

引用格式: GAO Peng, ZHAO Guan-jia, YIN Jianguo, et al. Simultaneous Measurement of Thermal and Mutual Diffusion Coefficients by Dynamic Light Scattering[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(4):0429002

高鹏, 赵贯甲, 尹建国, 等. 动态光散射法热/质扩散系数同时测量方法研究[J]. 光子学报, 2023, 52(4):0429002

动态光散射法热/质扩散系数同时测量方法研究

高鹏, 赵贯甲, 尹建国, 马素霞

(太原理工大学 电气与动力工程学院 循环流化床高效清洁燃烧与利用山西省重点实验室, 太原 030024)

摘 要: 流体工质的热、质扩散系数是表征其传热和传质的重要迁移性质, 往往需要采用不同设备测量获得。为探索可同时测量热、质扩散系数的动态光散射方法, 研究了采样时间、入射角、黏度、折射率偏差及路易斯数 Le 等因素对测量可靠性及精度的影响。利用二元混合流体正己烷/正癸烷、正己烷/正十六烷体系进行验证, 结果表明: 当采样时间为弛豫时间的 1.5~3 倍且入射角度为 $8^\circ\sim 12^\circ$ 时, 具有较低黏度、较高折射率偏差 ($>4\%$) 的体系且 Le 值为 10~80 时, 可以同时可靠地获取流体热、质扩散系数, 且测量不确定度低于 5%; 与已有方法对比, 热、质扩散系数的偏差分别为 4.00% 和 3.56%, 证明了该测量方法和系统的可靠性。

关键词: 动态光散射法; 热扩散系数; 质扩散系数; 正己烷; 正癸烷; 正十六烷

中图分类号: TK121

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235204.0429002

0 引言

热、质扩散系数是流体重要的物性参数, 是制冷、石油、化工等领域中的装备设计和流程优化的关键基础数据^[1-3]。常规的测量方法如全息干涉法、泰勒分散法需要构建一个混合的流动过程, 以获得质扩散系数, 此类方法系统复杂、控制难度大, 往往仅应用于常温附近实验条件, 更高的温度则会叠加温度场波动影响, 测量偏差较大。此外, 这些方法也无法同时获取热扩散系数。斯托克斯型磁力搅拌隔膜法测量环境为室温, 温度波动较大 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), 且仅能获得体系的质扩散系数; 激光脉冲法也仅能测得流体的热扩散系数。动态光散射法是基于宏观热力学平衡后, 流体体相在微观上的热力学性质涨落与宏观热力学性质间的对应关系, 在一定条件下可以同时获得热、质扩散系数, 而且测得的这两个参数是基于同一物理状态, 是研究体相传热和传质的重要手段。

在流体热、质扩散系数测量方面, CADOGAN S P 等^[4]采用泰勒分散法测量了 CO_2 与正己烷、正庚烷、正辛烷混合体系在 298~423 K 温度范围内的质扩散系数; MARBACH W 等^[5]采用斯托克斯型磁搅拌隔膜法获得了正己烷与正辛烷、正十二烷、正十六烷多浓度二元混合体系在温度为 298 K 时的质扩散系数; BOGATISHCHEVA N S 等^[6-7]采用激光脉冲法测量了己酸甲酯、庚酸甲酯、辛酸甲酯、癸酸乙酯在 305.15~400.15 K 温度范围内的热扩散系数; 钟秋等^[8]搭建了数字激光全息干涉法实验台, 测量了碳酸乙二酯在正庚烷和空气中的质扩散系数; 唐旭尧等^[9]采用光散射法对 R32/PAG 润滑油混合体系的黏度和质扩散系数进行了研究; 崔军卫等^[3]基于光散射法获得了气液二元体系的表面张力、黏度和扩散系数; 李超越等^[10]利用数字全息干涉法获取了 CO_2 在 RP5 航空燃油中的质扩散系数; 本课题组应用所搭建的动态光散射实验系统, 测量了 R1243zf、R1233zd(E)^[11]、R134a、正庚烷^[12] 和正己烷^[13] 的热扩散系数。利用动态光散射法同时可靠地获取流体的热、质扩散系数尚无系统的研究。

因此, 利用课题组搭建的动态光散射实验平台, 研究了采样时间、入射角度对实验测量的影响, 确定了

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51976132), 山西省揭榜招标项目(No. 202001101014)

第一作者: 高鹏, gaop688@163.com

通讯作者: 赵贯甲, xjtuthermo@foxmail.com

收稿日期: 2022-09-30; 录用日期: 2022-11-28

<http://www.photon.ac.cn>

可以同时可靠获取二元流体热、质扩散系数的体系折射率偏差和 Le 数,并选取正己烷/正癸烷、正己烷/正十六烷等体系进行了验证,为基于动态光散射法流体热、质扩散系数同时测量的方法和系统开发提供了理论支撑。

1 实验材料与原理

1.1 动态光散射理论

当流体达到宏观热力学平衡,在微观上,其体相中仍存在着温度、浓度波动^[14]。根据 ONSAGER L^[15] 理论可知:局部自发性的微观波动回归到平衡状态遵循与宏观弛豫过程相同的规律,因此研究清楚微观状态下流体微元热力学参数的弛豫规律,那么与之相关的宏观热力学参数即可获得。若将一束偏振激光入射至流体体相,由于体相中温度、压力、浓度涨落导致折射率相应的涨落,激发了不同方向的散射光,这些散射光携带有体相微元涨落的信息。考虑到激光与流体为弱相互作用,流体微观波动对于激光扰动的响应可视为线性的。根据线性响应理论^[16],考察微元的涨落等价于考察由其调制的散射光的弛豫变化规律,即散射光强度的时间相关方程,这就是动态光散射法测量扩散系数的理论基础。

根据流体力学理论,流体微观温度波动的弛豫时间 $\tau_{c,t}$ 和浓度波动的弛豫时间 $\tau_{c,c}$ 与热扩散系数 a 和质扩散系数 D_{12} 的关系分别为^[17]

$$a = \frac{1}{|q|^2 \tau_{c,t}} \quad (1)$$

$$D_{12} = \frac{1}{|q|^2 \tau_{c,c}} \quad (2)$$

式中, $|q|$ 表示介电常数波动的波数的模,考虑到动量守恒, q 可以由入射光波数 k_1 ($|k_1| = 2\pi n/\lambda_0$, λ_0 为激光波长, n 为介质折射率) 和散射光波数 k_s 的差值得

$$q = k_1 - k_s \quad (3)$$

如图 1,体相中入射光束照射到的区域与两个小孔 PH_1 和 PH_2 定义的空间立体角重合部分称为散射体积。散射体积内的电荷受到外加强电场作用激发出散射光。动态光的散射为准弹性散射,因此可以认为散射光波数的模等于入射光波数的模,即

$$|k_1| \approx |k_s| \quad (4)$$

结合式(4),当散射角 θ 足够小时,由图 1 中几何关系可将式(3)中 q 的模简化为

$$|q| = |k_1 - k_s| \approx \frac{2\pi n}{\lambda_0} \sin \theta \quad (5)$$

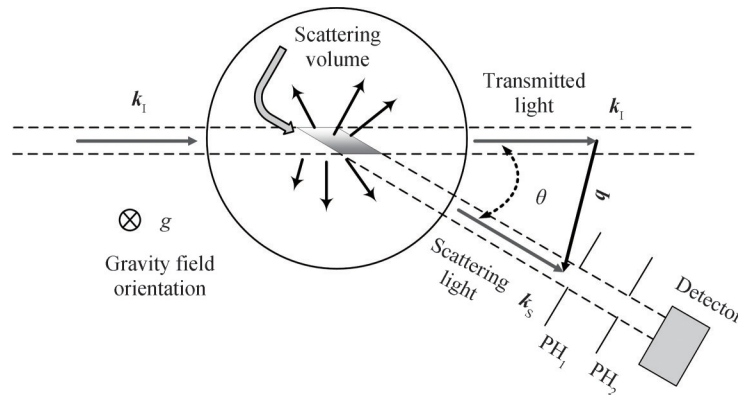


图 1 散射体积示意

Fig. 1 Schematic of the scattering volume

结合图 2 所示动态光散射几何示意图,根据折射定律 $n_0 \sin \theta_i = n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \theta$,式(5)可简化为

$$|q| = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin \theta_i \quad (6)$$

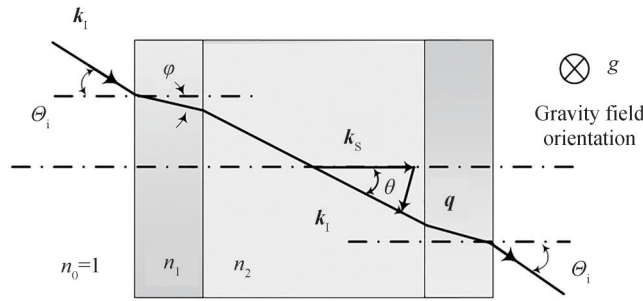


图2 动态光散射几何示意

Fig. 2 Schematic of dynamic light scattering geometry

式中, n_0 、 n_1 、 n_2 分别为激光在空气、窗口、介质中的折射率。

在外差条件下, 散射光强度 $I_s (= I_{s,t} + I_{s,c})$, $I_{s,t}$ 为温度波动引起的散射光强, $I_{s,c}$ 为浓度波动引起的散射光强) 远小于参考光强度 I_{L_0} , 二元混合体系局部温度、浓度波动引起的散射光强度的时间相关函数可以表示为^[18]

$$g^2(\tau) = b_0 + b_1 \exp(-\tau/\tau_{c,t}) + b_2 \exp(-\tau/\tau_{c,c}) \quad (7)$$

式中, b_0 为基线项, 表征了散射信号的本底噪声, 主要受颗粒运动和外界振动等因素的影响, 取值接近于 1; b_1 ($\approx 2I_{s,t}/I_{L_0}$) 和 b_2 ($\approx 2I_{s,c}/I_{L_0}$) 分别为温度扩散项和浓度扩散项信号的对比值, 在外差模式下均在 2% 以内, 此时可确保 $I_{L_0} > 100 I_{s,t}$ 或 $I_{s,c}$ 。结合式(1)和(2), 可获得热、质扩散系数。

1.2 实验材料

实验试剂详细信息如表 1。实验前, 采用孔径为 2 μm 的聚四氟乙烯过滤器除去液相中纳米级颗粒。

表 1 化学试剂基本信息

Table 1 Detailed information of chemical sample

Chemical	CAS No.	Molecular formula	Molar mass/($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Source	Purity (mass fraction)
<i>n</i> -Hexane	110-54-3	C_6H_{14}	86.18	Aladdin	0.993 5
<i>n</i> -Decane	124-18-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142.29	Aladdin	0.990 0
<i>n</i> -Hexadecane	544-76-3	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226.44	Sigma-Aldrich	0.990 0

1.3 样品制备

为研究体系折射率偏差等因素对实验结果的影响, 选取三组体系, 详细参数如表 2。表中 x_1 表示二元混合体系组分 1 的摩尔分数, n_3 、 n_4 分别为组分 1、2 的折射率。

表 2 i~iii 组二元体系参数 ($T = 298 \text{ K}$)

Table 2 i~iii groups of binary system parameters at 298 K

Group	Composition	x_1	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$n_3^{[19]}$	$n_4^{[20]}$	$(n_4 - n_3)/n_3/\%$
i	<i>n</i> -Hexane (1) + <i>n</i> -Decane (2)	0.501 0	0.493	1.371 4	1.409 9	2.80
ii	<i>n</i> -Hexane (1) + <i>n</i> -Hexadecane (2)	0.060 0	2.772	1.371 4	1.434 8	4.62
iii	<i>n</i> -Hexane (1) + <i>n</i> -Hexadecane (2)	0.852 0	0.493	1.371 4	1.434 8	4.62

在实验样品制备中, 使用精度为 0.000 1 g 的电子天平 (Mettler Toledo, 型号: LE204E) 称量各组分的质量, 不确定度为 $\pm 0.000 2 \text{ g}$ 。为保证混合体系均一稳定, 实验前使用磁力搅拌器以 200 r/min 转速匀速搅拌 1 h。氮气 (vol. = 99.99%) 作为保护气充入样品池, 避免实验过程中试剂高温氧化。

2 实验系统与结果分析

2.1 散射光路

实验系统如图 3, 单纵模激光器功率为 1 W, 激光波长为 532 nm, 实验时激光器采用功率为 700 mW, 经过长焦透镜准直以减小激光光束发散, 准直后的激光采用二分之一零级玻片和偏振分光棱镜的组合调整激

光的光强和偏振状态,再经反射镜反射至分光平片,分为两束光路。其中反射光束作为探测光,以 300 mW 功率入射至液体体相,由于液体透明且光强较弱,不会产生热透镜作用,因此加热效应可以忽略。该反射镜安装在高精度转台上,角度分辨率为 0.00067° ,用来精确控制激光入射角度;透射光束作为参考光,经中性密度片衰减后,通过反射镜入射液体体相,与散射光发生混频。混频后的光束穿过小孔被探测器接收,经光纤分束器分光产生具有一定时间延迟的两束光,这样的设计避免了当采样时间很短时,单光子计数器产生的后脉冲效应对实验测量的干扰。两束光分别在光子计数器将光信号转为电信号,电信号经过数字相关器用式(7)进行拟合,最终获取被测液体体相的弛豫时间 $\tau_{c,i}$ 和 $\tau_{c,c}$ 。

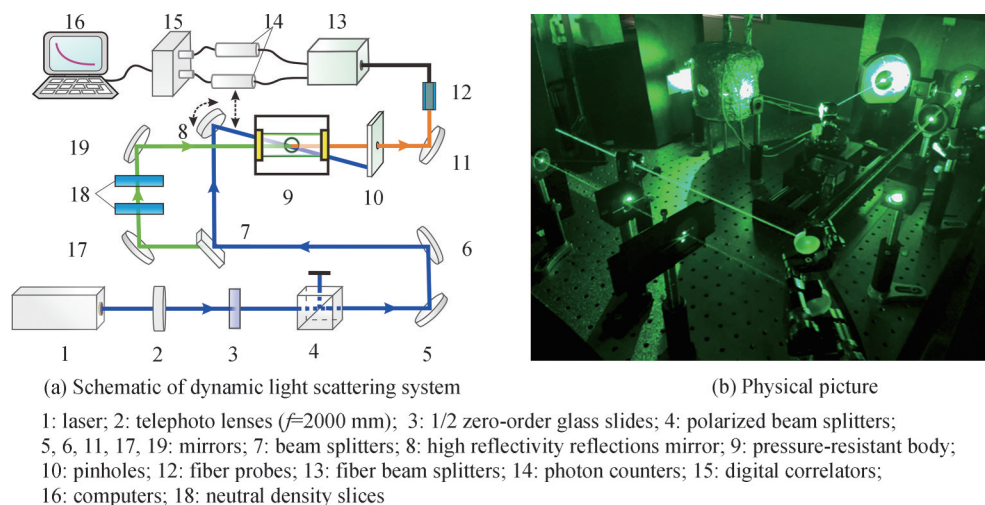


图3 动态光散射实验系统示意与实物

Fig. 3 Schematic and physical map of the dynamic light scattering experimental system

2.2 实验本体与控温系统

图4(a)为高温高压样品池示意图,由 316 不锈钢制作而成。四个石英窗口用 O 形圈密封,其中前后窗口用于激光透射,左右窗口为观察窗口;样品池顶部预留样品注入口;另外,两个盲孔用以安装控温及测温高精度铂电阻温度计。图4(b)为实验系统温度控制系统示意图,样品池外侧均匀缠绕电加热丝,为了保持温度稳定,电热丝外层包裹 5 mm 厚的保温层,并在样品池外侧整体加装隔热箱体。温度控制分别由温控器 (Fluke, 2100) 和测温仪 (ASL, F200) 精确控制,测温精度为 ± 10 mK,系统温度波动为 ± 5 mK,温度测量的扩展不确定度为 30 mK ($k=2$)。

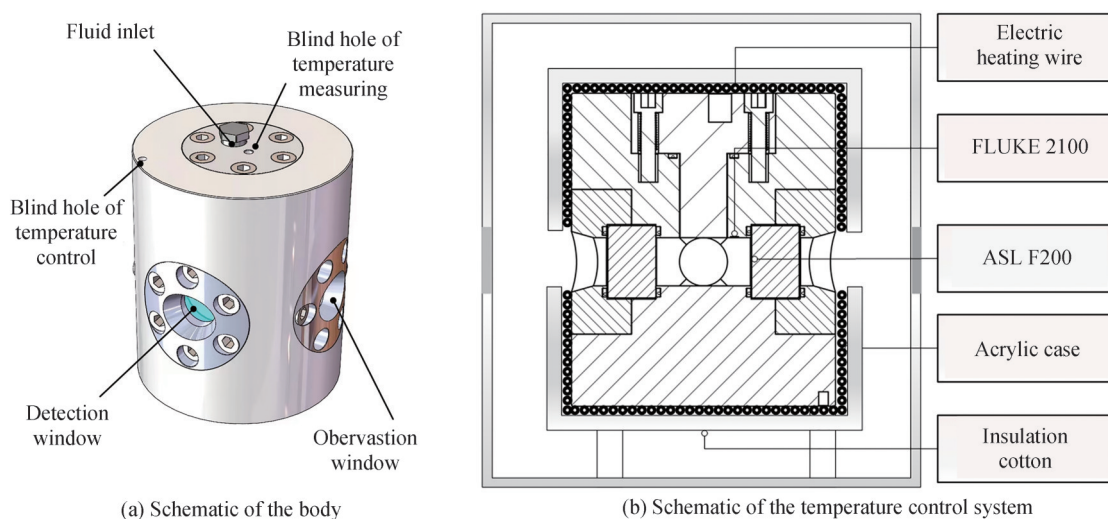


图4 实验本体与温度控制系统示意图

Fig. 4 Temperature regulation schematic of the experimental system

2.3 不确定度分析

热扩散系数和质扩散系数的不确定度^[21]计算式分别为

$$\frac{\Delta a}{a} (k=2) = 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau_{c,t}}{\tau_{c,t}}\right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta D_{12}}{D_{12}} (k=2) = 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau_{c,c}}{\tau_{c,c}}\right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2} \quad (9)$$

其中波数的不确定度来自激光的波长、入射角和折射率,激光波长的不确定度为 $\Delta\lambda/\lambda=0.02/532=0.0038\%$,入射角 θ_i 的不确定度 $\Delta\theta_i/\theta_i$ 为 $0.00067/1=0.067\%$,折射率的不确定度为 $\Delta n/n=0.004/1=0.4\%$,因此波数的不确定度 $\Delta q/q=0.41\%$ ($k=2$)。对于混合流体,温度、浓度波动的弛豫时间的标准不确定度分别为 2% 和 3% ,因此热扩散系数和质扩散系数的不确定度分别为 4.32% 和 6.22% ($k=2$)。

2.4 入射角度与采样时间的选择

由于入射角度和采样时间对实验影响较大,因此确定合理的采样时间和入射角度十分重要。一般地,二元混合体系中温度波动弛豫较快,而浓度波动弛豫较慢,因此,若采样时间过短,浓度波动的信号将无法全面包含;而采样时间过长,外界低频机械振动噪声将严重影响信号。因此选择合适的采样时间是可靠测量的重要因素之一。

入射角度过大,会使散射光强和弛豫时间急剧减小,很难保证探测信号的信噪比,同时温度信息的表达也会较为粗略,导致热扩散系数测量偏差增大;反之,入射角度过小,质扩散变慢,所需采样时间增加,则测量值同样会受低频噪声的影响。根据实验验证,采样时长为浓度波动弛豫时间的 $1.5\sim 3$ 倍且激光入射角为 $8^\circ\sim 12^\circ$ 时,实验系统具有较高的测量可靠性。

图5为等摩尔分数的正己烷/正癸烷体系在 $T=298\text{ K}$,采样时间为 $250\ \mu\text{s}$, $\theta_i=8.0^\circ$ 时获得的自相关函数。该自相关函数分别包含了局部温度波动和浓度波动两个模式,这两个模式分别用虚线和点划线表示,通过式(7)拟合后得到的温度、浓度波动的弛豫时间分别为 $\tau_{c,t}=(4.42\pm 0.0551)\ \mu\text{s}$ 和 $\tau_{c,c}=(148.28\pm 5.0202)\ \mu\text{s}$,不确定度分别为 1.24% 和 3.38% 。实验值与拟合方程最大偏差为 0.036% ,说明式(7)能够较好地拟合实验数据,拟合结果如表3。

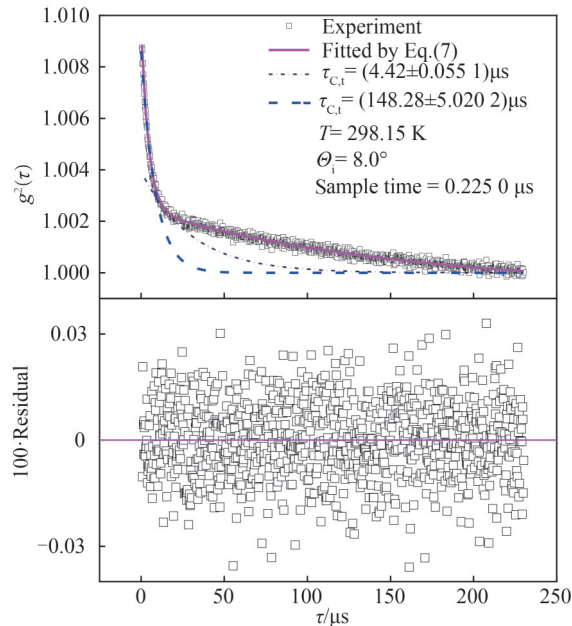


图5 等摩尔分数的正己烷/正癸烷体系归一化强度相关函数及偏差

Fig.5 Normalized intensity correlation function and deviation of equimolar fraction of *n*-Hexane/*n*-Decane system

表3 时间自相关函数参数拟合结果

Table 3 Fitting results of time autocorrelation function parameters

Coefficient	Fitting results	Uncertainty/%
b_0	0.999 39	0.05
b_1	0.017 07	0.76
$\tau_{c,i}/\mu\text{s}$	4.424 81	1.34
b_2	0.013 09	1.20
$\tau_{c,e}/\mu\text{s}$	148.280 2	3.38

2.5 结果分析

2.5.1 流体动力学模式验证

表4为 $T=298.15\text{ K}$,饱和状态下采用入射角范围为 $8^\circ\sim 12^\circ$ 时测得的第*i*组体系弛豫时间,并取倒数。若当波数模长 $q\rightarrow 0$ 时, $\tau_{c,i}(q)\rightarrow\infty$ 和 $\tau_{c,e}(q)\rightarrow\infty$,即体系温度和浓度波动引起的波的生命周期将无限长,符合这样特征的波动模式即为流体动力学模式^[22]。考察 $\tau_{c,i}^{-1}$ 和 $\tau_{c,e}^{-1}$ 分别与 q^2 的关系,如图6(a),弛豫时间的倒数与 q^2 为过坐标零点的直线,很好地满足上述定义,因此流体体相由温度和浓度局部波动激发的波是流体动力学模式。

表4 流体动力学模式验证数据

Table 4 Validation of hydrodynamic modes

$\theta_i/(\circ)$	$q^2/(\times 10^{-12}\text{ m}^{-2})$	$\tau_{c,i}^{-1}/(\times 10^{-4}\text{ s}^{-1})$	$\tau_{c,i}$	$\tau_{c,e}^{-1}/(\times 10^{-4}\text{ s}^{-1})$	$\tau_{c,e}$	$a/(\times 10^9\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$D_{12}/(\times 10^9\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
8.00	2.70	22.06	4.42	0.67	148.28	81.65	2.46
8.20	2.84	22.89	4.37	0.69	144.93	80.66	2.42
8.40	2.98	24.36	4.11	0.73	136.99	81.85	2.45
9.00	3.41	27.24	3.67	0.82	121.95	79.81	2.41
10.00	4.21	34.41	2.91	1.03	97.09	81.81	2.44
11.00	5.08	41.20	2.43	1.23	81.30	81.13	2.43
12.00	6.03	49.33	2.03	1.44	69.44	81.81	2.38

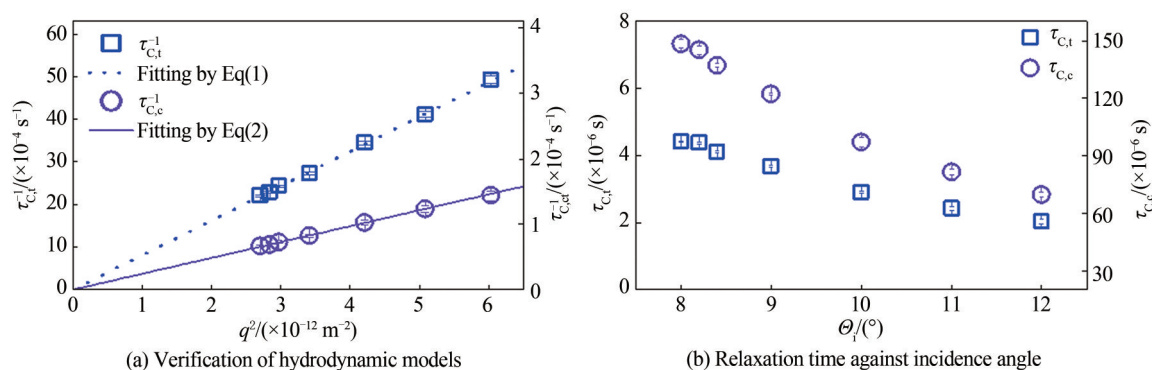


图6 等摩尔分数的正己烷/正癸烷体系温度波动和浓度波动的流体动力学验证模式及入射角-豫时间关系
Fig. 6 Hydrodynamic modes verification for temperature and concentration fluctuations of *n*-Hexane/*n*-Decane system with equal molar fraction and relation between incident angle and relaxation time

三组体系分别在 $298.15\sim 393.15\text{ K}$ 、 $298.15\sim 448.15\text{ K}$ 和 $298.15\sim 398.15\text{ K}$,饱和状态下测得热、质扩散系数实验数据,同时将来源于NIST REFPROP 10.0^[23]热扩散系数数据和文献中质扩散系数^[5, 24]列于表5。表中 a^* 为NIST REFPROP 10.0热扩散系数数据^[23], D_{12}^* 、 D_{12}^{**} 、 D_{12}^{***} 为质扩散系数文献数据^[5, 24]。

将测得的热、质扩散系数实验数据分别拟合为关于温度的三次多项式,即

$$a = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (10)$$

$$D_{12} = D_0 + D_1 T + D_2 T^2 + D_3 T^3 \quad (11)$$

式中, $a_0\sim a_3$, $D_0\sim D_3$ 分别为热、质扩散系数关联式的拟合参数,详细结果如表6。

表 5 i~iii 组体系热、质扩散系数实验数据及文献和 NIST REFPROP 10.0 数据
 Table 5 i~iii Thermal and mutual diffusivity experimental data and literature data and NIST Refprop 10.0 data

T/K	$a /$ ($\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$100\Delta a/a$	$a^* /$ ($\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{12} /$ ($\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	100 $\Delta D_{12}/D_{12}$	$D_{12}^{**}/$ ($\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{12}^{***}/$ ($\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Le
Group i								
298.15	80.79	3.54	82.66	2.44	3.50	2.53	—	33.14
303.15	79.39	3.97	81.45	2.59	3.91	—	—	30.57
313.15	76.55	3.83	79.08	2.99	3.42	—	—	25.59
323.15	75.07	3.75	76.80	3.33	3.23	—	—	22.52
333.15	72.34	3.62	74.61	3.87	3.53	—	—	18.68
343.15	70.19	3.51	72.51	4.28	3.34	—	—	16.42
353.15	67.09	3.35	70.51	4.58	3.56	—	—	14.65
363.15	65.46	3.27	68.61	5.11	2.97	—	—	12.82
373.15	63.01	3.15	66.81	5.55	3.61	—	—	11.35
383.15	61.92	3.17	65.12	6.14	3.91	—	—	10.09
393.15	59.89	2.99	63.51	6.50	4.42	—	—	9.22
Group ii								
298.15	84.34	3.81	—	0.85	9.89	—	0.86	98.96
303.15	83.35	3.27	—	0.96	5.83	—	—	88.18
308.15	82.25	3.09	—	1.03	5.44	—	—	80.20
313.15	81.07	2.55	—	1.12	4.93	—	—	72.67
323.15	79.67	2.13	—	1.35	4.59	—	—	59.16
333.15	76.43	1.61	—	1.71	4.33	—	—	44.71
348.15	74.12	2.31	—	1.97	3.94	—	—	37.55
373.15	68.81	1.66	—	2.66	3.50	—	—	25.85
398.15	65.22	2.31	—	3.75	3.13	—	—	17.40
423.15	60.83	2.82	—	4.24	3.87	—	—	14.34
448.15	57.24	3.21	—	4.73	4.01	—	—	12.11
Group iii								
298.15	81.54	2.25	—	1.97	2.28	—	—	41.43
308.15	78.07	3.57	—	2.18	2.91	—	—	35.75
323.15	73.36	2.49	—	2.62	1.73	—	—	28.00
338.15	70.79	2.19	—	3.13	1.43	—	—	22.63
353.15	67.86	2.14	—	3.67	1.26	—	—	18.50
368.15	63.54	2.39	—	4.18	1.87	—	—	15.19
383.15	59.91	2.38	—	4.74	3.09	—	—	12.63
398.15	56.72	2.51	—	5.14	3.45	—	—	11.03

采用最大偏差(Maximum Relative Deviation, MRD)和平均绝对偏差(Absolute Average Relative Deviation, AARD)评估关联式拟合结果,其定义分别为

$$\text{MRD} = 100 \times \text{Max} \left\{ \left(E_{\text{xpi}} - C_{\text{alci}} \right) / E_{\text{xpi}} \right\} \quad (12)$$

$$\text{AARD} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| E_{\text{xpi}} - C_{\text{alci}} \right| / E_{\text{xpi}} \quad (13)$$

式中, E_{xpi} 、 C_{alci} 分别表示热/质扩散系数实验数据和拟合关联式(10)、(11)的计算值, N 表示实验数据点数。

图 7 为 i 组体系在 298.15~393.15 K, 饱和状态下热、质扩散系数实验数据, 同时将 NIST REFPROP 10.0 和文献数据示于相同图中。其中, 热扩散系数实验数据采用式(10)拟合, 实验值与关联式计算值之间最大偏差为 1.50%, 平均绝对偏差为 0.66%。本系统所测热扩散系数与 NIST REFPROP 10.0 所得数据趋

表 6 i-iii组热、质扩散系数多项式拟合参数

Table 6 Polynomial fitting parameters of thermal and mutual diffusivity for groups i-iii

Coefficient	Group i	Group ii	Group iii
$a_0/(\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	-127.243 55	218.483 36	694.626 51
$a_1/(\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	2.333 62	-0.729 65	-4.868 72
$a_2/(\times 10^{12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	-7.889 08	1.168 81	13.091 44
$a_3/(\times 10^{16} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-3})$	80.499 60	-7.665 7	-122.788 09
$D_0/(\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	3.213 80	52.303 39	73.651 45
$D_1/(\times 10^9 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-0.055 17	-0.463 18	0.667 16
$D_2/(\times 10^{12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	0.221 20	1.329 41	1.990 94
$D_3/(\times 10^{15} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-3})$	0.151 05	-1.188 76	-1.877 24

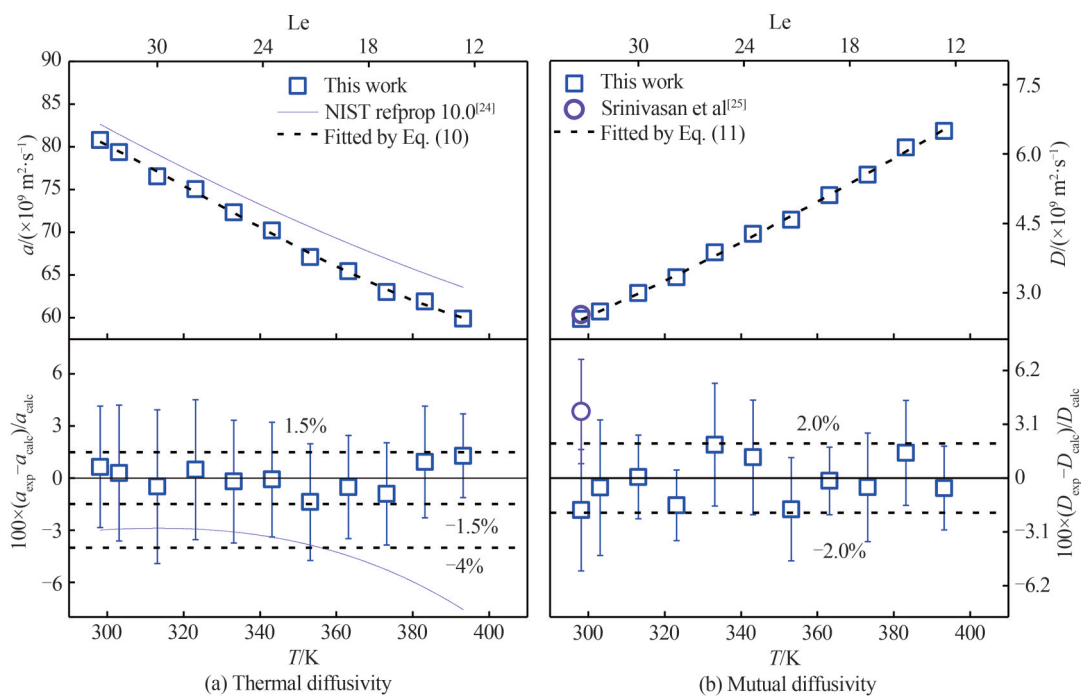


图 7 等摩尔分数的正己烷/正癸烷体系热扩散系数实验数据与拟合方程及 NIST REFPROP 10.0 数据对比
Fig. 7 Comparison of experimental data and fitting equation of thermal diffusivity of *n*-Hexane/*n*-Decane system with equimolar fraction and NIST REFPROP 10.0 data.

势相同,且平均偏差在 4.00% 以内;质扩散系数采用式(11)拟合的最大偏差为 2.00%,平均绝对偏差为 1.06%。与文献值比较,偏差为 3.56% 且在不确定度范围内可以互相覆盖,很好地验证了本文实验系统同时测量热、质扩散系数的可靠性。

2.5.2 实验结果分析

图 8、9 分别给出了 ii, iii 组体系分别在 298.15~448.15 K 和 298.15~398.15 K 饱和状态下热、质扩散系数的实验值以及文献数据。热扩散系数与拟合方程计算值最大拟合偏差分别为 1.10% 和 1.00%,平均绝对偏差分别为 0.34% 和 1.95%;质扩散系数最大偏差分别为 5.62% 和 1.00%,平均绝对偏差分别为 2.58% 和 0.31%。ii 组体系质扩散系数与 MARBACH W^[5] 等所测数据偏差为 0.86%,且在误差棒范围之内。

从图 7~9 可以直观地看出,三组体系热扩散系数随温度升高而减小,不确定度随温度变化较小,质扩散系数随温度升高而增大,不确定度随温度变化较大。热扩散系数平均不确定度分别为 3.46%、2.61% 和 2.49%;质扩散系数平均不确定度分别为 3.58%、5.16% 和 2.25%。

Le 值过大或过小时,扩散系数实验值不确定度均较大,因此 Le 值可作为动态光散射法同时测量热、质扩散系数可靠性的判断依据。此外,实验发现 Le 数随温度的升高而减小,扩散系数的不确定度随 Le 数的减

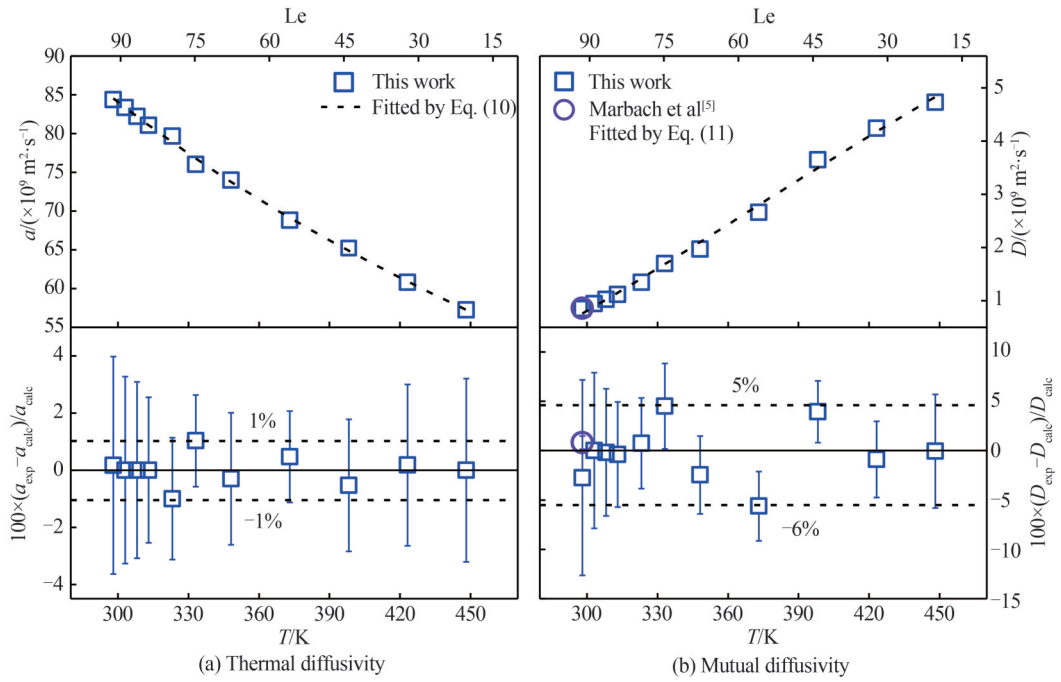


图 8 摩尔分数为 0.06/0.94 的正己烷/正十六烷体系热、质扩散系数实验数据与拟合方程及文献值比较
 Fig. 8 Comparison of the experimental data of thermal diffusivity and mutual diffusivity of *n*-Hexane/*n*-Hexadecane system with mole fractions of 0.06/0.94 respectively, fitted equations and literature values

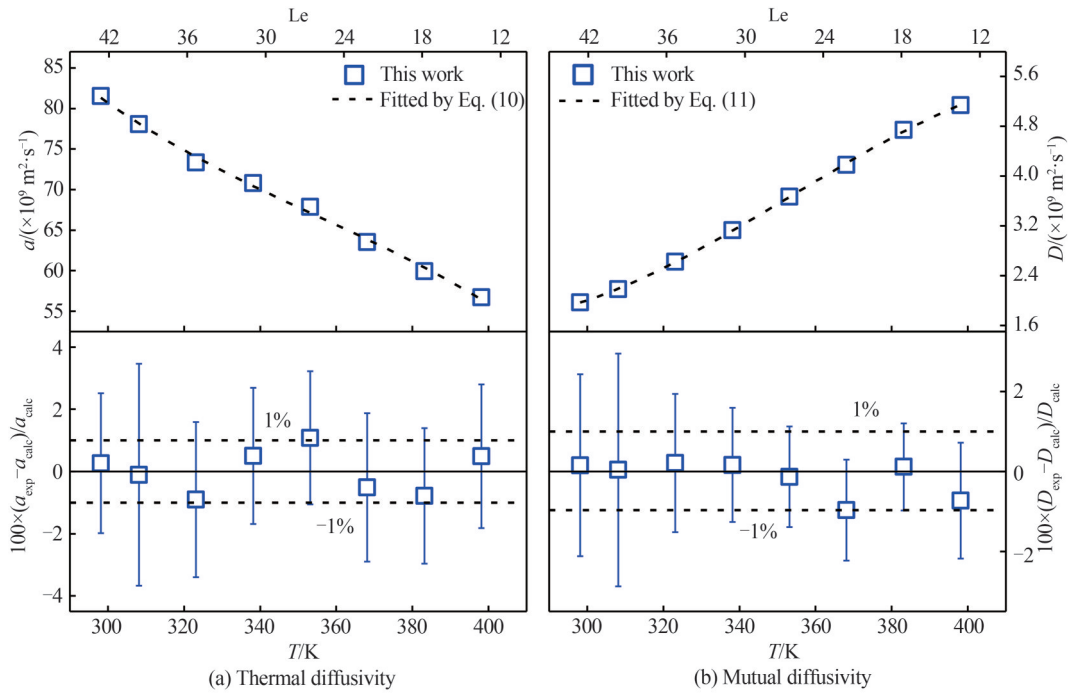


图 9 摩尔分数为 0.852/0.148 的正己烷/正十六烷体系热、质扩散系数实验数据与拟合方程
 Fig. 9 Experimental data and fitting equation of thermal diffusivity and mutual diffusivity of *n*-Hexane/*n*-Hexadecane system with mole fractions of 0.852/0.148 respectively

小,先减小后增加,趋势与 PISZKO M 等^[25]测得的一致。当 Le 接近 100 时,热扩散系数的不确定度较小,为 3.81%,质扩散系数的不确定度较大,达到了 9.89%;当 Le 数接近 10 时,热、质扩散系数的不确定度均逐渐增大,且热扩散系数的不确定度变化幅度小于质扩散系数的不确定度;当 Le 数接近 1 时,温度、浓度波动的信号较难分开,同时测量会导致不确定度偏大。综上 Le 数在 10~80 的范围内,同时测得热、质扩散系数不确定度在 5% 以内。

由 ii, iii 组体系的数据对比可知在相同温度下, 折射率偏差较大的组热、质扩散系数测量结果的不确定度较小, 与 KOLLER T M 等^[26]的结果吻合, 由此分析, 当折射率偏差较小时, 通常温度波动的信号占据主导, 导致温度、浓度波动信号较难分开。选取折射率偏差大于 4% 的体系精度较高, 不确定度在 4% 以内。

由 ii, iii 组体系的数据对比可知黏度对于热扩散系数的测量精度影响较小, 质扩散系数测量精度受黏度影响较大。由此分析二元体系黏度的增加, 混合物组分的流动性降低, 减缓了微观浓度波动的衰减, 使得采集的信号受到削弱, 在低温环境下尤为显著, 随着温度的增加, 体系的黏度有所下降, 微观浓度波动增加, 不确定度逐渐减小。

3 结论

本文系统地研究了采用动态光散射法同时获得二元液相混合体系热、质扩散系数的方法。通过测量正己烷/正癸烷与正癸烷/正十六烷等二元混合体系的扩散系数, 得到以下结论: 1) 本系统测量等摩尔分数的正己烷/正癸烷体系的热、质扩散系数与拟合值最大偏差分别为 1.5% 和 2%, 平均绝对偏差分别为 0.66%, 1.06%, 与文献值比较, 偏差为 3.56%, 验证了该系统同时测量热、质扩散系数的可靠性。2) 获得了正己烷/正癸烷、正己烷/正十六烷和正己烷/正十六烷摩尔分数分别为 0.50/0.50、0.06/0.94、0.85/0.15 在饱和状态下温度范围分别为 298.15~393.15 K、298.15~448.15 K 和 298.15~398.15 K, 的热、质扩散系数及其关联式。3) 推荐采样时间为浓度波动弛豫时间的 1.5~3 倍, 激光入射角为 8°~12°, 测量的准确性较好, 与文献值偏差在 4% 以内。4) 当待测体系满足折射率偏差大于 4% 或书 Le 数在 10~80 区间时, 同时测得热、质扩散系数的不确定度在 5% 以内。

参考文献

- [1] WEI Wenjian, DING Guoliang, HU Haitao, et al. Models of thermodynamic and transport properties of POE/VG68 and R410A/POE VG68 mixture[J]. Journal of Refrigeration, 2007, 28(1): 37-44.
魏文建, 丁国良, 胡海涛, 等. R410A 制冷剂和 POE/VG68 润滑油混合物热物性模型[J]. 制冷学报, 2007, 28(1): 37-44.
- [2] SAZHIN S S. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: recent results and unsolved problems[J]. Fuel, 2017, 196: 69-101.
- [3] CUI Junwei, BI Shengsha, ZHAO Guanxia, et al. Simultaneously determination of dynamic viscosity, interfacial tension, diffusivity of binary mixtures by dynamic light scattering method[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(2): 266-270.
崔军卫, 毕胜山, 赵贯甲, 等. 光散射法同时测量气液二元体系的黏度、界面张力和热、质扩散系数的研究[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(2): 266-270.
- [4] CADOGAN S P, MISTRY B, WONG Y, et al. Diffusion coefficients of carbon dioxide in eight hydrocarbon liquids at temperatures between (298.15 and 423.15) K at pressures up to 69 MPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(11): 3922-3932.
- [5] MARBACH W, HERTZ H G, WEINGARTNER H. Self- and mutual diffusion coefficients of some binary liquid *n*-alkane mixtures—a velocity correlation study[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1995, 189(1): 63-79.
- [6] BOGATISHCHEVA N S, FAIZULLIN M Z, NIKITIN E D. Heat capacities and thermal diffusivities of some *n*-alkanoic acid methyl esters[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 130: 33-37.
- [7] BOGATISHCHEVA N S, FAIZULLIN M Z, NIKITIN E D. Heat capacities and thermal diffusivities of *n*-alkane acid ethyl esters—biodiesel fuel components[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, 91(9): 1647-1653.
- [8] ZHONG Qiu, HE Maogang, GUO Ying, et al. Measurement of mass diffusion coefficients of diethyl carbonate in heptane and in air[J]. Chemical Engineering, 2010, 38(6): 57-60.
钟秋, 何茂刚, 郭盈, 等. 碳酸二乙酯在正庚烷和空气中质扩散系数测量[J]. 化学工程, 2010, 38(6): 57-60.
- [9] TANG Xuyao, BI Shengshan, WANG Yang, et al. Experimental study on viscosity and mutual diffusivity of R32/PAG lubricant system[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(2): 296-299.
唐旭尧, 毕胜山, 王阳, 等. R32/PAG 润滑油体系的黏度和质扩散系数实验研究[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(2): 296-299.
- [10] LI Chaoyue, FENG Shiyu, XU Lei, et al. Measurement of mass diffusion coefficient of CO₂ in RP5 jet fuel[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2022, 48(3): 412-418.
李超越, 冯诗愚, 徐雷, 等. CO₂ 在 RP5 航空燃油中的质扩散系数测量[J]. 北京航空航天大学学报, 2022, 48(3): 412-418.

- [11] ZHAO G J, YUAN Z M, ZHANG X, et al. Saturated liquid kinematic viscosity, surface tension and thermal diffusivity of two low-GWP refrigerants 3, 3, 3-trifluoropropene (R1243zf) and trans-1-chloro-3, 3, 3-trifluoro-1-propene (R1233zd (E)) by light scattering method[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 127: 194-202.
- [12] ZHAO Guanjia, BI Shengshan, WU Jiangtao, et al. Development of light scattering system for transport properties measurement[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(1): 227-233.
赵贯甲, 毕胜山, 吴江涛, 等. 光散射法流体迁移性质光学测量实验系统[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(1): 227-233.
- [13] WANG Yirui, ZHAO Guanjia, YIN Jianguo, et al. Development of experimental system for liquid thermal diffusion by dynamic light scattering method[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(1): 378-383.
王依芮, 赵贯甲, 尹建国, 等. 光纤动态光散射法液体热扩散实验系统研制[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(1): 378-383.
- [14] DE ZARATE J M O, SENEGERS J V. Hydrodynamic fluctuations in fluids and fluid mixtures[M]. Oxford: Elsevier, 2006: 239-246.
- [15] ONSAGER L. Reciprocal relations in irreversible processes. I[J]. Physical Review, 1931, 37(4): 405.
- [16] ZWANZIG R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1965, 16(1): 67-102.
- [17] BERNE B J, PECORA R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics[M]. North Chelmsford: Courier Corporation, 2000: 254-255.
- [18] LEIPERTZ A, FRÖBA A P. Diffusion measurements in fluids by dynamic light scattering[J]. Diffusion in Condensed Matter, 2005: 579-618.
- [19] AMINABHAVI T M, PATIL V B, ARALAGUPPI M I, et al. Density, viscosity, and refractive index of the binary mixtures of cyclohexane with hexane, heptane, octane, nonane, and decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996, 41(3): 521-525.
- [20] MEHRA R. Application of refractive index mixing rules in binary systems of hexadecane and heptadecane with *n*-alkanols at different temperatures[J]. Journal of Chemical Sciences, 2003, 115(2): 147-154.
- [21] CUI J W, ZHAO G J, BI S S, et al. Thermal diffusivity measurements of R1234yf and R1234ze (E) under saturation conditions using dynamic light scattering method[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 86: 133-138.
- [22] BERNE B J, PECORA R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics[M]. North Chelmsford: Courier Corporation, 2000: 226-227.
- [23] LEMMON E W, BELL I H, HUBER M L, et al. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 10.0, national institute of standards and technology[DB/OL]. (2021-06-01) [2022-09-30]. https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm? pub_id=912382.
- [24] SRINIVASAN S, MEZQUIA D A, BOU-ALI M M, et al. Thermodiffusion and molecular diffusion in binary *n*-alkane mixtures: experiments and numerical analysis[J]. Philosophical Magazine, 2011, 91(34): 4332-4344.
- [25] PISZKO M, WU W, WILL S, et al. Thermal and mutual diffusivities of fuel-related binary liquid mixtures under pre-combustion conditions[J]. Fuel, 2019, 242: 562-572.
- [26] KOLLER T M, KLEIN T, CHEN J, et al. Simultaneous analysis of equilibrium fluctuations at the surface and in the bulk of a binary liquid mixture by dynamic light scattering[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121(48): 10950-10956.

Simultaneous Measurement of Thermal and Mutual Diffusion Coefficients by Dynamic Light Scattering

GAO Peng, ZHAO Guanjia, YIN Jianguo, MA Suxia

(Key Laboratory of Clean and Efficient Combustion and Utilization in the Circulating Fluidized Bed, College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The thermal and mutual diffusion coefficients of fluid working fluids are important transfer properties that characterize their heat and mass transfer in the field of refrigeration, petroleum, chemical and others. Reliable thermal and mutual diffusion coefficient data are normally necessary for design and optimization of the equipment and process. The thermal and mutual diffusion coefficients can be determined with different equipment. The dynamic light scattering method owns the advantages of measuring

properties under equilibrium condition and in the non-contact and absolute way. However, it is still not an easy way to obtain the two properties simultaneously and reliably by the dynamic light scattering method. Therefore, the present study tries to understand the influence of sampling time, incident angle, viscosity, refractive index deviation and Lewis number Le in dynamic light scattering method on the reliability and accuracy of the method. In consideration of the difference of viscosity and refractive index, three binary systems of *n*-Hexane/*n*-Decane, *n*-Hexane/*n*-Hexadecane and *n*-Hexane/*n*-Decane at the defined molar fractions (0.50/0.50, 0.06/0.94 and 0.85/0.15, respectively) are selected as reference fluids. The first and third systems have similar viscosity, but different refractive index difference of the components; the second and third systems have similar refractive index difference, but different viscosity. The measurement is performed in the saturated condition at different sampling times, incident angles and in a wide temperature range. Correlations are established based on the experimental data for both properties. The results show that the thermal diffusion coefficient and Le number decrease as the temperature increases, while the mutual diffusion coefficient increases as the temperature increases. The relaxation times of temperature fluctuations and concentration fluctuations of the binary system of *n*-Hexane and *n*-Decane with equal molar fractions satisfy a proportional relationship with the inverse of the square of the wave number, and the temperature and concentration fluctuations corresponding to the heat and mutual diffusion coefficients are verified to be consistent with the hydrodynamic model at the same time. The maximum fitting deviations between the measured thermal diffusivity and the calculated value of the fitting equation are 1.50%, 1.10% and 1.00% respectively, and the average absolute deviations are 4.00%, 0.34% and 1.95% respectively; the maximum deviations of mutual diffusion coefficient are 2.00%, 5.62% and 1.00% respectively, and the average absolute deviations are 1.06%, 2.58% and 0.31% respectively. As the sampling time is 1.5 to 3 times of the relaxation time, the incident angle is between 8° and 12°, the system has lower viscosity and higher refractive index deviation (>4%) and the Le value is 10~80, so it is possible to obtain both the thermal and mutual diffusion coefficients of the binary mixtures with an uncertainty of less than 5%. The dynamic light scattering experimental system developed in this study can be used to obtain the thermal and mutual diffusion coefficients of various complex binary systems simultaneously under the above defined conditions, providing a method for the study of diffusion in complex binary systems.

Key words: Dynamic light scattering; Mutual diffusivity; Thermal diffusivity; *n*-Hexane; *n*-Decane; *n*-Hexadecane

OCIS Codes: 290.5820; 120.4820; 060.2840