

非理想体系多离子非稳态扩散模型及数值模拟

张志红, 陈杨, 郑九州, 田改垒, 杨凡

(北京工业大学城市与工程安全减灾教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 在众多工程领域中均存在扩散现象。大多数扩散模型均是采用经典的 Fick 定律, 仅考虑理想溶液中离子浓度梯度对扩散的驱动, 未考虑多离子溶液环境对扩散的影响。溶液中离子间的静电作用导致溶液偏离理想状态, 使得各离子浓度不能完全有效发挥, 实际的扩散现象得不到合理的解释。基于广义线性扩散通量方程, 引入 Guntelberg 修正的活度系数表征理想溶液与实际溶液中离子浓度的偏差, 结合质量平衡方程, 建立了适用于非理想体系的多离子非稳态扩散模型。采用已有试验数据与模型结果进行了对比分析, 验证了所建模型的正确性和有效性。选用有限元软件 Comsol Multiphysics 对所建模型进行数值求解, 结果表明: 溶液非理想性特征对离子扩散具有显著的阻滞作用。当离子价位一定时, 初始浓度越高对离子扩散阻滞效果越明显; 在源浓度一定的情况下, 离子价位越高对扩散阻滞效果越强。

关键词: 非理想溶液; 多离子; 活度系数; 非稳态扩散模型

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2019)03-0213-05

Multi-ion non-steady state diffusion model and numerical simulation in non-ideal system

ZHANG Zhihong, CHEN Yang, ZHENG Jiuzhou, TIAN Gailei, YANG Fan

(Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering of the Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Diffusion is a common phenomenon in many engineering fields. Most diffusion models use the classic Fick's law, which only consider the driving force due to ion concentration gradient in ideal solution. However, the influence of multi-ions environment on ion diffusion fails to embody in Fick's law. The electrostatic interaction between ions in the solution causes the solution to deviate from the ideal state which leads to the concentration of ions failing to fully exert, so the actual diffusion phenomenon cannot be properly explained. By applying the linear diffusion flux equation, introducing the modified Guntelberg activity coefficient to show the deviation of ion concentration between the ideal and actual solution, And combing with the mass balance equation together, a non-steady state diffusion model for multi-ions in non-ideal system was proposed. The effectiveness of the proposed model is verified and validated by comparing with the experiment results. The finite element software Comsol Multiphysics was used to conduct a series of numerical simulations. The results showed that the non-ideal of the solution has significant retardation effect on ion diffusion. When the ion valence state is fixed, the higher the initial concentration of ions, the more obvious the retardation effect on diffusion. When the concentration of contaminated source keeps constant, the greater retardation the retardation effect on diffusion.

Key words: non-ideal solution; multi-ion; activity coefficient; non-steady state diffusion model

1 研究背景

扩散是海水入侵、地热开发、油气开发、核废料

泄露、污染物运移等众多工程领域中普遍存在的现象^[1-3], 而控制扩散过程是环境修复和废水处理基本技术中最有效且广泛应用的手段之一。实际工程

收稿日期: 2018-10-10; 修回日期: 2018-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678012)

作者简介: 张志红(1976-), 女, 河北深州人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境岩土工程。

中不可避免地遇到多种离子共存的现象,流体或溶液呈现出非理想特征,为了合理准确地预测实际扩散过程,亟需构建非理想体系中多离子扩散数学模型,并对其影响机理开展深入探讨。

目前多离子扩散模型主要有 Fick、Maxwell - Stefan (MS)、Onsager - Fuos (OF) 及 Nernst - Planck (NP) 扩散模型。Fick 定律基于机械动力学理论,扩散通量与浓度梯度呈线性关系,形式简单,但模型建立未体现溶液非理想性特征^[4]。多数研究均是基于其线性的扩散通量方程,将溶液非理想性对扩散的影响体现在有效扩散系数上,对有效扩散系数进行了预测或者试验数据的反演^[5-9]。MS 方程采用流体动力学理论,基于离子驱动力等于摩擦力,建立了各离子交叉耦合的多离子扩散模型,由化学势表征的驱动力能够考虑溶液非理想性效应,但扩散通量与离子浓度间的非线性关系使得模型求解困难,大多数 MS 模型在实际应用中将溶液环境视为理想状态,并未获得溶液非理想性对离子扩散影响的相关定量或定性分析^[10-13]。NP 模型考虑了离子运动过程中由于扩散速度不同导致的离子间静电力作用^[14-19],忽略了非理想溶液中离子强度梯度对扩散的影响。1923 年 Debye 和 Huckel 提出了离子间的相互作用会造成电解质溶液偏离理想溶液的观点^[20-21],王仁远等^[22]基于电解质溶液微观结构熵效应的概念建立电解质溶液理论,阐明了离子间静电作用是电解质溶液偏离理想溶液的主要根源。因此为了获得离子真实扩散运动特征,在扩散建模时应充分考虑溶液非理想性特征的影响。

Li Hang 等^[23]基于化学势为驱动力的非线性形式,推导得到了广义线性扩散通量方程,其形式简单,方便运用和求解。本文在化学势表征驱动力的基础上,运用广义线性扩散通量方程,引入 Guntelberg 修正的活度系数表示理想溶液与实际溶液中离子浓度的偏差,结合质量平衡方程建立了适用于非理想体系中多离子非稳态扩散模型。所建模型是经典 Fick 扩散模型的拓展,实现了对多离子体系非理想性特征的描述。采用有限元软件 Comsol Multiphysics 进行数值求解,分析了扩散机理的主要影响因素,对多离子并存条件下的扩散时空分布规律开展了定量分析和探讨,从而揭示多离子体系在多孔介质中的真实扩散规律。

2 非理想体系多离子非稳态扩散模型

2.1 多离子扩散通量方程

对多孔介质孔隙液相而言,当溶液呈理想状态

时,可采用经典的 Fick 定律描述离子的扩散,其扩散通量表达式为:

$$J_i = -n\tau D_i \nabla c_i \quad (1)$$

式中: J_i 为离子 i 的扩散通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; n 为多孔介质孔隙率; τ 为弯曲因子; D_i 为扩散系数, m^2/s ; ∇ 为梯度算子; c_i 为离子 i 的浓度, mol/L 。

已有研究结果表明多离子共存时离子间静电作用将导致溶液偏离理想状态,需引入活度系数表示真实溶液和理想溶液之间的偏差。本文采用考虑溶液非理想性的广义线性扩散通量方程描述实际溶液中离子扩散通量^[23]:

$$J_i = -n\tau D_i \nabla (r_i c_i) \quad (2)$$

式中: r_i 为离子 i 的活度系数,用以体现多孔介质孔隙液相的活性特征。

为了获得 i 组分的扩散通量 J_i ,需确定活度系数的具体表达式,本文选用 Debye - Huckel 活度系数模型^[24],其表达式为:

$$\lg r_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4)$$

式中:常数 A 和 B 为取决于水的介电常数、密度和温度;常数 a 与离子有效直径(水化半径)有关; z_i 为离子的电荷数; I 为离子的离子强度。

2.2 多离子非稳态扩散模型

考虑扩散过程中离子浓度和活度系数随时空的变化,根据质量守恒定律,建立多孔介质孔隙液相中离子 i 的非稳态扩散方程:

$$\frac{\partial (nr_i c_i)}{\partial t} = -\nabla (J_i) \quad (5)$$

将公式(2)代入公式(5)进一步扩展为:

$$r_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + c_i \frac{\partial r_i}{\partial t} = \nabla (\tau D_i r_i \nabla c_i + \tau D_i c_i \nabla r_i) \quad (6)$$

Guntelberg 对 Debye - Huckel 活度系数模型参数进行了具体取值,公式(3)可写为:

$$\lg r_i = -\frac{0.51z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (7)$$

公式(6)及(7)共同构成了适用于非理想体系的多离子非稳态扩散模型,模型能够体现离子存在环境的非理想性特征且溶液活性随时空发生改变,符合真实的多离子扩散现象规律。

3 模型验证

为验证所建模型的正确性和有效性,采用 Xi

Yonghui 等^[25]获得的试验数据进行对比分析。试验采用自制的三区域容器装置分别对 ZnSO₄ 和 CuSO₄ 溶液中锌(Zn²⁺)和铜(Cu²⁺)离子的浓度进行了扩散研究。

图 1 和 2 分别为在相同的边界条件和参数取值条件下 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 浓度扩散的试验数据、本文模型及 Fick 模型预测的对比结果。结果表明:经典的 Fick 定律预测结果与试验数据存在偏差,所建模型预测结果与实测试验数据吻合度较高。

4 数值计算

4.1 定解条件

初始条件和边界条件如下:

初始条件: $c_i(z, 0) = 0$

上边界条件: $c_i(0, t) = c_{i0} \quad (t \geq 0)$

下边界条件: $\lambda \frac{\partial c}{\partial z} + \mu c = 0 \quad (z = H, t > 0)$

所选下边界条件为 Cauchy 边界条件,介于透水与不透水边界之间,更适用于实际工况^[26]。

4.2 模型参数

选用钠(Na⁺)、锌(Zn²⁺)和铬(Cr³⁺)3种离子作为数值模拟特征离子,输入浓度设为恒定源,孔隙液中化学成分为可溶无机物且不与黏土颗粒发生化学反应。模型参数取值如表 2 所示。

4.3 数值模拟及分析

4.3.1 离子价位对扩散的影响 图 3、4、5 分别为钠(Na⁺)、锌(Zn²⁺)和铬(Cr³⁺)3种离子不同模拟年限的浓度随扩散距离的变化曲线。

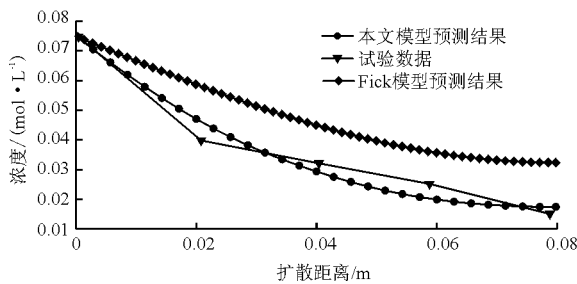


图 1 Zn²⁺ 浓度随扩散距离的变化曲线

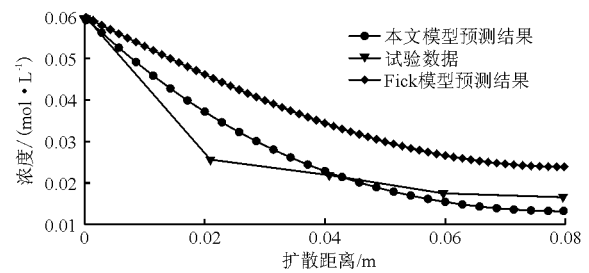


图 2 Cu²⁺ 浓度随扩散距离的变化曲线

表 2 模型参数

初始边界浓 度/(mol·L ⁻¹)	模拟年 限/a	厚度/ m	多孔介质弯 曲因子 τ	Na ⁺ 扩散系数 ^[27] $D_i / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Zn ²⁺ 扩散系数 ^[27] $D_i / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Cr ³⁺ 扩散系数 ^[27] $D_i / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	边界条件参 数 ^[28] λ / m	μ / λ
0.1	10、50	3	0.5	1.33×10^{-9}	0.702×10^{-9}	0.594×10^{-9}	17.37	50

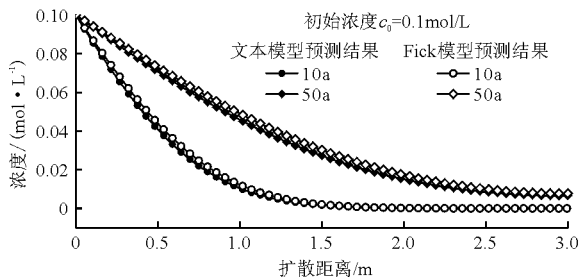


图 3 Na⁺ 浓度随扩散距离的变化曲线

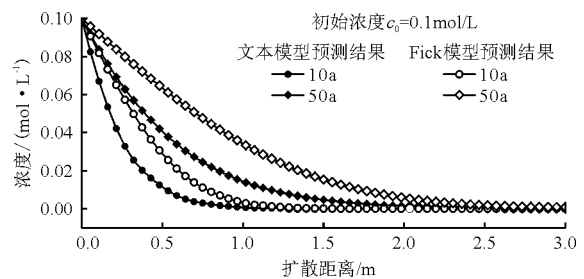


图 4 Zn²⁺ 浓度随扩散距离的变化曲线

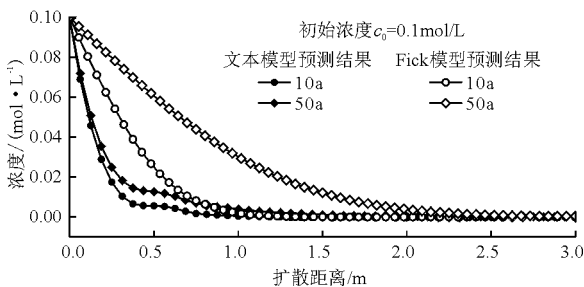


图 5 Cr³⁺ 浓度随扩散距离的变化曲线

由图 3、4、5 可知 Na⁺、Zn²⁺、Cr³⁺ 离子浓度均随扩散距离的增大呈现逐渐衰减的趋势,在同一土层深度处离子的积累浓度随扩散时间的延长而不断增大且所建模型预测结果明显滞后于 Fick 模型预测结果,究其原因主要是多离子共存的环境下,离子间的静电作用导致溶液偏离理想状态,使得各离子浓度得不到完全有效的发挥,对比结果表明由于多离子共存导致孔隙液相呈现的非理想性特征,对离子

的扩散范围及扩散穿透时间具有显著的延滞效果。另外值得注意的是:扩散时间相同时,本文模型与 Fick 模型模拟结果的差异随着离子价位升高而逐渐增大。

由公式(7)可知,当离子价位升高时,表征孔隙流体活性特征的活度系数逐渐减小,则由孔隙溶液

非理想性造成的对离子扩散的延滞效果逐渐凸显并不断增强。

4.3.2 离子初始浓度对扩散的影响 针对不同初始浓度对离子扩散的影响展开了数值模拟。图6所示为初始浓度0.001、0.01、0.1、1 mol/L的情况下,锌(Zn^{2+})离子扩散的时空分布规律。

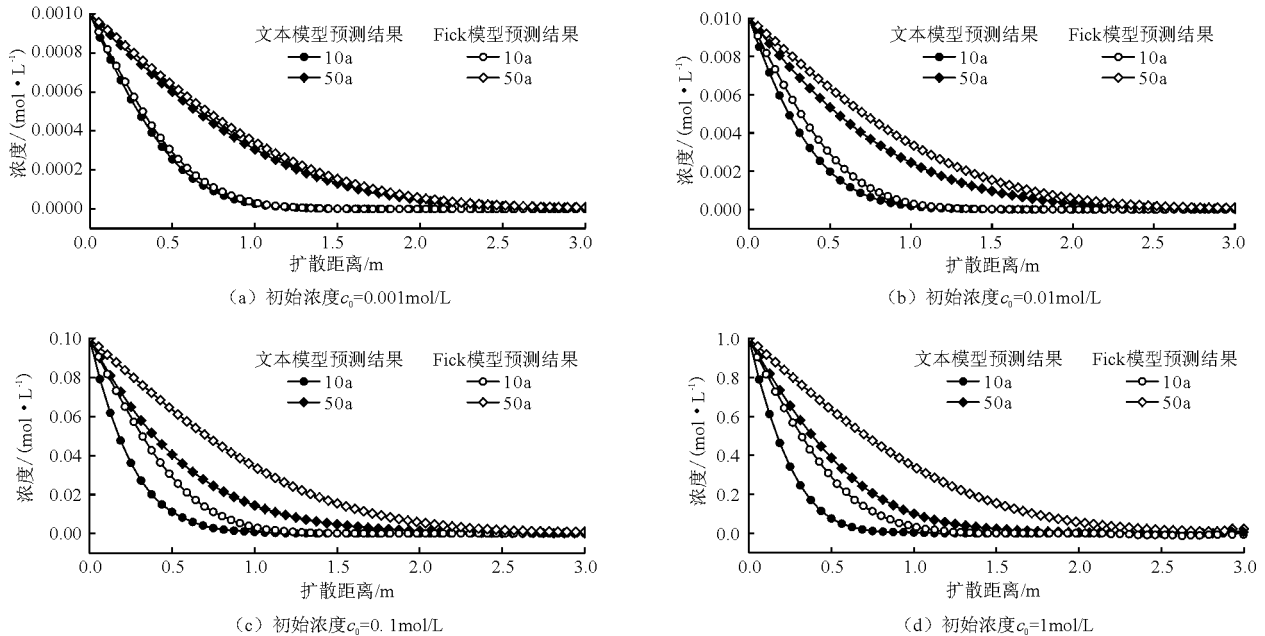


图6 Zn^{2+} 浓度随扩散距离的变化曲线

由图6(a)~6(d)可以看出,各模拟工况下 Zn^{2+} 浓度均随扩散距离的增大逐渐衰减,在同一土层深度处,所建模型预测结果明显小于 Fick 模型预测结果。尤为重要的是,随着初始源输入浓度的增大,所建模型与 Fick 模型所得结果的差异也随之不断增大。主要是由于离子初始浓度值越大,导致多孔介质孔隙流体活性越弱,活度系数越小,宏观表现为对扩散离子的阻滞效果越强,造成离子运动减慢,离子浓度随时空的分布规律受到明显的影响。

4.3.3 分析与讨论 由离子价位对扩散影响的模拟结果(图3~5)和离子初始浓度对扩散的影响结果(图6)可知,活度系数作为多组分子共存的重要表征参数,对扩散趋势的发展具有极其重要的延缓作用。

活度系数可取值为常数和非常数两种。若 $r = 1$,则表明离子所处的溶液环境为理想状态;若 $r \neq 1$ 的常数,则多孔介质孔隙液相中离子的非稳态扩散公式(5)为:

$$\frac{\partial(r_i c_i)}{\partial t} = \tau \nabla \cdot (D_i \nabla (r_i c_i)) \quad (8)$$

由于 r_i 为常数,公式(8)可简化为经典 Fick 定

律形式,即:

$$\frac{\partial(c_i)}{\partial t} = \tau \nabla \cdot (D_i \nabla (c_i)) \quad (9)$$

基于公式(9)得到的数值模拟结果如图3~5和6中 Fick 模型预测结果所示,离子浓度随时空的扩散分布规律不受活度系数的影响。

但实际工程中,污染源一旦渗入多孔介质中,离子浓度将随时空发生改变,则与离子特性(化合价及浓度)相关的活度系数也必将随之发生变化,即真实的活度系数是随污染物离子扩散发生变化的变量,由此导致多孔介质孔隙液相中离子的非稳态扩散方程形式无法退化为经典的 Fick 定律描述方程,可由公式(6)方程形式描述。通过图3~5和6采用本文所建模型得到的预测结果可知,扩散机制中将活度系数视为变量所得结果与 Fick 扩散模型所得结果间的差异,随离子化合价的升高和初始浓度的增大而逐渐增强,考虑溶液的非理想性特征对离子扩散进程具有显著的迟滞效果。由此表明考虑离子扩散的溶液环境非理想性特征对预测结果的影响不可忽视,建议各类工程屏障设计及服役性能评估时应充分重视多孔介质孔隙液相活性的影响。

5 结 论

在经典 Fick 定律的基础上考虑溶液非理想性特征对离子扩散的影响,引入 Guntelberg 修正后的活度系数表示理想溶液与实际溶液中离子浓度的偏差,并结合广义线性非稳态扩散通量描述方程,建立了适用于非理想体系的多离子非稳态扩散模型。主要结论如下:

(1)随着扩散距离的增大,模拟的特征离子浓度逐渐衰减,且所建模型模拟结果呈现出滞后于 Fick 模型模拟结果的整体趋势。

(2)溶液非理想性特征对离子扩散具有显著的阻滞作用。当离子价位一定时,初始浓度越高对离子扩散阻滞效果越明显;当离子初始浓度相同时,对离子扩散约束效果随着离子价位增高而增大。

(3)活度系数随扩散离子浓度和价位的改变而变化,与实际工程更相符,预测结果更有效和准确。

参考文献:

[1] THULLNER M, CAPPELLEN P V, REGBIER P. Modeling the impact of microbial activity on redox dynamics in porous media [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005,69(21):5005-5019.

[2] HABERER CM, ROLLE M, CIRPKA OA, et al. Oxygen transfer in a fluctuating capillary fringe [J]. *Vadose Zone Journal*, 2012,11(3):811-822.

[3] 陈云敏,谢海建,柯瀚,等. 层状土中污染物的一维扩散解析解 [J]. *岩土工程学报*, 2006,28(4):521-524.

[4] SHACKELFORD C D, MOOER S M. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues [J]. *Engineering Geology*, 2013,152(1):133-147.

[5] MOGGRIDGE G D. Prediction of the mutual diffusivity in binary non-ideal liquid mixtures from the tracer diffusion coefficients [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012,71:226-238.

[6] LI Jun, LIU Honglai, HU Ying. A mutual-diffusion-coefficient model based on local composition [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001,187(4):193-208.

[7] ÇAMUR M Z, YAZICIGIL H. Laboratory determination of multicomponent effective diffusion coefficients for heavy metals in a compacted clay [J]. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 2005,14(1):91-103.

[8] FERNANDEZ R, CUEVA J, MADER U K. Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010,40(8):1255-1264.

[9] 席永慧,任杰,胡中雄. 污染物离子在粘土介质中扩散系数的测定 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2003,31(5):595-599.

[10] ZHOU Mi, YUAN Xigang, ZHANG Yahui, et al. Local composition based Maxwell-Stefan diffusivity model for binary liquid systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013,52(31):10845-10852.

[11] TSUNODA K, KITANGE G, ANDA T, et al. Modeling multicomponent diffusion and convection in porous media [J]. *Spe Journal*, 2000,5(2):158-171.

[12] ONSAGER L, FUOSS RM. Irreversible processes in electrolytes. diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes [J]. *Jphyschem*, 1932,36(7):2689-2778.

[13] BEARMAN R J, KIRKWOOD J G. Statistical mechanics of transport processes XI. Equations of transport in multicomponent systems [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1958,28(1):136-145.

[14] ALT-EPPING P, TOURNASSAT C, RASOULI P, et al. Benchmark reactive transport simulations of a column experiment in compacted bentonite with multispecies diffusion and explicit treatment of electrostatic effects [J]. *Computational Geosciences*, 2015,19(3):535-550.

[15] MUNIRUZZAMAN M, HABERER C, GRATHWOHL P, et al. Coulombic effects and multicomponent ionic dispersion during transport of electrolytes in porous media [C]// EGU General Assembly Conference Abstracts, 2014.

[16] MUNIRUZZAMAN M, ROLLE M. Impact of multicomponent ionic transport on pH fronts propagation in saturated porous media [J]. *Water Resources Research*, 2015,51(8):6739-6755.

[17] MUNIRUZZAMAN M. Electrostatic interactions during multicomponent ionic transport in porous media [D]. Baden-Württemberg: Eberhard Karls Universität Tübingen, 2017.

[18] 李仁民. 粘土中多离子体系的扩散机理及应用研究 [D]. 南京:东南大学, 2010.

[19] MUNIRUZZAMAN M, ROLLE M. Experimental investigation of the impact of compound-specific dispersion and electrostatic interactions on transient transport and solute breakthrough [J]. *Water Resources Research*, 2017,53(2):1189-1209.

[20] 安特罗波夫. 理论电化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 1982.

[21] 黄子卿. 电解质溶液理论导论 [M]. 北京:科学出版社, 1983.

[22] 王仁远,时钧. 电解质溶液非理想性行为的解释和预测 [J]. *化工学报*, 1997,48(2):143-151.

(下转第 223 页)

- rious climatic processes in disintegration of clay - bearing rocks[J]. *Engineering Geology*, 2009,108(1-2):36-42.
- [10] 张宗堂,高文华,张志敏,等. 干旱循环作用下膨胀岩的崩解特性及分形特征[J]. *铁道科学与工程学报*, 2019, 16(4):930-937.
- [11] 张宗堂. 干湿循环作用下膨胀岩的崩解特性试验研究[D]. 湘潭:湖南科技大学, 2018.
- [12] ZHU Jungao, GUO Wanli, WEN Yanfeng, et al. New gradation equation and applicability for particle-size distributions of various soils[J]. (*ASCE*) *International Journal of Geomechanics*, 2018, 18(2):040171551-040171558.
- [13] 朱俊高,郭万里,王元龙,等. 连续级配土的级配方程及其适用性研究[J]. *岩土工程学报*, 2015, 37(10):1931-1936.
- [14] 郭万里,朱俊高,余挺,等. 土的连续级配方程在粗颗粒中的应用研究[J]. *岩土力学*, 2018, 39(10):3661-3667.
- [15] 张季如,胡泳,张弼文,等. 石英砂砾破碎过程中粒径分布的分形行为研究[J]. *岩土工程学报*, 2015, 37(5):784-791.
- [16] Ruiz - Carulla R, Corominas J, Mavrouli O. A methodology to obtain the block size distribution of fragmental rockfall deposits[J]. *Landslides*, 2015, 12(4):815-825.
- [17] SHANNON C E. A mathematical theory of communication[J]. *The Bell System Technical Journal*, 1948, 27(4):379-423, 623-56.
- [18] IMRE E, LÖRINCZ J, RÓZSA P. Characterization of some sand mixtures[C]//The Proceeding. of the 12th International. Conference of International Association for Computer Methods and Advances in Geomechanics, IACMAG. 2008:2064-2075.
- [19] LÖRINCZ J, IMRE E, GÁLOS M, et al. Grading entropy variation due to soil crushing[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2005, 5(4):311-319.
- [20] 冷伍明,周文权,聂如松,等. 重载铁路粗粒土填料动力特性及累积变形分析[J]. *岩土力学*, 2016, 37(3):728-736.
- [21] 冷伍明,刘文劼,赵春彦,等. 重载铁路路基压实粗粒土填料动力破坏规律试验研究[J]. *岩土力学*, 2015, 36(3):640-646.

(上接第217页)

- [23] LI Hang, WU Laosheng. A generalized linear equation for non-linear diffusion in external fields and non-ideal systems[J]. *New Journal of Physics*, 2007, 9(10):357-373.
- [24] 李以圭,陆九芳. 电解质溶液理论[M], 北京:清华大学出版社, 2005.
- [25] XI Yonghui, REN Jie, HU Zhongxiang. Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants in clay soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2006, 28(3):397-402.
- [26] 张文杰,黄依艺,张改革. 填埋场污染物在有限厚度土层中一维对流-扩散-吸附解析解[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(7):1197-1201.
- [27] SHACKELFORD CD, DANIEL DE. Diffusion in saturated soil I: Background[J]. *Journal of Geotechnical Engineering*, 1991, 117(3):467-484.
- [28] 王平,胡伏生,韩占涛,等. 咸水通过黏性土层的弥散作用试验研究[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, 12(1):101-104.