

FENÓMENOS DE TRASPORTE EN METALURGIA EXTRACTIVA

Clase 01/05

Transporte de Masa

Prof. Leandro Voisin A, MSc., Dr.

Académico – Universidad de Chile

Jefe del Laboratorio de Pirometalurgia

Investigador Senior - Tohoku University, Japan.

Transporte de masa estado estacionario por difusión

La difusión ya sea de un gas, un líquido ó un sólido es provocada por el movimiento aleatorio de átomos o moléculas.

Aunque el movimiento de cada molécula ó átomo es al azar, la difusión provoca un transporte neto de moléculas ó átomos desde una zona de alta concentración a una de baja concentración.

La tasa de difusión depende del gradiente de concentración así como cuan fácil los átomos ó moléculas pueden moverse.

La facilidad del movimiento se representa por el llamado coeficiente de difusión D (m^2/s).

Transporte de masa estado estacionario por difusión

Cuando especies de A difunden en un material B, el coeficiente de difusión depende de los materiales A y B en adición a la temperatura. En este caso se asigna el símbolo D_{AB} .

Tasa = - D_{AB} · Gradiente de concentración

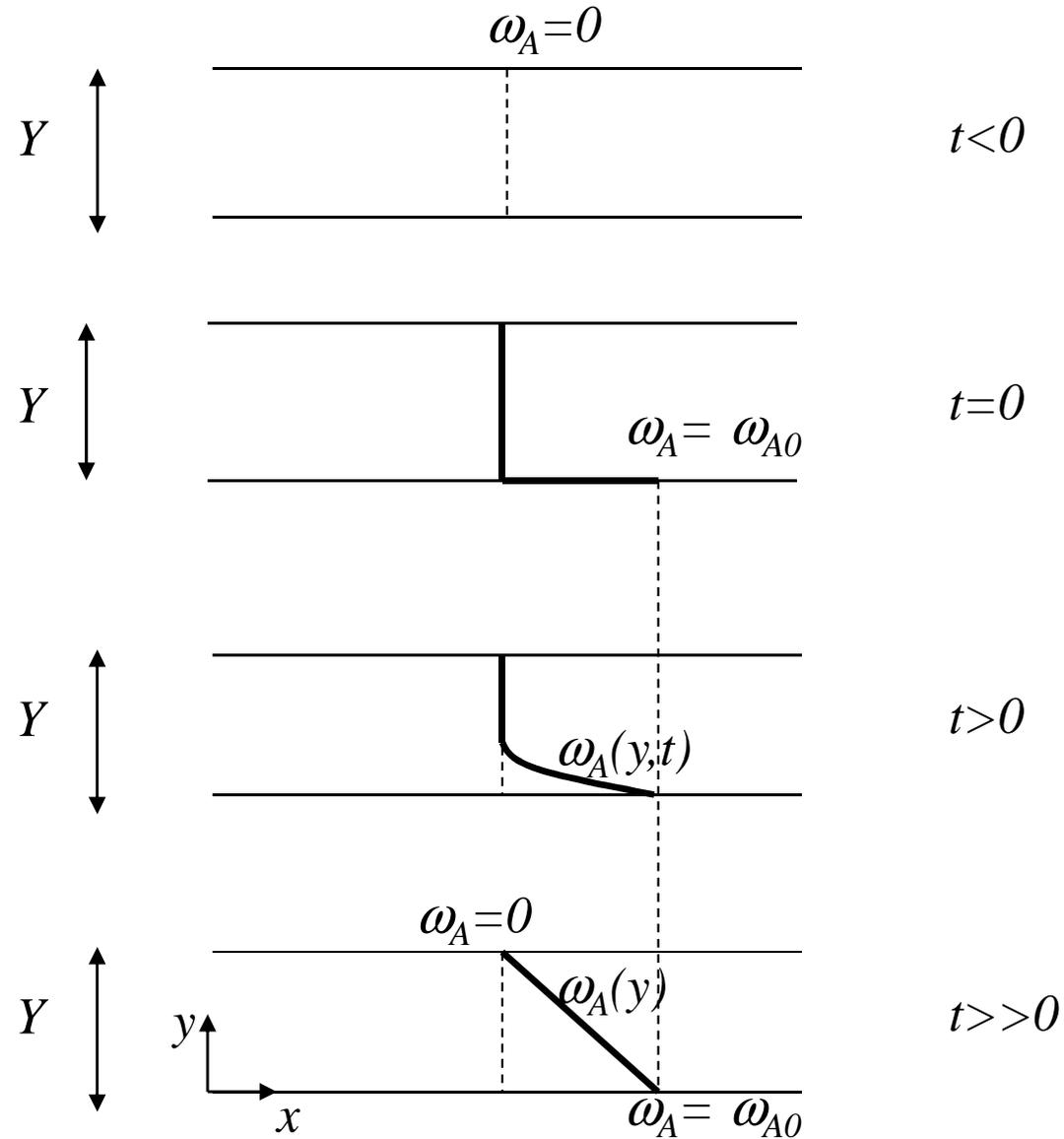
La ley que describe el movimiento de la especie química A a través de una mezcla binaria de A y B debido al gradiente de concentración de A, es la ley de Fick.

Esta ley está relacionada con el transporte molecular de las especies, inducido por el movimiento aleatorio de átomos ó moléculas en sólidos, líquidos ó gases.

Difusión binaria - Ley de Fick

Ancho de placa
de material B

ω_A : fracción
en masa de A



Difusión binaria - Ley de Fick

En estado estacionario:

$$\frac{w_{Ay}}{A} = \rho D_{AB} \frac{\bar{w}_{A0} - 0}{Y}$$

Si se considera la situación en donde, la concentración de la especie que difunde es muy baja ó que la difusión es equi-molar, se puede despreciar la transferencia de masa debido a un flujo neto total pudiéndose tratar la difusión de masa de forma similar a la difusión térmica. En forma diferencial, el flujo ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) de moléculas ó átomos está dado por:

$$j_{Ay} = \frac{w_{Ay}}{A} = -\rho D_{AB} \frac{d\bar{w}_A}{dy}$$

j_{Ay} : flujo másico molecular de A por unidad de área en la dirección y

w_{Ay} : flujo másico de A en la dirección positiva y

ρ : densidad del sistema A-B

D_{AB} : difusividad del sistema A-B

\bar{w}_A : fracción másica de A

Difusión binaria - Ley de Fick

El signo menos se usa para dejar en claro que la tasa es un valor positivo ya que la difusión ocurre disminuyendo el gradiente de concentración.

La primera ley de Fick es válida para cualquier mezcla binaria de sólido, líquido o gas, siempre y cuando j_{Ay} se defina como el flujo másico unitario relativo a la velocidad de la mezcla v_y .

Esto se cumple en general, para sistemas diluidos (baja conc.)

$$j_{Ay} = \frac{w_{Ay}}{A} = -\rho D_{AB} \frac{d\bar{w}_A}{dy}$$

En general se puede definir la velocidad de la mezcla en la dirección y como:

$$\mathbf{V}_y = \bar{\omega}_A \cdot \mathbf{V}_{Ay} + \bar{\omega}_B \cdot \mathbf{V}_{By}$$

El flujo másico unitario, j_{Ay} y j_{By} se pueden definir en forma general, como:

$$j_{Ay} = -\rho \bar{\omega}_A (\mathbf{V}_{Ay} - \mathbf{V}_y) \quad j_{By} = -\rho \bar{\omega}_B (\mathbf{V}_{By} - \mathbf{V}_y)$$

El flujo másico de A y B deben ser definidos de modo que:

$$j_{Ay} + j_{By} = 0$$

Escribiendo ecuaciones similares a la ley de Fick unidimensional para las direcciones x , y , z , obtenemos la expresión vectorial:

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla \bar{\omega}_A$$

Comparación de Difusividades

La similitud de la primera ley de Fick con la ley de conductividad de Fourier y la ley de viscosidad de Newton es clara. En todos los casos, las difusividades tienen dimensiones de [largo²/tiempo].

➤ *Difusividad másica:* D_{AB}

➤ *Difusividad térmica:* $\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$

➤ *Difusividad de momentum:* $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

Comparación de Difusividades

La relación entre estas cantidades está dada por números adimensionales:

➤ Número de Prandtl:

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{\alpha}$$

➤ Número de Schmidt:

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

➤ Número de Lewis:

$$\text{Le} = \frac{\alpha}{D_{AB}}$$

Tabla I

Coef. de difusión y tasas de difusión típicas en sólidos, líquidos y gases

Fluido	D m²/s	Tasa de difusión mm/min
Sólidos	$10^{-12} - 10^{-50}$	0.02 a 10^{-21}
Líquidos	$10^{-9} - 10^{-10}$	~ 0,5
Gases	$10^{-4} - 10^{-5}$	~ 150

El coeficiente de difusión incrementa con la temperatura.

Para de sólidos su dependencia normalmente es descrita de acuerdo a:

$$D (T) = D_0 \cdot e^{\frac{- E_A}{RT}}$$

E_A (kJ/mol)	-	Energía de activación
R (J/molK)	-	Constante de los gases 8.314
T (K)	-	Temperatura absoluta

Coeficientes de difusión de metales

Tabla II

Valores de D_0 y E_A para algunos metales sólidos.

<i>Metal</i>	D_0 <i>cm²/s</i>	E_A <i>kJ/mol</i>	D <i>cm²/s a 20 °C</i>	D <i>cm²/s a 500 °C</i>
<i>Al</i>	<i>0.047</i>	<i>123</i>	<i>$5.5 \cdot 10^{-24}$</i>	<i>$2.3 \cdot 10^{-10}$</i>
<i>Co</i>	<i>0.83</i>	<i>284</i>	<i>$1.9 \cdot 10^{-51}$</i>	<i>$5.3 \cdot 10^{-20}$</i>
<i>Cr</i>	<i>970</i>	<i>435</i>	<i>$2.7 \cdot 10^{-75}$</i>	<i>$3.9 \cdot 10^{-27}$</i>
<i>α - Fe</i>	<i>2.0</i>	<i>239</i>	<i>$4.9 \cdot 10^{-43}$</i>	<i>$1.4 \cdot 10^{-16}$</i>
<i>γ - Fe</i>	<i>0.49</i>	<i>284</i>	<i>$1.1 \cdot 10^{-51}$</i>	<i>$3.2 \cdot 10^{-20}$</i>
<i>Pt</i>	<i>0.33</i>	<i>285</i>	<i>$5.1 \cdot 10^{-52}$</i>	<i>$1.8 \cdot 10^{-20}$</i>
<i>Si</i>	<i>20</i>	<i>424</i>	<i>$5.5 \cdot 10^{-75}$</i>	<i>$4.5 \cdot 10^{-28}$</i>

Tabla III

Valores experimentales para difusividad en pares de gases

Gas	T °C	D_{AB} m ² /s
CO ₂ -N ₂ O	0	0.096
CO ₂ -CO	0	0.139
CO ₂ -N ₂	0	0.144
Ar-O ₂	20	0.2
H ₂ O-N ₂	25	0.259
H ₂ -CH ₄	25	0.726

Factores de los que depende la difusividad

Para líquidos y sólidos, la difusividad depende fuertemente de la concentración y generalmente incrementa con la temperatura según la formula descrita anteriormente.

Para mezclas binarias de gases, a baja presión, D_{AB} es inversamente proporcional a la presión y aumenta con la temperatura y es casi independiente de la concentración para un par dado.

Para gases a baja presión D_{AB} depende de la temperatura del par dado según modelos empíricos como los siguiente

Difusividad en gases a baja presión

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA} p_{cB})^{1/3} (T_{cA} T_{cB})^{5/12} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA} T_{cB}}} \right)^b$$

$$D_{AB} [\text{cm}^2/\text{s}] ; p [\text{atm}] ; T [\text{K}]$$

$$a = 2.745 \times 10^{-4}, b = 1.823$$

para gases no polares (excluyendo H₂ y He)

$$a = 3.64 \times 10^{-4}, b = 2.334$$

para mezclas entre H₂O y gases no polares

Difusividad en gases a baja presión

Teoría cinética de difusión (Chapman-Enskog)

$$D_{AB} = 1.8583 \cdot 10^{-3} \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}}$$

$$D_{AB}[\text{cm}^2/\text{s}] ; p[\text{atm}] ; T[\text{K}] ; s_{AB}[\text{Å}]$$

$\Omega_{D,AB}$ = Integral de colisión es función de la temperatura adimensional kT/e_{AB} . Tabla E.2 (Bird)

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

Ecuación de Wilke-Chang:

Relación empírica para soluciones diluidas de A en B

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{\varphi_B M_B T}}{\mu \tilde{V}_A^{0.6}}$$

D_{AB} [cm²/s], T [K], μ [cp], V_A : volumen molar [cm³ /mol]

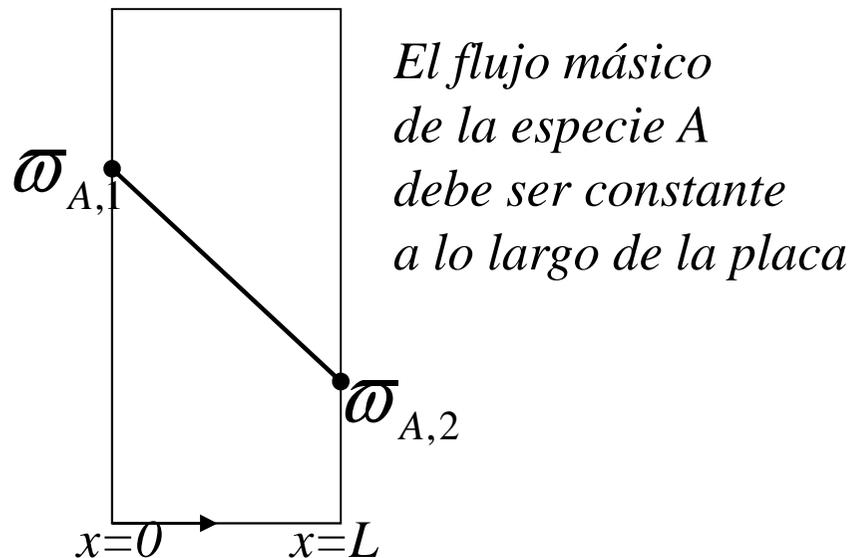
φ_B : parámetro de asociación,

depende del solvente: 2.6 para agua,

Difusión molecular en estado estacionario

De la misma manera que al realizar el balance de calor por conducción en estado estacionario, sabemos que no debe haber acumulación de masa de alguno de los componentes.

Considerando un sólido con un gradiente de concentración lineal de la difusión de la especie A:



$$\frac{dj_{Ax}}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dx} \left(-\rho D_{AB} \frac{d\bar{\omega}_A}{dx} \right)$$

$$\frac{d^2 \bar{\omega}_A}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{d\bar{\omega}_A}{dx} = cte$$

Difusión molecular en estado estacionario

La concentración $\bar{\omega}_A$ es una función lineal de x . En $x = 0$, $\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_{A,1}$ y en $x = L$, $\bar{\omega}_A = \bar{\omega}_{A,2}$. Así se obtiene:

$$\bar{\omega}_{A,x} = \left(\frac{\bar{\omega}_{A,2} - \bar{\omega}_{A,1}}{L} \right) x + \bar{\omega}_{A,1}$$

Se puede notar que la concentración de $\bar{\omega}_A$ es independiente del coeficiente de difusión. No obstante, este no es el caso del flujo el cual está dado por:

$$J_{\bar{\omega}_A} = -D \cdot \frac{d\bar{\omega}_A}{dx} = D \cdot \frac{\bar{\omega}_{A,1} - \bar{\omega}_{A,2}}{L}$$

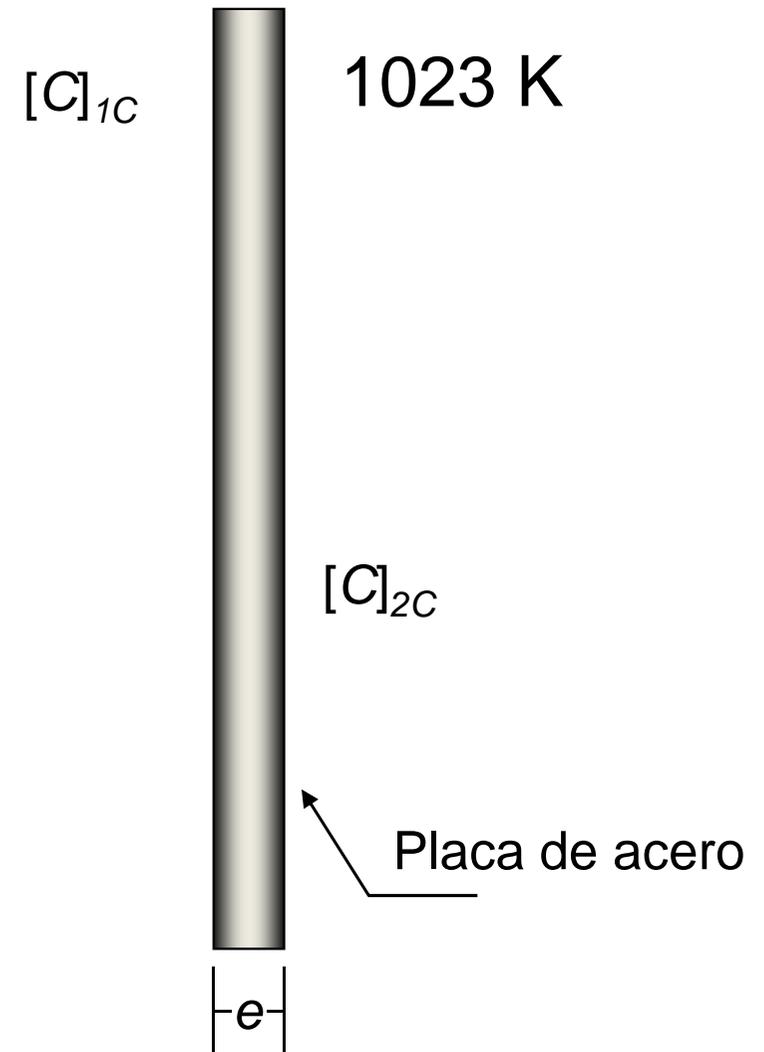
Se observa que el flujo incrementa con el aumento de la diferencia de concentración, aumentando el D ó disminuyendo L

Difusión molecular en estado estacionario

Ejemplo 1

Dos superficies de una placa de acero de 2 mm de espesor se exponen a dos gases diferentes. En una superficie el contenido de carbón de la placa de acero es de 0,4 % y en la otra superficie, este es 2,0 %.

Calcular en estado estacionario el flujo molar de carbón a través de la placa la cual es mantenida a 750 °C. El coeficiente de difusión de carbono en acero es $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ y la densidad del acero es 7730 kg/m^3 .



Difusión molecular en estado estacionario

Ejemplo 1, Solución:

Las concentraciones molares de carbono en las dos superficies en la placa de acero es:

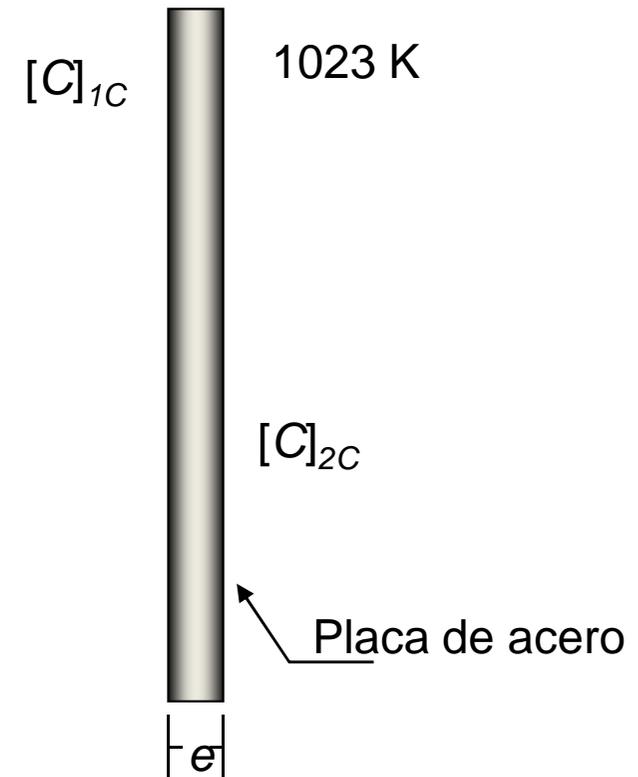
$$[C]_{1C} = \frac{7730 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 0,02}{12 \text{ kg} / \text{kmol}} = 12.900 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$[C]_{2C} = \frac{7730 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 0,004}{12 \text{ kg} / \text{kmol}} = 2.580 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

El flujo difusivo es:

$$J_c = 1,1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{(12900 - 2589) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{0,002 \text{ m}}$$

$$= 5,7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$



- *La primera y más simple condición de borde es cuando se conoce la concentración de una especie en un borde: **concentración fija***
Para la interfase definida en $x=x_0$.

$$\bar{\omega}_A(x = x_0) = \bar{\omega}_{A0}$$

- *Otra condición de borde es para un **flujo conocido**. En este caso:*

$$-\rho D_{AB} \left. \frac{d\bar{\omega}_A}{dx} \right|_{(x=x_0)} = j_{A0}$$

- Si el flujo de una especie a través de una interfase es cero se conoce como condición de **borde adiabática o simétrica**:

$$-\rho D_{AB} \left. \frac{d\bar{\omega}_A}{dx} \right|_{(x=x_0)} = 0$$

- ✓ Esta condición de borde se aplica si el borde es una pared impermeable o membrana, ó cuando es simétrica a través de la mitad del sistema.
- ✓ Si un borde hipotético puede ser dibujado a través del sistema, de tal manera que las dos partes de cada lado del borde son idénticas, no habrá flujo en ese borde y el gradiente de concentración será cero a través de él.

- Una cuarta condición de borde se aplica cuando **dos materiales están en contacto** y se logra llegar al estado de equilibrio termodinámico para la especie A en ambas fases.
- ✓ La concentración de la especie a cada lado del borde está definida por la constante de equilibrio:

$$K_e = \frac{a_{A,1}}{a_{A,2}}$$

- ✓ Donde $a_{A,1}$ y $a_{A,2}$ son las actividades de A en el material 1 y 2, respectivamente.

$$a_{A,1} = \gamma_{A,1} \cdot X_{A,1}$$

- ✓ La actividad de A depende del coeficiente de actividad, γ_A y de la fracción molar X_A . La ecuación anterior es válida para la definición de estado estándar de compuesto puro.

Algunas definiciones de actividad, estado estándar y estado de referencia

<i>coordenada</i>	<i>Referencia</i>	<i>Estándar</i>	<i>Coefficiente de actividad</i>
<i>fracción atómica, X_i</i>	$\lim_{X_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{X_i} = 1$	$a_i = 1, X_i = 1$	$\frac{a_i}{X_i} = \gamma_i$
<i>fracción atómica, X_i</i>	$\lim_{X_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{X_i} = 1$	$a_i = 1, X_i = 1^*$	$\frac{a_i}{X_i} = f_i(X)$
<i>Porcentaje atómico, a/o</i>	$\lim_{(a/o)_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{(a/o)_i} = 1$	$a_i = 1, (a/o)_i = 1^*$	$\frac{a_i}{(a/o)_i} = f_i(a/o)$
<i>Porcentaje en peso, %</i>	$\lim_{(\%)_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{(\%)_i} = 1$	$a_i = 1, (\%)_i = 1^*$	$\frac{a_i}{(\%)_i} = f_i(\%)$

*: *Estado estándar hipotético*

Dos materiales en contacto equilibrio químico

Para soluciones ideales, la actividad puede considerarse igual a la fracción molar, aún así, es necesario convertir el valor de fracción molar en fracción en masa.

$$a_{A,1} = x_{A,1}$$

Ya que no puede haber acumulación de la especie A en la interfase entre dos materiales, la condición de borde que debe aplicarse es la de flujo constante, en términos de fracción másica:

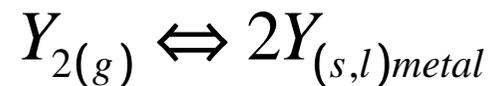
$$-\rho_1 D_1 \left. \frac{d\bar{\omega}_{A,1}}{dx} \right|_{(x=x_0)} = -\rho_2 D_2 \left. \frac{d\bar{\omega}_{A,2}}{dx} \right|_{(x=x_0)}$$

La concentración de A en el material 1 en la interfase $x=x_0$ no necesariamente es la misma que la concentración de A en material 2 en la interfase $x=x_0$

Difusión de Gases en metales (líquidos o sólidos)

En este caso se trata de dos materiales en contacto, pero la forma molecular en que la especie A esté presente en cada material puede ser distinta.

Por ejemplo para gases di-atómicos, N_2 , O_2 , H_2 , etc. La reacción de disolución puede escribirse como:



*La concentración del gas A en su forma elemental en el metal está dada por la **Ley de Sievert**:*

$$X_{A,metal} = K \sqrt{p_{A_2(g)}}$$

p es la presión de vapor en la fase gas, K es una constante que depende del equilibrio termodinámico entre las dos fases

Difusión de Gases en metales (líquidos o sólidos)

Ejemplo 2

Calcular el flujo de hidrógeno elemental en estado estacionario que difunde a través de una placa de Ni de 1 mm de espesor y un área seccional de 0,25 m² a 400 °C.

En un lado de la placa, la presión de H₂ es de 50 kPa mientras que en el otro lado es de 25 kPa. A 400 °C, la solubilidad de H elemental en Ni está relacionado con la presión de acuerdo a:

$$X_{H(\text{fracción molar})} = 7,9 * 10^{-7} \sqrt{p_{H_2(\text{Pa})}}$$

La densidad del Ni es 8770 kg/m³ y el coeficiente de difusión de H en Ni es 4,9·10⁻¹⁰ m²/s.

Difusión de Gases en metales (líquidos o sólidos)

Ejemplo 2, Solución:

Cuando el H está en contacto con la placa de Ni, se disocia en H elemental y puede difundir a través de la placa de níquel. El primer paso es encontrar la concentración de hidrógeno elemental en la placa en las dos interfaces.

La fracción molar de H en las dos interfaces es:

$$X_{H(1)} = 7,9 \cdot 10^{-7} \sqrt{50000} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

$$X_{H(1)} = 7,9 \cdot 10^{-7} \sqrt{25000} = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

Difusión de Gases en metales (líquidos o sólidos)

Ejemplo 2, Solución:

Estas fracciones molares son muy bajas y la concentración molar de hidrógeno llega a ser igual a la diferencia de fracción molar por la concentración molar de níquel en níquel puro.

El peso atómico del Ni es 58,7 kg/kmol, y de la densidad, la concentración de Ni en Ni puro es 149,4 kmol/m³. El flujo de H elemental es:

$$w_H = 0,25m^2 \cdot 4,9 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s} \left[\frac{(1,77 - 1,25)10^{-4} \cdot 1,49 \cdot 10^5 \frac{mol}{m^3}}{10^{-3} m} \right]$$

$$= 9,5 \cdot 10^{-7} \frac{molH}{s}$$

Difusión en términos de concentración molar

Hasta ahora hemos considerado:

$$j_{Ay} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] = -\rho D_{AB} \frac{d\bar{\omega}_A}{dy}$$

En términos de concentración molar [mol/m³]:

$$J_{Ay} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy}$$

Donde c_A es la concentración molar de A en [mol/m³]

Notación y relaciones de concentración

	<i>masa</i>	<i>molar</i>
Concentración de especie A	ρ_A	c_A
Densidad de solución	$\rho = \sum_{A=1}^N \rho_A$	$c = \sum_{A=1}^N c_A$
Fracción de A	$\omega_A = \frac{\rho_A}{\rho}$	$x_A = \frac{c_A}{c}$

$$M = \frac{\rho}{c} \quad \text{Peso molecular promedio de la solución}$$

Notación y relaciones de concentración

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A}$$

$$\rho_A = c_A M_A$$

$$\sum_{A=1}^N x_A = 1$$

$$\sum_{A=1}^N \varpi_A = 1$$

$$\sum_{A=1}^N x_A M_A = M$$

$$\sum_{A=1}^N \frac{\varpi_A}{M_A} = \frac{1}{M}$$

$$x_A = \frac{\varpi_A / M_A}{\sum_{B=1}^N \left(\frac{\varpi_B}{M_B} \right)}$$

$$\varpi_A = \frac{x_A M_A}{\sum_{B=1}^N (x_B M_B)}$$

Difusión de gases en metales

Ejemplo 3:

Una lámina compuesta de un metal A y un metal B, cada una de 0,1 mm de espesor, es sometida a $\frac{1}{2}$ atm de presión de hidrogeno puro sobre la cara A; mientras que la cara B esta bajo vacío.

A la temperatura de interés y 1 atm de presión, la solubilidad de hidrógeno elemental en el metal A es $1 \cdot 10^{-4}$ g de H/ cm³ de A y en B es $3 \cdot 10^{-4}$ g de H/cm³ de B. El coeficiente de difusión de hidrógeno es 4 veces más alto en A que en B.

Determinar el perfil de concentración de hidrógeno a través de la lámina compuesta en estado estacionario.

Ejemplo 3, Solución:

De la solubilidad de H en A y en B a 1 atm de H₂, usando la ley de Sievert se obtiene:

$$[H]_A \left(\frac{\text{g H}}{\text{cm}^3} \right) = 10^{-4} \cdot p_{H_2}^{0.5}$$

La concentración de H en la superficie del metal A es:

$$[H]_{A,0} = 10^{-4} \cdot \sqrt{0.5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 0,707 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Difusión de gases en metales

Ejemplo 3, Solución:

La concentración de H en el metal B en la otra superficie es cero debido a que está expuesto al vacío. En estado estacionario el flujo de hidrógeno a través de cada metal debe ser el mismo. Dado que D_{H-A} es igual a $4D_{H-B}$ y que el flujo de masa es igual en ambos metales se tiene:

$$(4D_{HB}) \frac{[H]_{A,0} - [H]_{A,1}}{10^{-4}} = D_{HB} \frac{[H]_{B,1} - [H]_{B,2}}{10^{-4}} = D_{HB} \frac{[H]_{B,1}}{10^{-4}}$$

cualquier presión de H en B es 3 veces que en A ($3[H]_{A,1} = [H]_{B,1}$)

Resolviendo para la concentración de H en los dos metales en la interfase conduce a:

$$[H]_{A,1} = \frac{4}{7} \cdot [H]_{A,0} = 0,404 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$[H]_{B,1} = 3 \cdot [H]_{A,1} = 1,21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Difusión de gases en metales

De la figura se puede observar que el hidrógeno difunde hasta cuando cruza la interfase. Dependiendo de la solubilidad, esto puede suceder también en el caso de dos líquidos inmiscibles.

