4 拖带区域的 Ar 向孔内扩散(10、50 s 时,Ar 在对应区域的局部摩尔通量小于 0),从而引起内部 Ar 的压力局部升高.当整个区域的 CH_4 开始向外部扩散时,Ar 在整个区域的压力将会不断下降,直到达到最低值,此时 Ar 在各处的摩尔通量均为 0(对应图 6d 中 2 000 s 的曲线),之后 Ar 将由外部向内部扩散,从而引起内部 Ar 的压力回升.

5 结 论

本文首先引用 Duncan 和 Toor 的实验验证了 Maxwell-Stefan 模型及数值方法的可靠行,在此基础上,采用该模型研究了孔径大小对 CH_4/Ar 二元混合气体在多孔介质内扩散过程的影响,以及 $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ 三元混合气体在多孔介质内扩散过程中各组分之间的相互作用,主要得出以下结论.

(1)当孔半径小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 时, CH_4/Ar 的扩散过程随孔半径的增大而加快;当孔半径大于 $0.5\ \mu\text{m}$ 时, CH_4/Ar 的扩散过程不受孔半径的影响,主要受多孔材料本身的迂曲度和孔隙率的影响.

(2)当不同组分之间的相互拖带作用大于自身的浓度梯度作用时,可能产生逆向扩散、局部压力回升现象.

(3)小分子较大分子扩散得快.

(4)Maxwell-Stefan 模型能够有效地模拟多元混合气体的扩散过程.

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] TAYLOR R, KRISHNA R. Multicomponent mass transfer [M]. New York, USA: Wiley, 1993.
- [3] CARTY R, SCHRODT T. Concentration profiles in ternary gaseous diffusion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1975, 14(3): 276-278.

- [4] DUNCAN J B, TOOR H L. An experimental study of three component gas diffusion [J]. *AIChE Journal*, 1962, 8(1): 38-41.
- [5] KRISHNA R, STANDART G. Mass and energy transfer in multicomponent systems [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1979, 3(4): 201-275.
- [6] KRISHNA R, WESSELINGH J A. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(6): 861-911.
- [7] DO D D. Adsorption analysis-equilibria and kinetics [M]. London, UK: Imperial College Press, 1998.
- [8] KRISHNA R. A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes [J]. *Gas Separation & Purification*, 1993, 7(2): 91-104.
- [9] DO H D, DO D D. Maxwell-Stefan analysis of multi-component transient diffusion in a capillary and adsorption of hydrocarbons in activated carbon particle [J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(6): 1239-1252.
- [10] BIRD R B, STEWART W E, LIGHTFOOT E N. Transport phenomena [M]. 2nd ed. New York, USA: Wiley, 2002.
- [11] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. The properties of gases and liquids [M]. New York, USA: McGraw-Hill, 2001.
- [12] 陶文铨. 数值传热学 [M]. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
- [13] DO D. Dynamics of adsorption in heterogeneous solids [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 104: 777-835.

[本刊相关文献链接]

- 微米级通道内油水两相流阻力特性研究. 2011, 45(11): 11-15.
- 温度对质子交换膜扩散性能影响的分子动力学模拟. 2011, 45(7): 1-4.
- 高压高浓度 CO_2 烟气辐射换热特性分析与计算. 2011, 45(5): 17-22.
- 高压气体在膜式螺旋管环形通道中的对流换热特性. 2010, 44(11): 17-21.
- 室温磁制冷活性蓄冷器多孔介质模型及其数值模拟. 2009, 43(3): 31-35.

(编辑 荆树蓉)