

ANDRZEJ BURGHARDT

TEORIA DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ  
W OŚRODKACH PŁYNNYCH  
CZĘŚĆ II. ZASTOSOWANIE KONSTITUTYWNYCH RÓWNAŃ  
DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Konstitutywne równania dyfuzji wieloskładnikowej wyprowadzone w części pierwszej opracowania [1] w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji mogą być stosowane do dowolnych mieszanin izotropowych, takich jak gazy pod niskim i wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma. Dlatego w tej części (drugiej) opracowania przedstawiono przykłady zastosowań zależności teoretycznych wyprowadzonych w części pierwszej do izotropowych układów płynnych wymienionych powyżej.

*Słowa kluczowe:* mechaniczna teoria dyfuzji, równania konstitutywne, siły napędowe dyfuzji

The constitutive equations of multicomponent diffusion derived in the first part of the study [1] basing of the mechanical theory of diffusion are applicable to any isotropic fluid mixture like gases under low and high pressure, liquids, electrolyte and polymeric solutions as well as plasma. Therefore in this (second) part of the study examples of application of the theoretical expressions derived in the first part are presented with respect to the fluid systems mentioned above.

*Keywords:* mechanical theory of diffusion, constitutive equations, driving forces of diffusion

## 1. WPROWADZENIE

W pierwszej części opracowania pt. „Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych” [1] przedstawiono analizę i porównanie metod wyprowadzania konstitutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej wykorzystujących podstawy i postulaty jednej z następujących teorii: kinetycznej teorii gazów (mechaniki statystycznej), termodynamiki procesów nieodwracalnych (termodynamiki nierównowagowej) i teorii mieszanin zwanej również mechaniczną teorią dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych. Ponieważ ostatnia z teorii

bazująca na zasadzie zachowania pędu składnika dyfundującego charakteryzuje się jasno sprecyzowanymi podstawami i założeniami jak i przejrzystą metodyką rozwiązywania problemów z zakresu dyfuzji, przedstawiono kompletne i szczegółowe wyprowadzenie konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej przy wykorzystaniu tej teorii.

Podstawę rozważań w tej teorii stanowi zasada zachowania pędu składnika dyfundującego o prędkości translacji będącej uśrednioną wartością funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie przepływającej ze średnią masową prędkością, jak i wynikająca z niego uogólniona siła napędowa definiująca dyfuzję stężeniową i dyfuzję termiczną, jak również oddziaływanie różnych sił masowych na składniki (dyfuzja wymuszona) oraz sprzężenie między strumieniem dyfuzji a tensorem naprężeń ścinających. W wyniku połączenia zależności określających wewnętrzną siłę oddziałującą na składnik  $i$  przez wszystkie inne składniki mieszaniny z uogólnioną siłą napędową dyfuzji uzyskuje się w prosty sposób uogólnione równanie dyfuzji w sformułowaniu Maxwella-Stefana oraz Ficka-Onsagera wzajemnie przekształcalnych przy wykorzystaniu metod algebry liniowej.

Wyprowadzona alternatywna postać uogólnionej siły napędowej dyfuzji pozwala na wyciągnięcie ciekawych wniosków charakteryzujących proces dyfuzji wieloskładnikowej. Wynika z niej, iż dyfuzja ciśnieniowa może zachodzić jedynie w układach, w których masowe, parcjalne objętości właściwe składników są różne. Podobnie wskazuje wyraźnie, iż dyfuzja wymuszona możliwa jest jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe oddziałujące na składniki są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

W zależności od badanego systemu i jego właściwości fizycznych stosowane są różne wartości uśrednionych prędkości mieszaniny (masowa, objętościowa czy molowa).

Wyprowadzona uogólniona zależność między centrowaną prędkością mieszaniny a parametrem zależnym od właściwości fizycznych układu pozwoliła na jednoznaczne zdefiniowanie uogólnionych prędkości i strumieni dyfuzyjnych wprowadzonych do równania Maxwella-Stefana.

Uzyskane w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji wieloskładnikowej równania dyfuzji mogą być stosowane do dowolnej, izotropowej mieszaniny płynnej, jak gazy pod wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma.

Dlatego w niniejszej części opracowania przedstawiono przykłady zastosowań zależności teoretycznych wprowadzonych w części pierwszej w układach wymienionych wyżej.

## 2. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ RÓWNAŃ DYFUZJI

### 2.1. SIŁY MASOWE

Zazwyczaj uwzględniane siły masowe w bilansach pędu to grawitacja, siła odśrodkowa i siła wywierana przez pole elektryczne  $\mathbf{E}$  na naładowaną elektrycznie cząstkę o ładunku  $z_i$  [2]. Oprócz wspomnianych wyżej mechanizmów transportu masy, zazwyczaj rozpatrywanych w termodynamice nierównowagowej, istnieją jeszcze inne siły masowe, które okazały się znaczące w specjalnych przypadkach. Bird i wsp. [2] omawia przykład siły masowej działającej na naładowaną cząstkę poruszającą się w polu elektrycznym lub magnetycznym, włączając siły elektrycznej i magnetycznej indukcji wynikające z relacji Lorentza. Uwzględnienie tych sił prowadzi do następującej sumy sił masowych:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{f}_{i\alpha} = \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + \frac{z_i}{M_i} F \left[ \mathbf{E} + (\mathbf{v}_{is} \times \mathbf{B}) \right] + \frac{1}{M_i} \left\{ \chi_i^{\text{el}} (\mathbf{E} \cdot \nabla \mathbf{E}) + \chi_i^{\text{mag}} (\mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{B}) \right\} \quad (2.1)$$

gdzie  $\mathbf{B}$  jest indukcją magnetyczną, a  $\chi_i^{\text{el}}$  i  $\chi_i^{\text{mag}}$  są elektryczną i magnetyczną podatnością składnika. Podatność to stosunek natężenia pola elektrycznego i magnetycznego do siły wywieranej na cząsteczkę przez te pola,  $F$ - stała Faradaya. Siły tego rodzaju odgrywają ważną rolę np. w spektrometrii, dynamice plazmy [4, 5] dielektroforezie czy magnetoforezie, metodach eksperymentalnych stosowanych w biologii, nauce o materiałach łącznie z nanotechnologią.

Większość tych sił ma charakter nieliniowy, a zatem nie są ściśle zgodne z formalizmem termodynamiki procesów nieodwracalnych [6]. Problem ten nie występuje w mechanicznej teorii dyfuzji, gdzie włączanie różnego rodzaju fizycznie zdefiniowanych sił jest teoretycznie uzasadnione; chociaż przekształcenie tych zależności do struktury GFO nie jest dla wszystkich przypadków możliwe.

Nie wszystkie z tych sił generują w sposób bezpośredni dyfuzję wymuszoną (Patrz Równ. (2.71) [1]), niemniej wpływając na przepływ mieszaniny powodują powstanie gradientu ciśnienia i dywergencję tensora naprężeń, które tworzą siły napędowe dyfuzji. Jak bowiem wynika z równania (2.71) [1]), grawitacja  $\mathbf{g}$  i siła odśrodkowa  $(\omega^2 \mathbf{r})$  nie wpływają bezpośrednio na dyfuzję, ponieważ siły te są identyczne dla wszystkich składników i w zależnościach równania (2.71) [1]) ulegają zerowaniu jako siły napędowe.

Reasumując, wszystkie fizycznie uzasadnione siły masowe mogą być wprowadzone do struktury mechanicznego continuum dyfuzji wieloskładnikowej.

### 2.2. RÓWNOWAGA MECHANICZNA

Wyprowadzone wyrażenia definiujące siłę napędową  $\mathbf{d}_i$  są bardzo ogólne i nie wszystkie ich człony są zawsze istotne. W rzeczywistości prowadzi to do

uzasadnionych uproszczeń w wielu praktycznych sytuacjach. Na przykład w mechanicznym stanie stacjonarnym, gdy substancja nie doznaje przyspieszenia ( $\mathbf{a}_i = 0$ , Równ. 2.18 [1]). Wówczas, przy dodatkowym założeniu  $\varepsilon_i = 0$  równanie (2.73 [1]) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left( \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ = & -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{CRT} \left[ (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left( \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

Analiza rzędu wielkości członów w wyrażeniu definiującym dyfuzję (Równ. 2.18 [1]) przeprowadzona przez Whitakera [7] i Bearmana [8] wykazuje, że wpływ przyspieszenia składnika  $\mathbf{a}_i$  jest prawie zawsze zanedbywalnie mały tak dla gazów jak i cieczy, za wyjątkiem przypadków szybko oscylujących pól elektrycznych [9].

Ponadto, ponieważ w przypadku równowagi mechanicznej  $\rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = 0$ , również

dotychczasowe człony w równaniu (2.2) mogą być pominięte w wyniku zastosowania równania bilansu pędu mieszaniny (2.25 [1]), dając w rezultacie:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left( \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ = & -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{CRT} \left( \Phi_i \nabla P - \nabla \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Równanie to mogło być również bezpośrednio otrzymane z relacji (2.72 [1]). Z drugiej strony te dodatkowe człony mogą być również zachowane, co jest zwykle praktykowane, ponieważ przy powyższych założeniach sumują się do zera; wynika to z równania bilansu pędu mieszaniny (Równ. 2.25 [1]) dla tych warunków:

$$\nabla P = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t + \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^n \mathbf{f}_{j\alpha} \quad (2.4)$$

Jeśli dodatkowo do założenia zerowej wartości przyspieszenia znikają gradienty prędkości, a więc również tensor naprężeń [8, 9] dla przypadku mechanicznej równowagi, (jak np. w wirówce, gdzie mieszanina płynu podlega rotacji ciała sztywnego), wówczas z równania (2.2) wynika zależność:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left( \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left[ (\Phi_i - \omega_i) \nabla P - \sum_{\alpha} \left( \rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Jest to najczęściej przedstawiana postać równania definiującego dyfuzję wieloskładnikową wynikającego z Termodynamiki Procesów Nieodwracalnych [2, 10]. Dla tych warunków oczywiście bilans pędu w stanie równowagi jest

$$\nabla P = \sum_{\alpha} \sum_j \rho_j f_{j\alpha} \quad (2.6)$$

### 2.3. GAZY I PLAZMA

Stosując dla mieszaniny gazowej równanie (2.70 [1]), określające siłę napędową dyfuzji, przy wykorzystaniu wzorów (2.48 i 2.49 [1]) na tensor naprężeń oraz założeniu  $\lambda_i = 0$  dla gazów, otrzymujemy równanie:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \nabla \ln T \\ &= -\frac{1}{P} \left[ \nabla p_i - \omega_i \nabla P - (\eta_i - \omega_i \eta) \left( \nabla^2 v + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot v) \right) - \sum_{\alpha} \left( \rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

które posiada postać przedstawioną w teorii Grada i Zhdanova [11, 12, 13].

Przy zaniedbaniu członów określających naprężenia, to znaczy dla mechanicznej równowagi, ma ono postać:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \nabla \ln T = -\frac{1}{P} \left[ \nabla p_i - \omega_i \nabla P - \sum_{\alpha} \left( \rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \quad (2.8)$$

która jest identyczna z wyrażeniem wynikającym z teorii kinetycznej gazów [14].

Wyższego rzędu aproksymacje funkcji rozkładu prędkości molekularnej Chapmana-Cowlinga są konieczne, aby przewidzieć dyfuzję generowaną naprężeniami [15].

Dla przypadku izotermicznego i wykorzystaniu równania (2.6) otrzymujemy:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\frac{1}{P} \left( \nabla p_i - \sum_{\alpha} \rho_i f_{i\alpha} \right) \quad (2.9)$$

Równania te mogą być również zastosowane do plazmy [4, 5]. Np. stosując zależności określające siły masowe z równania (2.1) i uwzględniając jedynie siły elektryczne i magnetyczne przy założeniu wartości elektrycznej i magnetycznej podatności równe zero, równanie powyższe można zapisać następująco:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\frac{1}{P} [\nabla p_i - C_i z_i F (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{is} \times \mathbf{B})] \quad (2.10)$$

W dalszym ciągu, przy eliminacji obydwu zewnętrznych pól, równanie (2.10) redukuje się do klasycznego równania Maxwella-Stefana [7]:

$$\sum_{j=1}^n \frac{p_i p_j}{P \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\nabla p_i \quad (2.11)$$

#### 2.4. ROZTWORY ELEKTROLITÓW

Dla pola elektrycznego o natężeniu  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$  ( $\Phi$  – potencjał pola) siła masowa działająca na składnik  $i$  jest  $f_{i\alpha} = \frac{-z_i F \nabla\Phi}{M_i}$ , zatem:

$$\rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} = -C_i z_i F \nabla\Phi \quad (2.12)$$

ponieważ  $\frac{\rho_i}{M_i} = C_i$ , a suma:

$$\sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} = -F \nabla\Phi \sum_{j=1}^n C_j z_j = 0 \quad (2.13)$$

ze względu na warunki elektrycznej neutralności roztworu  $\sum_{j=1}^n C_j z_j = 0$ , która jest powszechnie zakładana, za wyjątkiem sąsiedztwa naładowanych powierzchni (elektrod).

Jeśli jednak istnieją takie siły jak grawitacja czy siła odśrodkowa, to  $\nabla P \neq 0$  (Równ. 2.6) i równanie GMS dla elektrolitów jest:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left( \frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -\frac{1}{\text{CRT}} \left[ C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P + z_i C_i F \nabla \Phi \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

a dla przypadku izotermicznego, wyrażone przez strumień całkowity  $N_i$ :

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) = -\frac{1}{\text{CRT}} \left[ C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P + z_i C_i F \nabla \Phi \right] \quad (2.15)$$

Dla roztworów rozcieńczonych,  $x_n \rightarrow 1$  dla rozpuszczalnika, a  $x_i \rightarrow 0$  dla pozostałych składników, oraz w nieobecności innych sił masowych prócz pola elektrycznego otrzymujemy

$$N_i = -\frac{\mathcal{D}_{in}}{RT} (C_i \nabla_{T,P} \mu_i + z_i C_i F \nabla \Phi) + x_i N_n \quad (2.16)$$

## 2.5. DYFUZJA POLIMERÓW WYWOŁANA GRADIENTEM NAPRĘŻEŃ

Mimo iż klasyczna termodynamika procesów nieodwracalnych nie dopuszcza relacji strumień – siła napędowa pomiędzy strumieniem dyfuzji a naprężeniem lepkościowym (zasada Curie), zjawisko to zostało zaobserwowane eksperymentalnie w roztworach polimerów [16] i wyjaśnienie tego zjawiska jest zawarte w rozszerzonej nierównowagowej termodynamice [17], jak i w bardziej aktualnej teorii kinetycznej [3], prezentującej sformułowanie równań dyfuzji.

Aby zilustrować dyfuzję wywołaną gradientem naprężeń lepkościowych rozpatrzmy przypadek izotermicznej mieszaniny dwuskładnikowej – polimer 1 w rozpuszczalniku 2 w nieobecności sił zewnętrznych, jak również gradientu ciśnienia.

Ilustracją tego przepływu może być przepływ Couette’a w wiskozymetrze płyta-stożek w warunkach mechanicznej równowagi, ale w obecności naprężeń lepkościowych.

Stąd z równań (2.69 i 2.64 [1]) strumień dyfuzyjny polimeru w stosunku do średniej prędkości molowej jest:

$$J_1 = -\frac{\mathcal{D}_{12}}{RT} (C_i \nabla_{T,P} \mu_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t) \quad (2.17)$$

z której wyraźnie wynika sprzężenie pomiędzy dywergencją parcjalnego tensora naprężeń i strumieniem dyfuzyjnym polimeru. W równaniu tym  $\boldsymbol{\tau}_i^t$  jest parcjalnym naprężeniem ścinającym polimeru. W przypadku mieszaniny idealnej równanie:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathcal{D}_{12} \nabla C_i + \frac{\mathcal{D}_{12}}{RT} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t \quad (2.18)$$

pozwała na wyciągnięcie wniosku, iż niejednolite naprężenie ścinające będzie wywoływać strumień dyfuzyjny, lub w stanie stacjonarnym, gdy strumień dyfuzji jest równy zero w systemie zamkniętym, gradient koncentracji polimeru (jak np. w viskozymetrze rotacyjnym [16]).

Należy jednak zaznaczyć, iż pełne wyjaśnienie ilościowe zjawiska dyfuzji polimerów indukowanej dywergencją tensora naprężeń stanowi nadal cel obecnych badań. Jest to bowiem problem nie tylko o znaczeniu teoretycznym, ale również praktycznym w chromatografii i rozdzielaniu białek i DNA.

## 2.6. SEDYMENTACJA I WIROWANIE

Rozpatrzmy ogólny przypadek sedymentacji w obecności pól grawitacji i siły odśrodkowej oraz pola elektrycznego [6, 18, 19].

Człon określający naprężenia ścinające ulega zerowaniu, ze względu na rotację układu jako ciała sztywnego [2]. Z równania (2.71 [1]) wynika, że siła grawitacji i siła odśrodkowa nie wywołują dyfuzyjnej segregacji. Jednak siły te powodują powstanie gradientu ciśnienia, jak wynika z równania (2.6) dla mieszaniny, który dla rozpatrywanego przypadku jest równy:

$$\nabla P = \rho \mathbf{g} + \rho \omega^2 \mathbf{r} \quad (2.19)$$

a zatem generują segregację, jako wynik dyfuzji ciśnieniowej. W równaniu bilansu pędu mieszaniny siły pola elektrycznego znikają ze względu na elektroneutralność układu. Stosując zależność (2.19) w równaniu (2.71 [1]), aby zastąpić gradient ciśnienia zgodnie z równowagą mechaniczną dla rozpatrywanego przypadku, otrzymujemy:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -x_i \cdot \nabla \ln a_i - \frac{\rho}{CRT} \left\{ \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left[ (\tilde{v}_{is} - \tilde{v}_{js}) (\rho \mathbf{g} + \rho \omega^2 \mathbf{r}) + F \nabla \Phi \left( \frac{z_i}{M_i} - \frac{z_j}{M_j} \right) \right] \right\} \quad (2.20)$$

Jak wynika ze wzoru (2.20), separacja składników mieszaniny w wyniku wirowania jest spowodowana silnym gradientem ciśnienia wytworzonym przez siłę odśrodkową.

## 2.7. DYFUZJA I REAKCJA CHEMICZNA W POROWATYM ZIARNIE KATALIZATORA

Załóżmy, iż w ziarnie katalizatora zachodzi  $R$  liniowo niezależnych reakcji chemicznych określonych przez następujące równania stechiometryczne:



$$\sum_{r=1}^R v_{ri} \cdot A_i = 0 \quad r = 1, 2, \dots, R\text{-reakcji}, \quad n = 1, 2, \dots, n\text{-składników } i \quad (2.21)$$

Bilans masy składnika  $i$  w ziarnie, wiążący transport masy na drodze dyfuzji i reakcje chemiczne, przedstawia się następująco:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.22)$$

Do rozwiązania powyższych równań konieczna jest znajomość relacji uzależniających gęstość strumienia dyfuzyjnego  $J_i$  oraz szybkości reakcji  $r_r$  od zmiennych stanu, to jest składu mieszaniny, temperatury i ciśnienia.

Proces dyfuzji w płynach mieszanin wieloskładnikowych opisywany jest zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch alternatywnych sformułowań – uogólnionego równania Ficka-Onsagera lub uogólnionego równania Maxwella-Stefana.

Równanie dyfuzji Ficka-Onsagera jest:

$$J_i = -C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} d_j \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.23)$$

Współczynniki dyfuzji Ficka-Onsagera dla mieszaniny wieloskładnikowej są elementami macierzy odwrotnej do  $[B]$ , której elementy dane są zależnościami:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} \quad (2.24)$$

$$B_{ij} = x_i \left( \frac{1}{\mathcal{D}_{in}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} \right) \quad j, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.25)$$

i zależą od binarnych współczynników dyfuzji Maxwella-Stefana  $\mathcal{D}_{ij}$ .

Podstawienie zależności (2.23) do (2.22) prowadzi do zbioru równań różniczkowych w postaci:

$$-\nabla \cdot \left( C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} d_j \right) = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.26)$$

W porach ziaren większości katalizatorów ma miejsce jedynie dyfuzja stężeniowa przy braku dyfuzji ciśnieniowej i wymuszonej oraz pominięciu wpływu lepkościowych naprężeń ścinających w płynie na strumień dyfuzji, stąd (patrz równ. 2.73 [1])

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = x_i \nabla \ln a_i \quad (2.27)$$

gdzie  $a_i$  jest aktywnością stężeniową składnika

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (2.28)$$

Wprowadzając zależność (2.27) do (2.26) otrzymujemy ogólną formę równania dyfuzji i reakcji chemicznej w porach ziarna w sformułowaniu Ficka-Onsagera:

$$\nabla \cdot \left( C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} x_j \nabla \ln a_j \right) + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.29)$$

Równanie to dla idealnych mieszanin gazowych oraz przy założeniu słabej zmienności  $C$  i  $D_{ij}^{ef}$  redukuje się do postaci:

$$C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} \nabla^2 x_j + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad (2.30)$$

Dla sferycznej symetrii ziarna otrzymujemy zbiór równań różniczkowych drugiego rzędu:

$$C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dx_j}{dr} \right) + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.31)$$

o warunkach brzegowych:

$$\text{dla } r = R, \quad x_j = x_{jz} \quad \text{dla } j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.32)$$

$$\text{dla } r = 0, \quad \frac{dx_j}{dr} = 0$$

Rozwiązania zbioru równań (2.31) określają profile stężeń składników w ziarnie  $x_i = x_i(r)$ , które są następnie wykorzystywane do obliczania strumieni dyfuzyjnych  $\mathbf{J}_i$ .  $D_{ij}^{ef}$  jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji w porach ziaren katalizatora określonym zależnością:

$$D_{ij}^{ef} = \frac{D_{ij} \varepsilon}{\kappa} \quad (2.33)$$

gdzie  $\varepsilon$  to porowatość ziarna, a  $\kappa$  współczynnik krętości porów.

Stosując sformułowanie równań dyfuzji Maxwella-Stefana przy uwzględnieniu jedynie dyfuzji stężeniowej (jak w poprzednim przypadku) otrzymujemy dla procesu izotermicznego:

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}^{ef}} (x_j J_i - x_i J_j) = -x_i \nabla \ln a_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.34)$$

wraz z równaniem bilansu masy składnika i:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.35)$$

Równanie (2.34) może być przedstawione w postaci:

$$-x_i \nabla \ln a_i = \sum_{j=1}^n H_{ij} J_j \quad (2.36)$$

gdzie elementy  $H_{ij}$  zdefiniowane są następująco:

$$H_{ij} = -\frac{x_i}{C \mathcal{D}_{ij}^{ef}} \quad (2.37)$$

$$H_{ii} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}^{ef}} \quad (2.38)$$

Otrzymujemy zatem następujący zbiór równań różniczkowych:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.39)$$

$$x_i \nabla \ln a_i = -\sum_{j=1}^n H_{ij} J_j \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.40)$$

w których niewiadomymi funkcjami są strumienie  $J_i$  i stężenia  $x_i$ .

Dla idealnych mieszanin gazowych równania te przekształcają się do postaci:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.41)$$

$$\nabla x_i = -\sum_{j=1}^n H_{ij} \mathbf{J}_j \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.42)$$

a dla ziarna o sferycznej symetrii:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \mathbf{J}_i) = \sum_{r=1}^R v_{ri} \cdot r_r \quad (2.43)$$

$$\frac{dx_i}{dr} = -\sum_{j=1}^n H_{ij} \mathbf{J}_j \quad (2.44)$$

o warunkach brzegowych:

$$\text{dla} \quad r = R, \quad x_i = x_{iz} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.45)$$

$$\text{dla} \quad r = 0, \quad \mathbf{J}_i = 0$$

Otrzymujemy zatem zbiór równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu, których rozwiązania określają profile stężeń i strumieni w ziarnie katalizatora.

Reasumując, w sformułowaniu Ficka-Onsagera proces dyfuzji i reakcji chemicznej w ziarnie katalizatora opisany jest przez układ  $(n-1)$  równań różniczkowych zwyczajnych drugiego rzędu, natomiast w sformułowaniach Maxwella-Stefana przez  $2n$  równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu. Wskazywałoby to na fakt, iż nakład obliczeniowy rozwiązania układu pierwszego jest około dwukrotnie mniejszy niż drugiego.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że metody całkowania równań rzędu drugiego transformują zazwyczaj taki układ do zbioru równań rzędu pierwszego. Ponadto, aby uwzględnić zmienność macierzy  $D_{ij}^{ef}$  w trakcie całkowania pierwszego układu, konieczne jest wyznaczanie odwrotności macierzy  $B_{ij}$  na każdym kroku całkowania.

Należy również podkreślić, iż dla wyznaczenia współczynnika efektywności ziarna katalizatora muszą być obliczone wartości strumieni składnika dyfundującego na zewnętrznej powierzchni ziarna katalizatora. Wielkości te, w przypadku sformułowania Ficka-Onsagera, obliczane są w oparciu o uzyskane w wyniku całkowania rozkłady stężeń  $x_i(r)$ , natomiast całkowanie równań Maxwella-Stefana prowadzi bezpośrednio do wartości tych równań.

Stąd wybór sformułowania równań opisujących proces dyfuzji i reakcji chemicznych w ziarnie katalizatora zależy przede wszystkim od rodzaju badanego systemu, jego warunków i własności fizykochemicznych.

## OZNACZENIA – SYMBOLS

$a_i$	– aktywność składnika $i$ activity of component $i$
$a_i$	– przyspieszenie składnika $i$ , $\text{m s}^{-2}$ acceleration of component $i$
$B$	– indukcja magnetyczna, $\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$ magnetic induction
$C$	– gęstość molowa mieszaniny, $\text{kmol m}^{-3}$ mixture molar density
$C_i$	– gęstość molowa składnika $i$ , $\text{kmol m}^{-3}$ molar density of component $i$
$d_i$	– siła napędowa dyfuzji składnika $i$ , $\text{m}^{-1}$ diffusion driving force of component $i$
$\mathcal{D}_{ij}$	– binarny współczynnik dyfuzji Maxwella, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Maxwell binary diffusion coefficient
$D_{ij}$	– wieloskładnikowy współczynnik dyfuzji, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ multicomponent diffusion coefficient
$D_i^T$	– wieloskładnikowy termiczny współczynnik dyfuzji, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ multicomponent thermal diffusion coefficient
$E$	– pole elektryczne, $-\nabla\Phi$ , $\text{V m}^{-1}$ electric field
$F$	– stała Faradaya, $96485 \text{ C mol}^{-1}$ Faraday constant
$f_{ia}$	– siła masowa rodzaju $\alpha$ na jednostkę masy składnika $i$ , $\text{N kg}^{-1}$ body force of type $\alpha$ per unit mass of component $i$
$g$	– przyspieszenie grawitacyjne gravitational acceleration
$J_i$	– dyfuzyjny strumień molowy składnika $i$ w odniesieniu do prędkości średniej molowej, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ diffusive molar flux of species $i$ with respect to molar average velocity
$M_i$	– masa molowa składnika $i$ , $\text{kg mol}^{-1}$ molar mass of component $i$
$N_i$	– całkowity strumień składnika $i$ , $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ absolute flux of component $i$
$P$	– ciśnienie, $\text{N m}^{-2}$ pressure
$p_i$	– ciśnienie cząstkowe składnika $i$ , $\text{N m}^{-2}$ partial pressure of component $i$
$r$	– wektor pozycji, $\text{m}$ position vector
$r_r$	– szybkość reakcji, $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ reaction rate
$R$	– stała gazowa, $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ gas constant
$T$	– temperatura, $\text{K}$ temperature
$\tilde{v}_i$	– parcjalna specyficzna objętość składnika $i$ , $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

	partial specific volume of component $i$
$v_{is}$	– uśredniona prędkość składnika $i$ po rozkładzie prędkości, $\text{m s}^{-1}$ averaged velocity of component $i$ over the velocity distribution
$x_i$	– udział molowy mole fraction
$z_i$	– ładunek składnika $i$ charge number of component $i$

## LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

$\gamma_i$	– współczynnik aktywności składnika $i$ activity coefficient of component $i$
$\eta$	– współczynnik lepkości mieszaniny, $\text{Pa s}$ mixture viscosity coefficient
$\eta_i$	– parcjalny współczynnik lepkości składnika $i$ , $\text{Pa s}$ partial viscosity coefficient of component $i$
$\kappa$	– współczynnik krętości tortuosity factor
$\lambda_i$	– lepkość dylatacyjna, $\text{Pa s}$ dilatational viscosity
$\mu_i$	– potencjał chemiczny, $\text{J kmol}^{-1}$ chemical potential
$\rho_i$	– parcjalna gęstość masowa składnika $i$ , $\text{kg m}^{-3}$ partial mass density of component $i$
$\tau_i$	– parcjalny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika $i$ , $\text{N m}^{-2}$ partial molecular shear stress tensor of component $i$
$\tau_i^t$	– całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających składnika $i$ , $\text{N m}^{-2}$ total partial shear stress tensor of component $i$
$\Phi$	– potencjał pola elektrycznego, $V$ electric field potential
$\Phi_i$	– udział objętościowy składnika $i$ volume fraction of component $i$
$\omega$	– prędkość kątowa wirowania, $\text{radian s}^{-1}$ angular velocity of rotation
$\omega_i$	– udział masowy składnika $i$ mass fraction of component $i$
$\chi_i^{el}$	– elektryczna podatność składnika $i$ electric susceptibility of component $i$
$\chi_i^{mag}$	– magnetyczna podatność składnika $i$ magnetic susceptibility of component $i$

## INDEKSY DOLNE – SUBSCRIPTS

$i, j, k$	– składnik component
-----------	-------------------------

- T, P – przy stałej temperaturze i ciśnieniu  
at constant temperature and pressure
- s – wielkość uśredniona po rozkładzie prędkości składnika  
quantity averaged over the velocity distribution of the species
- $\alpha$  – rodzaj siły masowej  
type of body force

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Burghardt A., 2016. Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, 20, 17-61.
- [2]. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport phenomena. John Wiley, New York.
- [3]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1996. Multicomponent diffusion in polymeric liquids. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93, 7440-7445.
- [4]. Chen F.F., 1984. Introduction to plasma physics and controlled fusion. Vol. 1: Plasma physics. Plenum Press, New York.
- [5]. Zhdanov V.M., 2002. Transport processes in multicomponent plasma. Taylor and Francis, London.
- [6]. Yao, Y.L., 1981. Irreversible thermodynamics. Science Press, Beijing.
- [7]. Whitaker S., 1986. Transport processes with heterogeneous reactions. In: S. Whitaker, A.E. Casano (eds.), Concepts and Design of Chemical Reactors, Gordon and Breach, New York.
- [8]. Bearman R.J., 1959. On the linear phenomenological equations. II. The linear statistical mechanical theory. J. Chem. Phys., 31, 751-755.
- [9]. Fitts D.D., 1962. Nonequilibrium Thermodynamics. McGraw-Hill, New York.
- [10]. Merk H.J., 1959. The macroscopic equations for simultaneous heat and mass transfer in isotropic, continuous and closed systems. Appl. Sci. Res., A8, 73-99.
- [11]. Mason, E.A., Malinauskas A.P., Erans, R.B., 1967. Flow and diffusion of gases in porous media. J. Chem. Phys., 46, 3199-3216.
- [12]. Zhdanov V., Kagan Y., Sazykin A., 1962. Wpływ lepkościowego przenoszenia pędu na dyfuzję w rozrzedzonych mieszaninach gazów. Żurnal Eksperymentalnoi i Teoreticzeskiej Fiziki, 15, 596-602.
- [13]. Cunningham R.E., Williams R.J.J., 1980. Diffusion in gases and porous media. Plenum Press, New York.
- [14]. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., 1964. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York.
- [15]. Annis B.K., 1971. Stress induced diffusion in monatomic gases and gas suspensions. Phys. Fluids, 14, 269-277.
- [16]. Agarwal U.S., Dutta A., Mashelkar R.A., 1994. Migration of macromolecules under flow the physical origin and engineering applications. Chem. Eng. Sci., 49, 1693-1717.
- [17]. Jou, D., Casas-Vázquez, J., Lebon, G., 2001. Extended irreversible thermodynamics. 3rd ed. Springer, Berlin.
- [18]. Deen, W.M., 1998. Analysis of transport phenomena. Oxford University Press, New York, (Chapter 11).
- [19]. Hsu, H.W., 1981. Separations by centrifugal phenomena. John Wiley and Sons. Inc., New York.

ANDRZEJ BURGHARDT

THEORY OF MULTICOMPONENT DIFFUSION IN FLUID SYSTEMS  
PART II. APPLICATIONS OF THE CONSTITUTIVE EQUATIONS OF MULTICOMPONENT  
DIFFUSION

The constitutive equations of multicomponent diffusion derived in the first part of the study [1] basing on the mechanical theory of diffusion are applicable to any isotropic fluid mixture, like gases under low and high pressure, liquids, electrolyte, polymeric solutions and plasma. Therefore in this second part of the study some examples of application of the theoretical expressions have been presented with respect to the fluid systems mentioned above.

The body forces normally considered in the momentum balance of a diffusing species are: the gravitational and centrifugal force and the force exerted by the electric field on a charged particle, which plays an important role in the spectrometry, plasma dynamics and electrophoresis [4, 5]. The sum of the body forces is presented by Eq. (2.1). Not all of these forces generate in an explicit way the forced diffusion (Eq. 2.71 [1]), nevertheless influencing the mixture flow lead to the rise of the pressure gradient and divergence of the stress tensor, which are components of the diffusion driving force. Similarly, the forced diffusion can take place only in those cases, when the specific body forces are different. The derived equations defining the diffusion driving force are very general and not all their terms are important in many practical situations. Analysis of the order of magnitude of the terms appearing in the expression defining diffusion (Eq. 2.18 [1]) performed by Whitaker [7] and Bearman [8] indicates that the effect of the acceleration of the diffusing species  $a_i$  can be neglected in the majority of practical diffusion processes, both for gases and liquids, except in the case of rapidly oscillating electric fields [9]. Moreover, because in the case of mechanical equilibrium additional terms can be omitted in Eq. (2.2), as a result of applying the mixture momentum balance (Eq. 2.25 [1]), leading finally to Eq. (2.3).

Eq. (2.70 [1]) which defines the diffusion driving force is usually used for gases. Grad and Zhdanov expressed the stress tensor by Eq. (2.48 [1]) and (2.49 [1]), presenting the generalized Maxwell-Stefan equations in the form (2.7). Further approximations of this equation lead finally to Eq. (2.9) which can be applied for plasma [4, 5] by taking into account only the electric and magnetic fields Eq. (2.10). In the electric field of electrolyte solutions the body force  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$  ( $\Phi$  - field potential) acting on the component is given by Eq. (2.12). However, if there appear such body forces like gravitation and centrifugal force, which generate the pressure gradient, the generalized Maxwell-Stefan equation for electrolyte solutions is given by Eq. (2.14).

Although, the classical thermodynamics of irreversible processes does not permit the relation flux-driving force between the diffusion flux and the viscous stress tensor (Curie's postulate) this phenomenon has been observed experimentally in polymeric solutions [16] and its explanation is now comprised in new editions of monographs about irreversible thermodynamics [17] as well as in more recent kinetic theory [3] which present the formulation of diffusion equations.

Exploiting equations (2.69 [1]) and (2.64 [1]) the diffusion flux of polymer with respect to the molar average velocity is given by Eq. (2.17) which clearly illustrates the coupling between the divergence of the shear stress tensor and polymer diffusion flux. However, it has to be stressed that full quantitative explanation of the phenomenon of polymer diffusion induced by the divergence of the shear stress tensor is still the goal of current research. This phenomenon is important not only from the theoretical point of view but it has also practical applications in chromatography and separation of proteins. Considering the general case of sedimentation caused by the gravitational, centrifugal and electric fields [18, 19, 6] it has been assumed that the term which determines the viscous stress tensor is equal to zero because of the rotation of the system as a rigid body [2]. But from Eq. (2.71 [1]) it results that the gravitational and centrifugal forces do not induce diffusion in an explicit way. However, these forces cause the rise of the



pressure gradient according to Eq. (2.6) of the mixture momentum balance, which for the case considered is given by (2.19) and so causes separation as a result of pressure diffusion. Introducing Eq. (2.19) into (2.71 [1]) in order to replace the pressure gradient according to the mechanical equilibrium one obtains Eq. (2.20). This expression indicates that the separation of mixture components is caused by a strong pressure gradient generated by the centrifugal force.

The process of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet is described by the set of differential mass balance (2.22).

In order to solve these differential equations one needs the dependences which express the diffusional mass flux  $J_i$  and the reaction rate as functions of the state variables i.e. mixture composition, temperature, and pressure. The process of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet is usually described by the one of the two alternative formulations – the generalized Fick-Onsager equations or the generalized equations of Maxwell-Stefan. The Fick-Onsager diffusion equation is given by (2.23).

The Fick-Onsager multicomponent diffusion coefficients are the elements of the reciprocal matrix  $[B]$ , the elements of which are given by the relations (2.24, 2.25).

As can be seen from the relations (2.24, 2.25) they depend on the binary Maxwell diffusion coefficients. Introducing (2.23) into (2.22) leads to a set of differential equations in the form (2.26). In the pores of the catalyst particle only a concentration diffusion is taking place at the absence of the pressure and forced diffusion as well as neglecting the effect of the viscous shear stress in the fluid on the diffusion flux (see Eq. 2.18 [1]). Therefore the driving force for this diffusion is Eq. (2.27).

Introducing Eq. (2.27) into (2.26) the general form of the equations of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet, expressed by the Fick-Onsager formulation, is obtained (2.29).

This equation for ideal gas mixture and the assumption of constant values of  $C$  and  $D_{ij}^{ef}$  is reduced to the form (2.31), which is valid for the spherical symmetry of the catalyst pellet.

The solution of this set of differential equations determines the concentration profiles in the catalyst pellet  $x_i = x_i(r)$  which are subsequently exploited for the computation of the diffusion fluxes  $J_i$ .

$D_{ij}^{ef}$  is the effective diffusion coefficient in the pores of the catalyst pellet given by (2.33), where  $\varepsilon$  is the porosity of the pellet and  $\kappa$  is the tortuosity factor.

Applying the Maxwell-Stefan formulation of the diffusion equations, by taking into account only the concentration diffusion (like in the previous case) one obtains the relation (2.34) and the mass balance equations of the components  $i = 1, 2, \dots, n$  (2.35).

Eq. (2.34) can be transformed into the differential equation (2.36) where the elements  $H_{ij}$  are defined by (2.37 and 2.38).

Finally, one obtains the following set of differential equations (2.39, 2.40).

In this way the set of first order differential equations has been obtained the solution of which determines the concentration profiles of components  $x_i(r)$  and the diffusion fluxes  $J_i(r)$  in the catalyst pellet.

Summing up, the process of diffusion and chemical reaction in the catalyst pellet described by the Fick-Onsager formulation is comprised of  $(n-1)$  differential equations of the second order, while in the Maxwell-Stefan formulation the set contains  $2n$  first order differential equations. So, it could be concluded that expenditure of computations is twice higher applying the Maxwell-Stefan formulation. However it has to be taken into account that a set of second order differential equations is usually integrated by transforming it into a set of first order differential equations. Moreover, the multicomponent diffusion coefficients  $D_{ij}$  must be computed by reversing the matrix  $[B]$  at each numerical integration step as these values are functions of the mixture composition. It has also to be stressed that in order to determine the effectiveness factor of the catalyst pellet the fluxes of the diffusing species have to be established at a outer surface of the catalyst pellet. These values in the Fick-Onsager formulation are calculated basing on the concentration profiles  $x_i(r)$  obtained in the integration procedure while the integration of Maxwell-Stefan equations leads directly to these values. Therefore, the choice of the

appropriate formulation describing the process diffusion and chemical reaction in the catalyst pellet depends above all on the kind of the system investigated as well as its physicochemical conditions and properties.

*Received: 23.03.2017*

*Accepted: 03.10.2017*