

FENÓMENOS DE TRASPORTE EN METALURGIA EXTRACTIVA

Clase 02/05

Transporte de Masa

Prof. Leandro Voisin A, MSc., Dr.

Académico – Universidad de Chile

Jefe del Laboratorio de Pirometalurgia

Investigador Senior - Tohoku University, Japan.

Transporte másico y molar convectivo

Definiciones

$$\mathbf{v}_A$$

- *Velocidad de especie A respecto a un sistema de coordenadas fijo.*

$$\mathbf{v} = \sum_{A=1}^N \omega \mathbf{v}_A$$

- *Velocidad másica promedio*

$$\mathbf{v}^* = \sum_{A=1}^N x \mathbf{v}_A$$

- *Velocidad molar promedio*

$$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}$$

- *Velocidad de difusión de especie A respecto a la velocidad másica promedio*

$$\mathbf{v}_A - \mathbf{v}^*$$

- *Velocidad de difusión de especie A respecto a la velocidad molar promedio*

Transporte másico y molar convectivo

Además del transporte de masa difusivo, por movimiento molecular, también puede transferirse masa por convección. Si la velocidad másica promedio del fluido es \mathbf{v} , el vector flujo convectivo másico es:

$\rho_A \mathbf{v}$, y el vector de flujo convectivo molar es: $c_A \mathbf{v}^*$

El vector flujo combinado másico es:

$$\mathbf{n}_A = \mathbf{j}_A + \rho_A \mathbf{v} = -\rho D_{AB} \nabla \bar{\omega}_A + \rho_A \mathbf{v}$$

$$\mathbf{n}_A = \bar{\omega}_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) - \rho D_{AB} \nabla \bar{\omega}_A$$

Y el vector de flujo combinado molar es:

$$\mathbf{N}_A = \mathbf{J}_A^* + c_A \mathbf{v}^* = -c D_{AB} \nabla x_A + c_A \mathbf{v}^*$$

$$\mathbf{N}_A = x_A (\mathbf{N}_A + \mathbf{N}_B) - c D_{AB} \nabla x_A$$

Ley de Henry

Para el sistema, la distribución entre las dos fases a menudo se define en términos de la ley de Henry.

$$H_A = \frac{p_A}{X_A} = \frac{y_A \cdot P_{total}}{X_A}$$

H_A	-	<i>constante de la ley de Henry</i>
p_A	-	<i>presión parcial de A en la fase gas</i>
X_A	-	<i>fracción molar de A en el líquido</i>
y_A	-	<i>fracción molar de A en la fase gas.</i>

Se debe notar, que la constante de la ley Henry generalmente depende de la temperatura y también algunas veces de la concentración. No obstante, para un sistema dado y condición tiene un valor que está dado ó tiene que ser determinado

Ejemplo 4:

Para la disolución de oxígeno en agua, la constante de la ley de Henry es $4,4 \cdot 10^4$ atm. ¿Cuál es la concentración (mol/m^3) de oxígeno en agua líquida en contacto con aire a 1,0 atm?

Ejemplo 4, Solución:

Usando la Ley de Henry, la fracción molar O_2 disuelto en el agua será:

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{4,4 \cdot 10^4} = \frac{0,21}{4,4 \cdot 10^4} = 4,77 \cdot 10^{-6}$$

Asumiendo que la densidad del agua es $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$, las concentraciones molares de H_2O y de oxígeno en agua serán:

$$[H_2O] = \frac{\rho}{M} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} / 0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 55.600 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$[O_2] = x_{O_2} \cdot [H_2O] = 4,77 \cdot 10^{-6} \cdot 55.600 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,265 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Difusión contracorriente en gases y líquidos

Consideremos los dos estanques de la figura siguiente conectados por un delgado tubo de longitud L

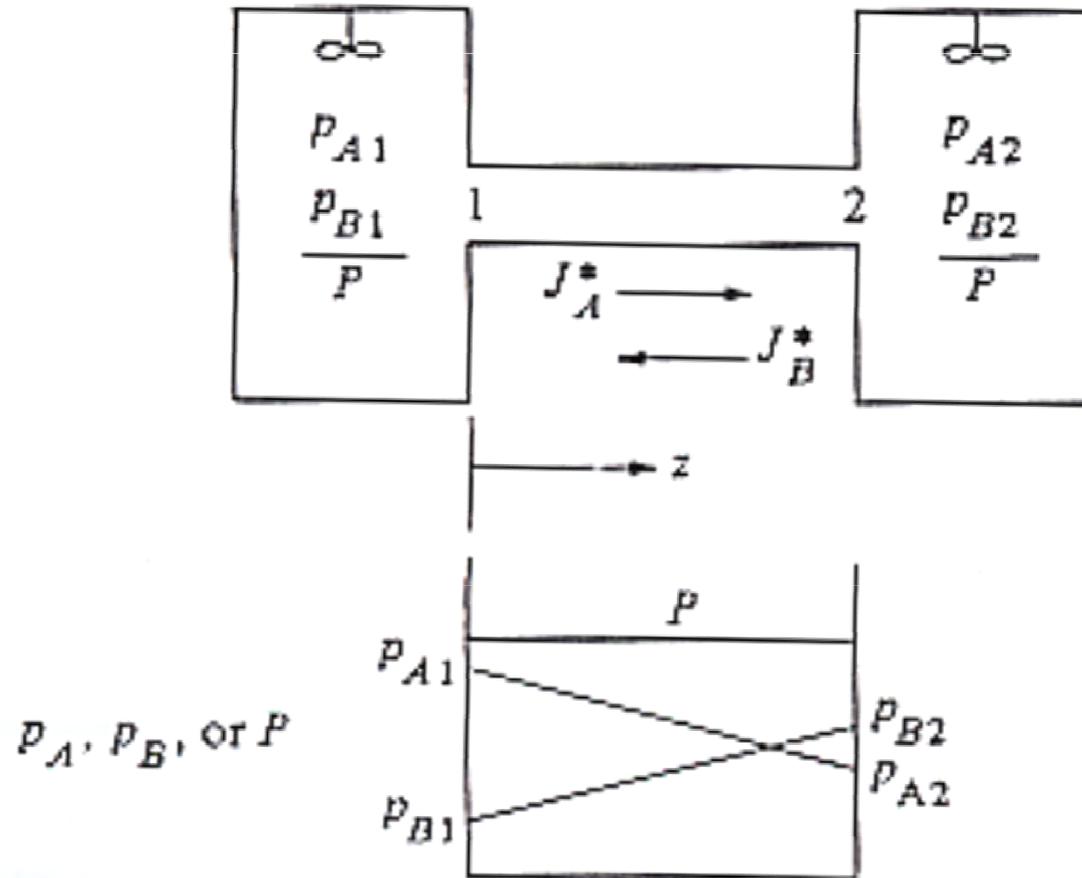


Figura: dos estanques conectados por un tubo

Difusión contracorriente en gases y líquidos

Cuando la temperatura (T) y la presión total (p) es la misma en los dos estanques no hay transferencia de un estanque al otro.

El componente A difunde de 1 a 2 a la misma tasa que difunde el componente B de 2 a 1, cancelándose el efecto de uno y otro.

Entonces las ecuaciones de difusión desarrolladas para soluciones diluidas se pueden aplicar:

Si la concentración de A es $\bar{\omega}_{A1}$ en el estanque 1 y $\bar{\omega}_{A2}$ en el estanque 2, la tasa de difusión del estanque 1 a 2, es:

$$j_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = D_{AB} \cdot \frac{\bar{\omega}_{A1} - \bar{\omega}_{A2}}{L}$$

Difusión contracorriente en gases y líquidos

$$j_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = D_{AB} \cdot \frac{\bar{\omega}_{A1} - \bar{\omega}_{A2}}{L}$$

Para el caso de gases ideales ($PV = nRT$), se tiene que:

$$j_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = \frac{D_{AB} \cdot p}{RTL} \cdot (x_{A1} - x_{A2}) = \frac{D_{AB} (p_{A1} - p_{A2})}{RTL}$$

donde:

- p - presión total
- x_{A1} y x_{A2} - fracciones de A en el estanque 1 y 2
- p_{A1} y p_{A2} - presiones parciales en los estanques 1 y 2

Difusión contracorriente en gases y líquidos

Ejemplo 5:

Una mezcla de gas de He y N₂ se mantienen en un tubo de 15 cm de largo a 25 °C y 1 atm de presión total.

En un extremo del tubo la presión parcial de He es de 20.000 Pa y en el otro extremo es de 5.000 Pa.

Calcular el flujo molar de He cuando el coeficiente de difusión es $0,687 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Difusión contracorriente en gases y líquidos

Ejemplo 5, Solución:

Para resolver el problema se debe asumir que el sistema está en estado estacionario y que las condiciones de borde permanecen fijas.

Ya que la presión total es constante, el flujo de helio en una dirección es contrarrestado por un flujo igual de nitrógeno en la dirección opuesta, y no hay flujo neto de transferencia de masa total.

Para calcular la concentración de helio se asume que la ley de los gases ideales se puede usar. Así

$$\begin{aligned}
 j_{He} &= \frac{D_{He}(p_{He1} - p_{He2})}{RTL} \\
 &= \frac{0,687 \cdot 10^{-4} (20.000 - 5.000) \left(\frac{mol}{m^2 s} \right)}{8,314 \cdot 298 \cdot 0,15} = 0,00277 \left(\frac{mol}{m^2 s} \right)
 \end{aligned}$$

Difusión de masa en estado estacionario 3D

En términos de difusión de masa de la especie A en soluciones diluidas sin reacción química y coeficiente de difusión constante, la difusión en coordenadas rectangulares está dada por:

$$\frac{\partial^2 [A(x, y, z)]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [A(x, y, z)]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [A(x, y, z)]}{\partial z^2} = 0$$

Para resolver esta ecuación se necesitan 6 condiciones de borde debido a que se necesita una condición de borde para resolver cada ecuación diferencial. En este caso se tiene tres diferenciales de segundo orden lo que se traduce en 6 condiciones de borde.

Difusión de masa en estado estacionario 3D

En el sistema de coordenadas cilíndricas las coordenadas la ecuación de difusión está dada por:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial [A]}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 [A]}{\partial \theta^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2} \right) + \frac{n}{D_{AB}} = 0$$

∴ la difusión radial simple en un cilindro sin generación química (n=0) conduce a:

$$J_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) = 2\pi L D_{AB} \cdot \frac{[A]_1 - [A]_2}{\ln(r_2/r_1)}$$

Y en el caso de esferas con un gradiente en la dirección radial, la ecuación es:

$$J_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) = 4\pi D_{AB} \cdot \frac{[A]_1 - [A]_2}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)}$$

Difusión de masa en estados estacionario

Ejemplo 6:

Helio (He) a 20 °C es almacenado en un estanque esférico de sílice el cual tiene un radio interior de 10 cm y un radio exterior de 12 cm.

El coeficiente de difusión del helio en la sílice fundida es de $4 \cdot 10^{-14}$ m²/s y la solubilidad del helio en sílice esta dada por :

$$[He] \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = 0,45 \cdot p_{He} \text{ (bar)}$$

Las presiones interior y el exterior de He son 10 y 0 bar, respectivamente.

¿Cuál es el flujo instantáneo de He a través de las paredes del estanque?

Difusión de masa en estados estacionario

Ejemplo 6, Solución:

Como la solubilidad del He en la sílice es muy baja se puede asumir solución diluida sin movimiento del seno del fluido a través de las paredes del estanque, además el flujo es muy bajo y la presión interior se mantiene cte., \therefore se pueden asumir condiciones en estado estacionario. La concentración de He en la pared en la superficie interior esta dada por:

$$[He] = 0,45 \cdot 10 = 4,5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)$$

La concentración en la superficie externa se puede asumir cero ya que la presión externa de He es cero y el flujo es muy bajo. Como el estanque es esférico, el flujo será:

$$J_{He} = 4\pi 4 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \left[\frac{(4,5 - 0) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{\frac{1}{0,1\text{m}} - \frac{1}{0,12\text{m}}} \right] = 1,36 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

Difusión con un componente convectivo

Consideremos la evaporación de un componente A desde una piscina líquida de A puro y su difusión a través de una película de gas consistente de A y B.

En la interface líquido-gas podemos asumir que la presión de A es igual a la presión de saturación ($p_{A,0}$) a la temperatura de interés. Si la presión de A en el gas en el otro lado de la película ($p_{A,L}$) es menos que la presión de saturación, A difundirá a través de la película desde la interface líquido-gas.

Ya que la densidad molar de agua (55,6 mol/l) es mucho más grande que la de un gas a 25 °C y 1 atm ($\approx 0,04$ mol/l) para el propósito de desarrollar la ecuación de difusión se puede asumir que el nivel del líquido permanece constante aún cuando A se esta evaporando.

Difusión con un componente convectivo

Bajo la condición anterior como A se evapora, habrá un movimiento neto de gas fuera de la película:

Contribución del flujo estanco:

$$J_{BF} = [A]xv$$

Contribución difusión:

$$J_D = -D_{AB}x \frac{d[A]}{dx}$$

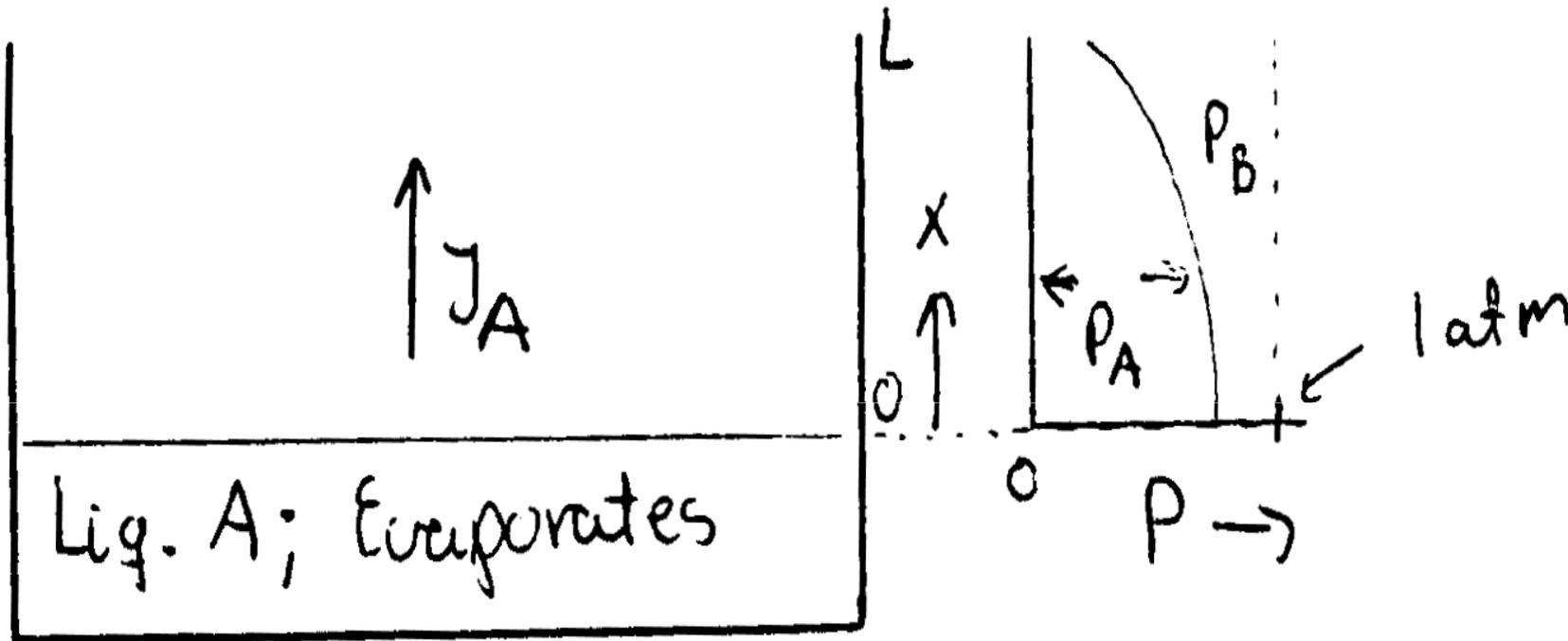
donde:

- | | | |
|-------|---|---|
| v | - | <i>velocidad de la película fuera de la interface</i> |
| $[A]$ | - | <i>concentración de A.</i> |

Difusión con un componente convectivo

El flujo total de A es igual a la suma de estos dos flujos:

$$J_A = J_{BF} + J_D = [A]xv - D_{AB}x \frac{d[A]}{dx}$$



Transferencia de masa por difusión y flujo convectivo.

Difusión con un componente convectivo

En estado estacionario no hay un transporte neto de B :

$$J_B = [B]xv - D_{AB} x \frac{d[B]}{dx} = 0 \Rightarrow D_{AB} \frac{d[B]}{dx} = [B]xv$$

a P^0 y T^0 constante, la concentración de A y B permanece constante .:

$$\frac{d[B]}{dx} = - \frac{d[A]}{dx}$$

Así se obtiene:

$$- D_{AB} x \frac{d[A]}{dx} = [B]xv \Rightarrow v = \frac{J_A}{[A] + [B]}$$

Donde $[A]+[B]$ es la concentración total (mol gas/m³), así:

$$J_A = \frac{[A]xJ_A}{[A] + [B]} - D_{AB} x \frac{d[A]}{dx}$$

Difusión con un componente convectivo

Luego de re acomodar los términos se tiene :

$$J_A \cdot dx = \frac{-D_{AB}}{1 - \left(\frac{[A]}{[A] + [B]} \right)} d[A] = -D_{AB} ([A] + [B]) \cdot \frac{dx_A}{1 - x_A}$$

Los límites de integración son a $x=0$, $x_A=x_{A,0}$ y a $x=L$, $x_A=x_{A,L}$

$$\int_0^L J_A dx = -D_{AB} ([A] + [B]) \int_{x_{A,0}}^{x_{A,L}} \left(\frac{dx_A}{1 - x_A} \right)$$

Después de la integración se tiene:

$$j_A = \frac{D_{AB} ([A] + [B])}{L} \cdot \ln \left(\frac{1 - x_{A,L}}{1 - x_{A,0}} \right)$$

Difusión con un componente convectivo

La última ecuación es válida tanto para líquidos como para gases.

Para un gas ideal ($PV = nRT$) se tiene la siguiente relación:

$$[A] = \frac{P_A}{RT}; [B] = \frac{P_B}{RT}, [A] + [B] = \frac{P}{RT} \quad J_A = \left(\frac{D_{AB} \cdot P}{RTL} \right) \cdot \ln \left(\frac{P - P_{A,L}}{P - P_{A,0}} \right)$$

Esta ecuación a menudo se escribe de la siguiente manera,

$$j_A = \left(\frac{D_{AB} \cdot P}{RTL} \right) \cdot \ln \left(\frac{P_{A,0} - P_{A,L}}{P_{B,\ln}} \right)$$

Donde el logaritmo de la presión parcial de B se define como:

$$P_{B,\ln} = \frac{P_{B,L} - P_{B,0}}{\ln \left(\frac{P_{B,L}}{P_{B,0}} \right)}$$

Difusión con un componente convectivo

La difusión en estado estacionario a través de una película de gas se aplica a la absorción, adsorción y desorción.

Por ejemplo, si se requiere remover SO_2 de un gas antes de enviar este a la atmósfera, es común absorber éste en un líquido. La presión de equilibrio del SO_2 en la interface líquido/gas depende del líquido usado y la temperatura.

En esta situación, el SO_2 difunde unidireccionalmente a través de una delgada película de gas (capa límite) separando el líquido absorbido del seno del gas.

Debido a que el SO_2 es absorbido, hay un flujo neto de gas a través de esta película de gas hacia la interface del líquido como un componente difusivo.

Difusión con un componente convectivo

Ejemplo 7:

Consideremos la evaporación desde un estanque a 20 °C con una presión total de aire de $1,01 \cdot 10^5$ Pa.

Calcular la tasa de evaporación de agua cuando la película de gas a través de la cual el agua tiene que evaporarse es de 4 mm de espesor.

La difusividad del agua en aire es $2,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s, la presión de vapor de agua a 20 °C es 2340 Pa, y la presión parcial de vapor de agua en el aire ambiente es de 1000 Pa.

Ejemplo 7, Solución:

En este caso el agua se evapora en una película de aire (capa límite) a través de la cual hay un gradiente de concentración. Habrá entonces un flujo neto fuera de la interface de agua. El flujo molar de agua está dado por:

$$j_{H_2O} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,01 \cdot 10^5}{0,004 \cdot 8,314 \cdot 293} \cdot \ln \left(\frac{1,01 \cdot 10^5 - 1,000}{1,01 \cdot 10^5 - 2,340} \right) = 3,5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right)$$

Esto corresponde a una tasa de evaporación de 0,063 g/m²s, o el equivalente a las pérdidas de agua de 5,45 kg/m² ó 0,55 cm/día. Si consideramos sólo la difusión, la tasa de vaporación sería:

$$j_{H_2O} = D_{H_2O} \frac{[H_2O]_0 - [H_2O]_L}{L} = 2,5 \cdot 10^{-5} \left(\frac{0,96 - 0,41}{0,004} \right) = 3,43 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right)$$

Ambos resultados son casi coincidentes, lo que indica que en esta situación el flujo es principalmente debido a difusión.

La difusión de un flujo de una especie gaseosa a través de un sólido es proporcional a) la difusividad del gas en el sólido y b) a la solubilidad de la especie gaseosa en el sólido

$$J_A = \frac{D_A x([A]_0 - [A]_L)}{L} = \frac{D_A \cdot S_A \cdot (P_{A,0} - P_{A,L})}{L}$$

$$S_A = \frac{[A]}{P_A} \quad K_p = D_A \cdot S_A$$

donde:

- S_A - solubilidad de A en el sólido ($\text{mol/Pa} \cdot \text{m}^3$)
- $[A]$ - concentración molar de A en el sólido (mol/m^3)
- P_A - presión parcial (Pa)
- K_p - coeficiente de permeabilidad $\text{mol} \cdot \text{s/kg}$.

La ecuación de difusión es \therefore

$$J_A = \frac{K_p \cdot (P_{A,0} - P_{A,L})}{L}$$

Ejemplo 8:

Hidrógeno está difundiendo a través de una membrana de goma vulcanizada de 0,5 mm de espesor. La presión de H_2 en uno de los lados de la goma es de 0,010 atm y cero en el otro lado: el coeficiente de difusión del hidrógeno en la goma es de $1,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y la solubilidad es $2,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol } H_2/\text{Pa} \cdot \text{m}^3$).

Calcular: a) la permeabilidad del H_2 en la goma y b) el flujo de H_2 .

Ejemplo 8, Solución:

$$K_p = D_{H_2} \cdot S_{H_2} = 1,03 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \cdot 2,26 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}_{H_2}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \right) = 2,33 \cdot 10^{-15} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)$$

$$J_{H_2} = \frac{2,33 \cdot 10^{-15} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)}{0,5 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = 4,7 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right)$$