

FENÓMENOS DE TRASPORTE EN METALURGIA EXTRACTIVA

Clase 03/05

Transporte de Masa

Prof. Leandro Voisin A, MSc., Dr.

Académico – Universidad de Chile

Jefe del Laboratorio de Pirometalurgia

Investigador Senior - Tohoku University, Japan.



Difusión de masa en estado no estacionario

La concentración de las especies cambia con el tiempo. Se debe desarrollar una serie de ecuaciones que permitan calcular la composición en función del tiempo y la localización. Para hacer esto se usa la expresión general de balance de material:

$$\mathbf{Acumulación = Entrada + Generación - Salida - Consumo}$$

En el caso de un sistema no reactivo sin los términos de generación y consumo se tiene:

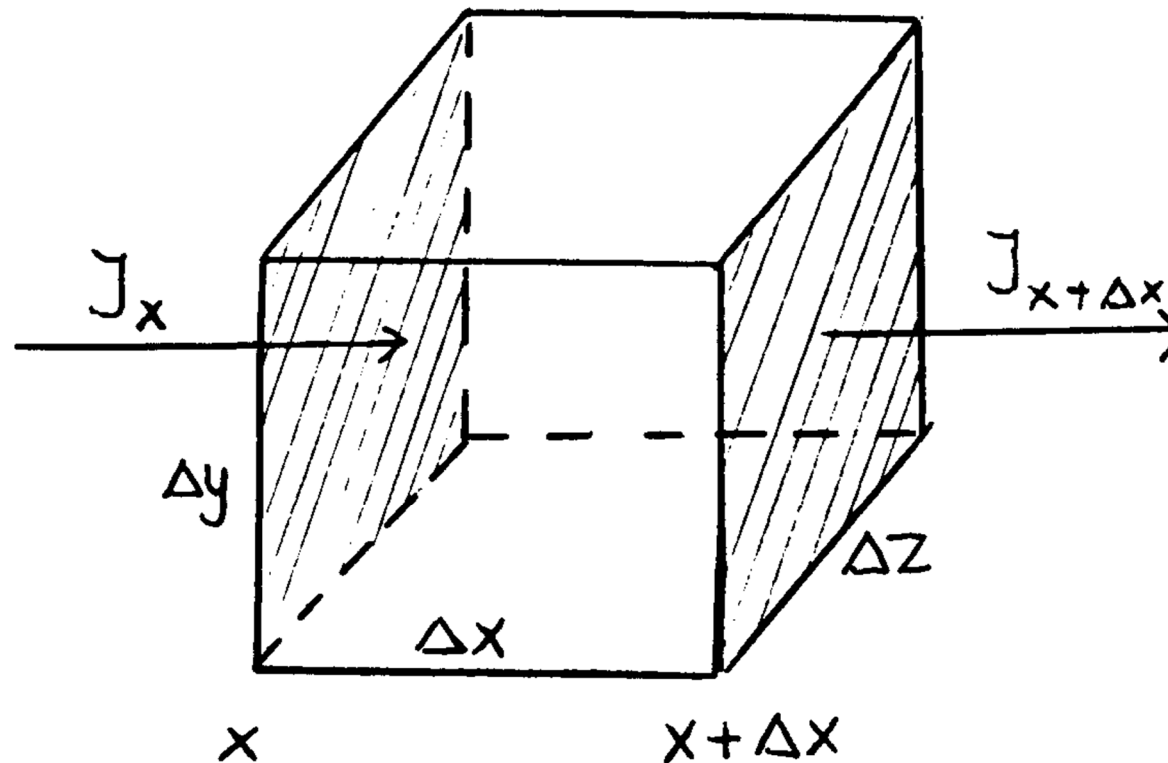
$$\mathbf{Acumulación = Entrada - Salida}$$

Esto se aplica al sistema total ó a un volumen de control que se quiere encontrar. Para transferir esto a una expresión matemática se debe

- i) especificar el volumen de control con sus límites bien definidos, y*
- ii) reemplazar sus términos con ecuaciones matemáticas.*

Difusión de masa en estado no estacionario

Para desarrollar una ecuación unidimensional consideremos la figura siguiente con un coeficiente de difusión constante



Difusión de masa en estado no estacionario

Las moléculas de A difunden en la dirección x dentro del volumen de control $\Delta x \Delta y \Delta z$ a través de un área seccional $\Delta y \Delta z$ en una ubicación $x + \Delta x$. En la ubicación x el flujo (mol A/s) de moléculas de A que entran en el volumen elemental es:

$$J_x = -D_{AB} \Delta y \Delta z \left(\frac{d[A]}{dx} \right)_x$$

Donde $(d[A]/dx)$ es el gradiente de concentración en la ubicación x . el flujo que sale en $x + \Delta x$ es:

$$J_{x+\Delta x} = -D_{AB} \Delta y \Delta z \left(\frac{d[A]}{dx} \right)_{x+\Delta x} = -D_{AB} \Delta y \Delta z \left(\frac{d([A]) + \frac{d[A]}{dx} \Delta x}{dx} \right) = \dots$$

$$\dots - D_{AB} \Delta y \Delta z \left(\frac{d[A]}{dx} + \frac{d^2[A]}{dx^2} \Delta x \right)$$

Difusión de masa en estado no estacionario

El flujo neto dentro del sistema (flujo entra – flujo sale) es:

$$J_x - J_{x+\Delta x} = D_{AB} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{d^2 [A]}{dx^2} = D_{AB} \Delta V \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Este flujo neto conduce a un cambio en la concentración dentro del volumen elemental:

$$\text{Cambio} = \Delta V \cdot \frac{d[A]}{dt} = J_x - J_{x+\Delta x} = D_{AB} \Delta V \cdot \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Así, se obtiene la llamada segunda ley de difusión de Fick:

$$\frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Para resolver esta ecuación se necesitan dos ecuaciones de borde y las condiciones iniciales.

Difusión de masa en estado no estacionario

Tabla 1.

ecuaciones de difusión en estado no estacionario para distintas geometrías considerando gradiente de concentración sólo en -x ó -r.

Sólido	Ecuación
Placa plana	$\frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{d^2[A]}{dx^2}$
Cilindro	$\frac{d[A]}{dt} = \frac{D_{AB}}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d[A]}{dr} \right)$
Esfera	$\frac{d[A]}{dt} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[A]}{dr} \right)$

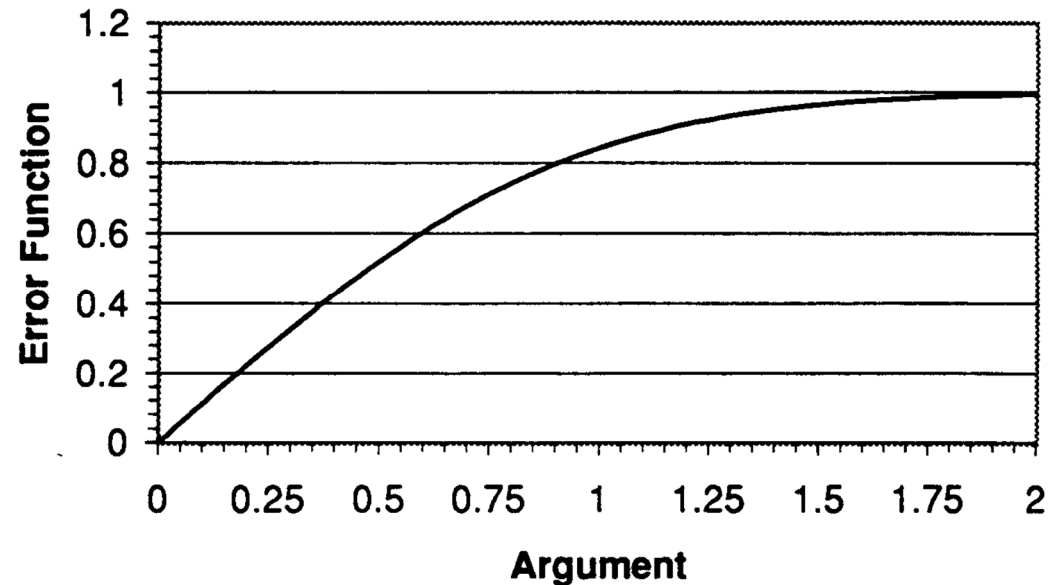
Modelo semi-infinito

- ✓ *Este modelo asume que el cambio de concentración que toma lugar en la superficie no tiene tiempo para afectar todo el sistema.*
- ✓ *Es aplicable cuando el proceso se efectúa en un corto período de tiempo ó el sistema es muy grande.*
- ✓ *Se asume en casos en que la difusión de las especies penetran una corta distancia dentro del sólido.*
- ✓ *En términos de difusión: en un sólido semi infinito con una concentración constante en la superficie después del tiempo cero, la concentración en función del tiempo y la posición esta dada por:*

$$\frac{[A(x, t)] - [A_s]}{[A_0] - [A_s]} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$

Difusión de masa en estado no estacionario

$$\frac{[A(x,t)] - [A_s]}{[A_0] - [A_s]} = \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$



donde:

$A(x,t)$ - concentración de A a una distancia x de la superficie

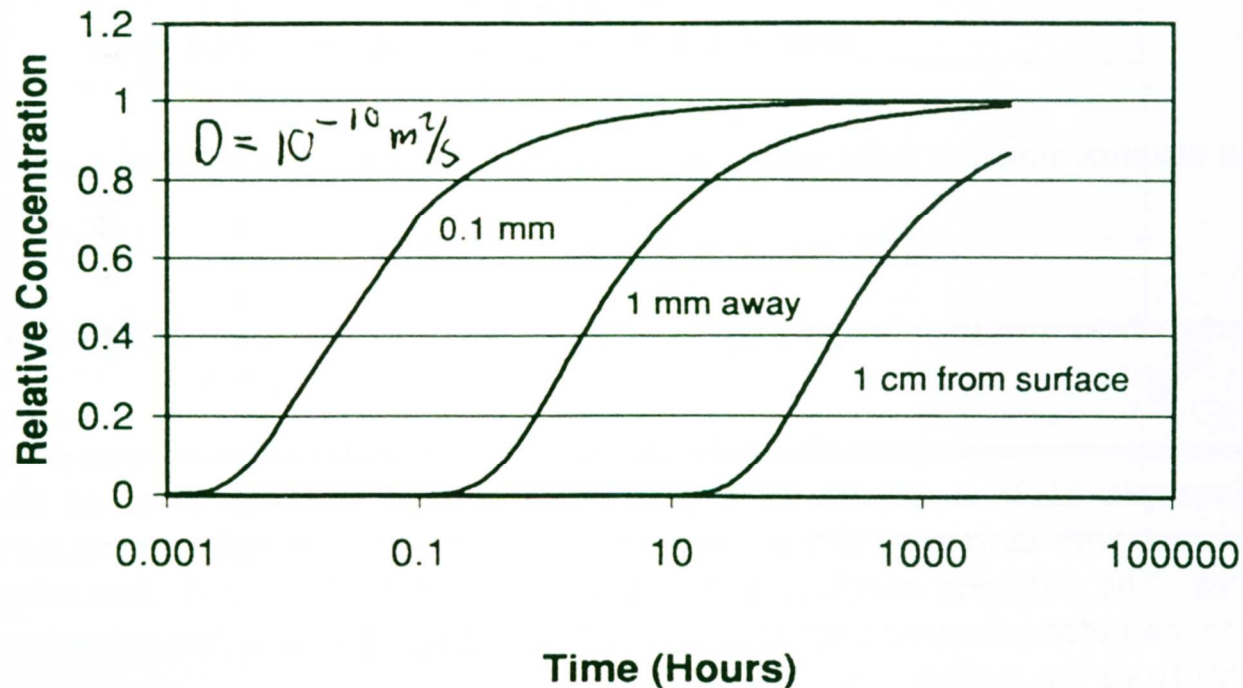
A_s - concentración en la superficie

A_0 - concentración inicial

D_{AB} - coeficiente de difusión de A en el sólido.

Esta ecuación es similar a aquella de conducción de calor en estado no estacionario. La función error «erf» varía de cero a 1 así como el argumento $x/(4D_{AB}t)^{1/2}$ aumenta de 0 a ∞ .

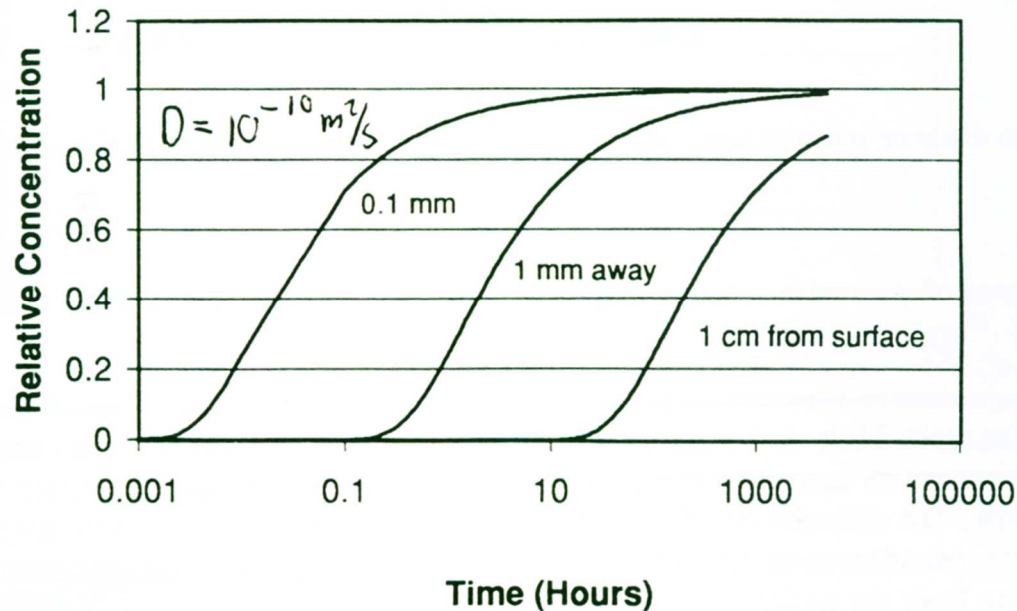
Difusión de masa en estado no estacionario



Inmediatamente que el cambio ha tomado lugar en la superficie, el tiempo t es básicamente cero, y el argumento que es proporcional a $1/t^{1/2}$, es muy grande.

La función error es entonces 1 y la concentración $A(x,0)$ en cualquier ubicación fuera de la superficie es igual a su valor inicial A_0 . La concentración de A en la superficie desde un $t = 0$ aumenta a $t = 1$.

Difusión de masa en estado no estacionario



$$F_o = \frac{D_{AB} \cdot t}{L^2}$$

Se debe notar que de 1 a 10 mm fuera de la superficie, toma un tiempo relativamente largo como para que tome lugar cualquier cambio. Los procesos difusivos en sólidos son procesos muy lentos.

Para difusión de masa, el número de Fourier se define como:

Cuando el número de Fourier es mucho menor que 1 ($F_o \ll 1$), significa que el proceso de difusión sólo ha comenzado sin llegar al otro extremo de la placa.

Difusión de masa en estado no estacionario

$$F_o = \frac{D_{AB} \cdot t}{L^2}$$

Para números de F_o menores a 0,01 no ocurren cambios en toda la cara opuesta a la zona afectada. En estos casos se puede usar el modelo semi infinito.

El otro extremo es para números de F_o muchos mayores que uno ($F_o > 5$). En tales casos el equilibrio en estado estacionario se aproxima al equilibrio.

Para números de Fourier entre 0,1 y 5, el sistema es más difícil de analizar porque no se puede aplicar el modelo semi infinito ni se ha alcanzado el estado estacionario.

Difusión de masa en estado no estacionario

El número de Fourier se puede usar para estimar cuanto tiempo ha tomado lugar la transferencia de masa..

Para placas planas podemos estimar el tiempo requerido en alcanzar el otro extremo definiendo el número de Fourier igual a 0,1.

Por ejemplo, para una placa de acero de 1 mm de espesor a 750 °C, con $D_{CA} = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, el t. requerido para que el C sea percibido en el extremo opuesto de la superficie es:

$$\text{tiempo} \approx 0,1 \frac{0,001^2}{10^{-12}} \text{ s} = 10^5 \text{ s} = 27,8 \text{ h}$$

La distancia dentro del sólido que es notoriamente afectada por cualquier cambio en la superficie esta dada por:

$$L = \sqrt{10D_{AB}t}$$

Difusión de masa en estado no estacionario

Ejemplo 9:

Una placa de 10 cm de espesor de hierro puro a 1000 °C se pone en contacto por uno de sus lados con carbón, de tal manera que la concentración aumenta súbitamente de 0 a 0,5 % en peso. El coeficiente de difusión del carbón en hierro es $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Asumiendo que la concentración de carbón en la superficie permanece constante a 0,5%. Se pide determinar la concentración a 1 mm de la superficie después de 1 hora.

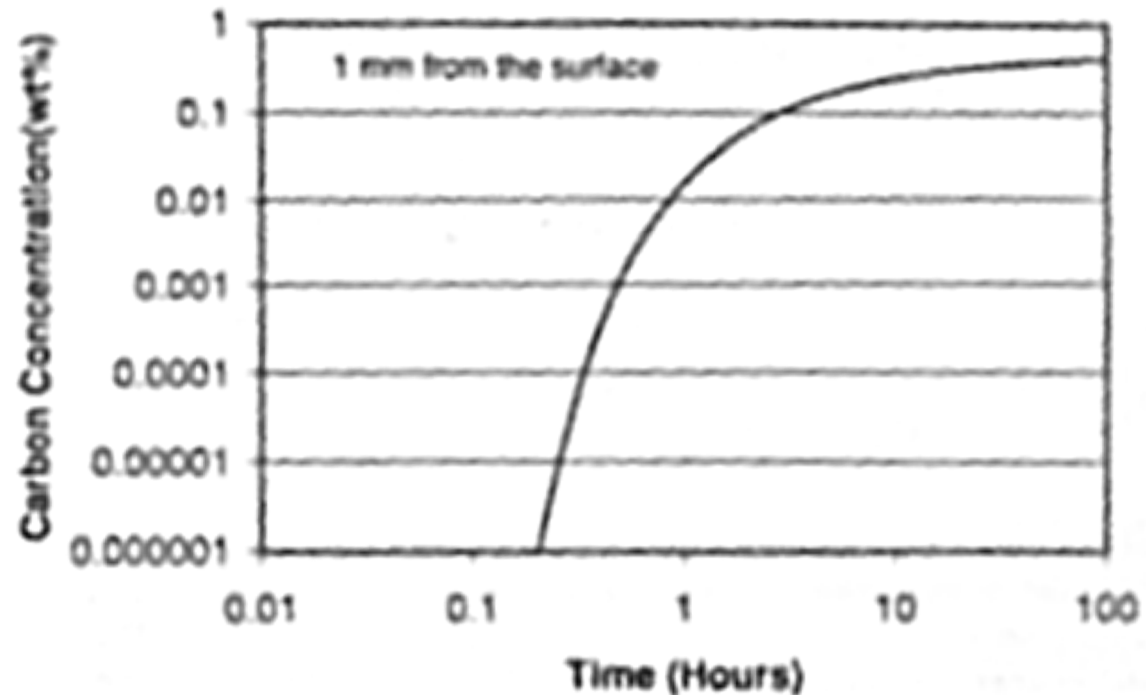
Ejemplo 9, Solución:

$$\frac{[C(x,t)] - [C_s]}{[C_0] - [C_s]} = \frac{[C(x,t)] - 0,5}{0 - 0,5} = \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$

Asumiendo que el modelo semi infinito es válido, por inserción de los datos entregados, siendo $[C(\text{wt}\%)]$ la concentración de carbón a la distancia x de la superficie

Difusión de masa en estado no estacionario

*[C] v/s f(t),
1 mm desde la superficie*



$$[C(\text{ wt}\%)] = 0,5 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right) \right] = 0,5 \cdot [1 - \operatorname{erf}(1521 \cdot x)]$$

Recuerde que estos cálculos son válidos sólo si el modelo semi infinito es válido ($Fo < 1$). En este caso particular este es valido hasta un $t = 0,1L^2/D = 9.200 \text{ h}$. Para tiempos más largos tenemos que usar métodos numéricos para encontrar la concentración.

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

- ✓ *Para resolver problemas en estado no estacionario se deben desarrollar ecuaciones unidimensionales, usando un sistema de malla consistente de puntos nodales.*
- ✓ *Cada punto nodal (m, i) considera una ubicación y un tiempo. La integral i se define como: $t = i \cdot \Delta t$; $i = 0, 1, 2, 3, \dots$ donde Δt es el paso del tiempo y t es el tiempo después de iniciado el proceso.*
- ✓ *La ubicación dentro del sólido está dada por: $x = m \cdot \Delta x$; $m = 0, 1, 2, 3, \dots, M$; $L = M \cdot \Delta x$, donde L es la longitud total del sistema. Para $t = 0$, el sistema tiene su concentración inicial.*
- ✓ *Para determinar como cambia con el tiempo, se ha desarrollado un conjunto de ecuaciones que permiten resolver el balance de materia para cada nodal en función del tiempo.*

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

El balance de materia para el punto nodal (m, i+1) está dado por:

mol-ent en el punto nodal (m-1, i) – mol-sal en el punto nodal (m+1, i)
= ganancia molar del punto nodal (m, i+1) versus ese nodo (m, i).

Consideremos una especie de A difundiendo en una matriz de B. En términos de nuestra red nodal, el balance molar es expresado por:

$$-D_{AB} \frac{[A]_{m,i} - [A]_{m-1,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t - \left(-D_{AB} \frac{[A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t \dots \right. \\ \left. \dots = \Delta x \Delta y \Delta z \cdot ([A]_{m,i+1} - [A]_{m,i}) \right)$$

Para $\Delta x = \Delta y = \Delta z$, la concentración en el nodo (n, i+1) es:

$$[A]_{m,i+1} = [A]_{m,i} + \frac{D_{AB} \Delta t}{(\Delta x)^2} ([A]_{m-1} + [A]_{m+1} - 2[A]_{m,i})$$

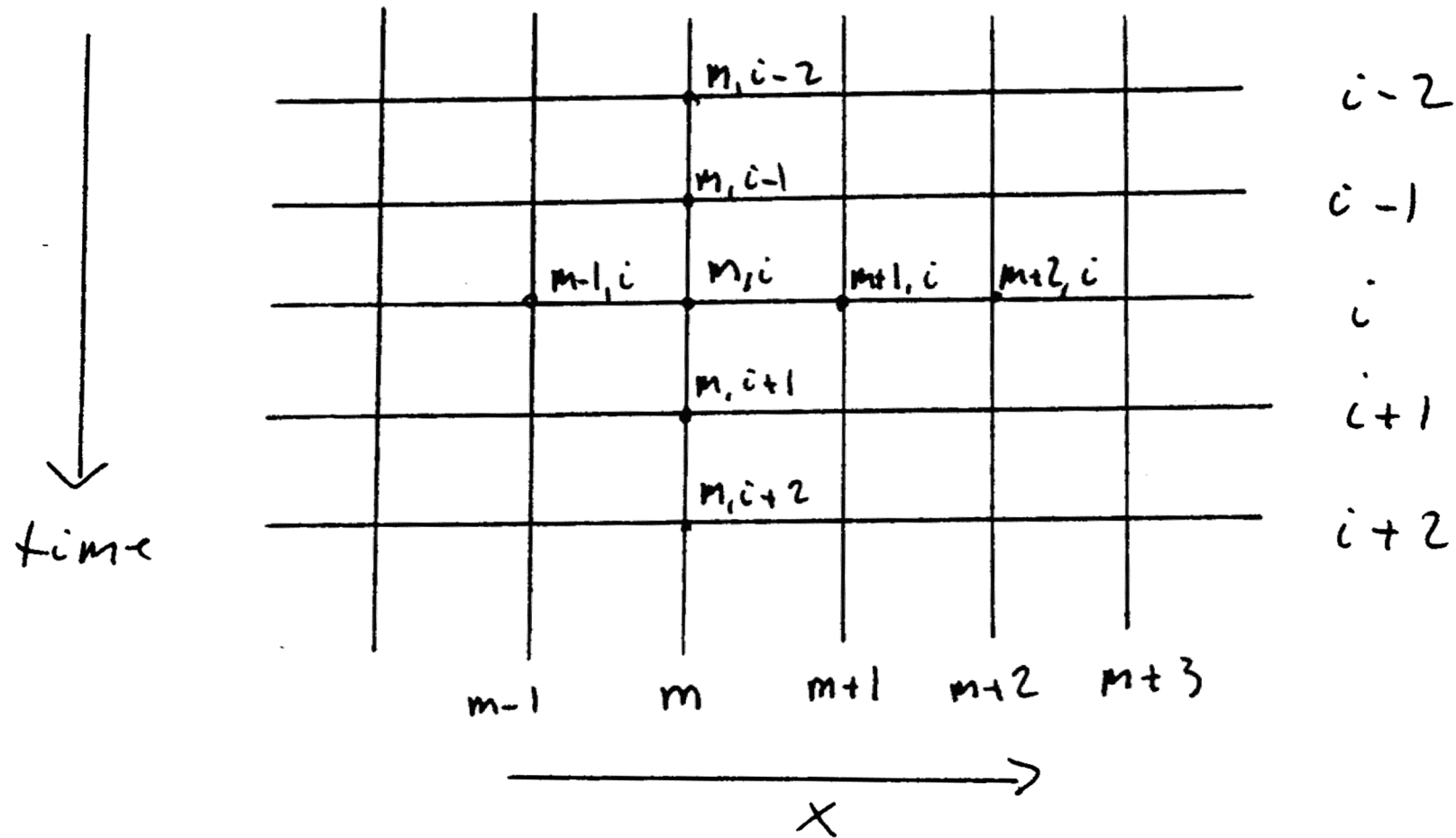
Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

- ✓ *Este método de solución es llamado explícito debido a que la concentración del nodo en el nuevo tiempo $(m, i+1)$ está basada en la concentración conocida en el tiempo presente $[(m-1,i), (m,i), y (m+1,i)]$.*
- ✓ *Para resolver el conjunto de ecuaciones algebraicas se utiliza un proceso directo. El factor $D_{AB}\Delta t/(\Delta x^2)$ es el número nodal de Fourier de difusión.*
- ✓ *Se ha encontrado que la solución converge cuando los pasos tiempo y distancia se encuentran de tal manera que el número de Fourier sea menor ó igual a 0,5.*

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica



Red nodal para difusión en estado no estacionario

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

Ejemplo 10:

Demuestre que la ec. numérica es equivalente a la segunda ley de Fick

Ejemplo 10, Solución:

$$\frac{[A]_{m,i+1} - [A]_{m,i}}{\Delta t} = D_{AB} \frac{([A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}) - ([A]_{m,i} - [A]_{m-1,i})}{(\Delta x)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{\frac{[A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}}{\Delta x} - \frac{[A]_{m,i} - [A]_{m-1,i}}{\Delta x}}{\Delta x} = D_{AB} \frac{d^2[A]}{dx^2}$$

Se debe notar, que las derivaciones anteriores son válidas para pequeños valores de Δx y Δt . El uso de tiempos más largos y pasos de distancias mayores son las incertezas asociadas al uso de métodos numéricos.

Difusión en estado no estacionario

Condiciones de borde

Para resolver la ec. numérica no estacionaria unidimensional se necesitan dos condiciones de borde y el perfil de concentración en algún punto en el tiempo, normalmente la condición inicial.

Concentración de la superficie fija

En situaciones donde la temperatura de la superficie es conocida, se asigna la concentración conocida ($[A](0,i) = A_s$).

Superficie adiabática

Se refiere a una superficie perfectamente aislada a través de la cual no hay transferencia de masa. Tal superficie se llama adiabática.

esta situación ocurre con simetría a través de la interface.

Debido a que el punto nodal (0,i) está en la superficie, su volumen es sólo la mitad de cualquiera en el seno del nodo.

Difusión en estado no estacionario

Condiciones de borde

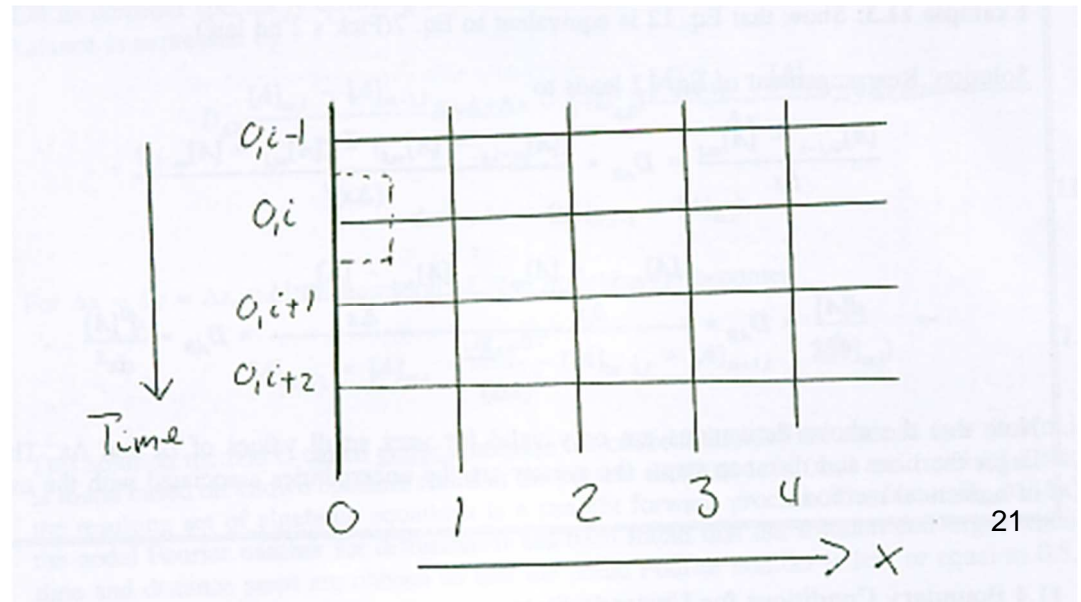
El balance de materia para el punto nodal (0,i) es:

$$0 - (-D_{AB}) \frac{[A]_{1,i} - [A]_{0,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} ([A]_{0,i+1} - [A]_{0,i})$$

Después algunos arreglos la concentración en el nodo (1,i+1) queda como sigue:

$$[A]_{0,i+1} = [A]_{0,i} + \frac{2 D_{AB} \Delta t}{\Delta x^2} ([A]_{1,i} - [A]_{0,i})$$

Red de trabajo nodal para
interface adiabática sin
transferencia de masa



Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

Ejemplo 10:

Una placa de acero de 1 cm de espesor tiene inicialmente una concentración de 1 % en peso de carbón.

En algún punto ambas superficies son súbitamente expuestas a una atmósfera oxidante conduciendo a la oxidación y remoción del carbón desde su superficie.

A 1450 °C, el coeficiente de difusión del carbón en acero es de 10^{-10} m²/s.

Determinar como la concentración de carbón cambia en el tiempo.

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

Ejemplo 10, Solución:

Ambos lados de la placa son descarburizados y existe una simetría a lo largo del centro de la placa. Se necesita analizar sólo la mitad de la hoja, con un límite adiabático en el centro (no hay difusión a través de la línea de simetría) y con un contenido de carbón igual a cero en la superficie.

Se escoge $\Delta x = 0,001$ m. eligiendo un paso de tiempo de 3600 s (1h) conduce a un número de Fourier de 0,36 que da el criterio de estabilidad.

Este largo período de tiempo indica que tomará un largo tiempo en descarburizarse.

Difusión en estado no estacionario

Solución numérica

Ejemplo 10, Solución:

Insertando éste nodal número de Fourier en la ecuación correspondiente se tiene la siguiente representación en el seno de los nodos:

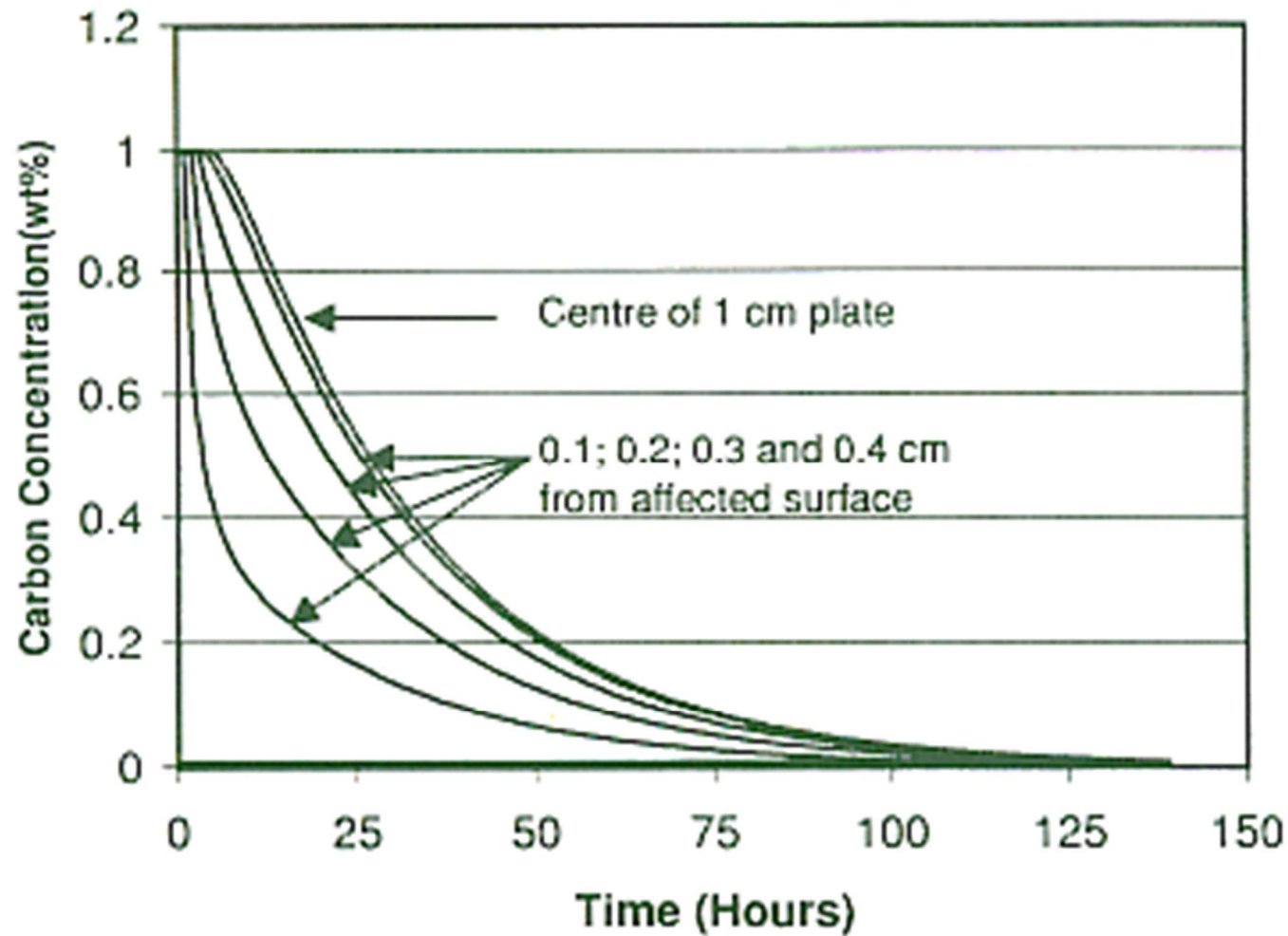
$$[C]_{m,i+1} = [C]_{m,i} \cdot 0,36 ([C]_{m-1,i} + [C]_{m+1,i} - 2[C]_{m,i})$$

Los nodos en la superficie (0,i) donde el carbón súbitamente disminuye a cero, tienen un valor asignado de 0 para i mayor ó igual a 1. los nodos (5,i) a través del plano de simetría ($[C]_{4,i} = [C]_{6,i}$) que está perfectamente aislado corresponde a:

$$[C]_{5,i+1} = [C]_{5,i} + 2 \cdot 0,36 \cdot ([C]_{4,i} - [C]_{5,i})$$

Difusión en estado no estacionario *Solución numérica*

Ejemplo 10, Solución:



Perfil de concentración en una hoja de acero en función del tiempo

Difusión en estado no estacionario ***Solución numérica***

Ejemplo 10, Solución:

Con esta representación se obtienen las concentraciones calculadas mostradas en la Figura siguiente.

Las concentraciones en los nodos $(1, i)$ a $(5, i)$ son dibujados versus el tiempo.

Se puede ver que toma cerca de 125 horas antes que la concentración de carbón en el centro de la placa se aproxime a cero.

Esto corresponde a un número total de Fourier $(D \cdot t / L^2)$ de 1,8.

Notar que debido a que la placa es afectada por ambos lados la longitud característica (L) es la mitad de espesor (0,5 cm)